

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ**

Для специальностей: 011000 – Химия, 011600 – Биология;
Для направления: 510500 – Химия

НАЛЬЧИК 2003

УДК 678 (075)
ББК 35.71

Рецензент:

кандидат химических наук, доцент
Кабардино-Балкарской государственной сельскохозяйственной академии
Л.Г. Шаова

Составители: **Афаунова З.И., Шустов Г.Б., Машуков К.И. и др.**
Лабораторный практикум по высокомолекулярным соединениям.
– Нальчик: Каб.-Балк. ун.-т, 2003. – 92 с.

В лабораторном практикуме приведены основные методики синтеза высокомолекулярных соединений, получаемых методами полимеризации, поликонденсации, полиприсоединения и полимераналогичных превращений.

Кратко изложены важнейшие методы исследования структурных и эксплуатационных характеристик полимеров.

Практикум предназначен для студентов, бакалавров и магистров химического факультета, а также студентов биологического факультета. Практикум также может быть рекомендован учителям химии и учащимся колледжей.

Рекомендовано РИСом университета

УДК 678 (075)
ББК 35.71

© Кабардино-Балкарский государственный
университет, 2003

РАЗДЕЛ I ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

1. ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Одним из наиболее распространенных методов синтеза полимеров является цепная полимеризация. По цепному механизму могут полимеризоваться соединения, содержащие в молекуле одну, две и более кратных связей.

В результате полимеризации соединений с С=C-связями, например, непредельных углеводородов, образуются карбоцепные полимеры. Полимеризация соединений со связями углерод – гетероатом (кислород, азот, сера) приводит к образованию гетероцепных полимеров.

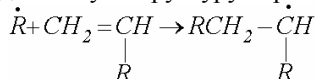
Молекулярная масса полимеров, получающихся при цепной полимеризации, обычно очень велика и может достигать нескольких тысяч и даже миллионов. Полимеризация протекает с разрывом одних связей и образованием других. В зависимости от условий реакции (характера воздействия), природы мономера (полярный, поляризующийся) может происходить гетеролитический и гомолитический разрыв π-связей. В результате гетеролитического разрыва образуются ионы, в результате гомолитического – свободные радикалы.

В соответствии с характером активных центров различают радикальную и ионную полимеризацию.

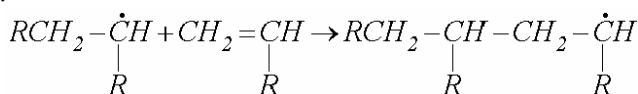
1.1. Радикальная полимеризация

Теоретическая часть

При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал, возникший тем или иным способом: из молекулы мономера под влиянием какого-либо вида энергии или при распаде специально введенного инициатора. Свободный радикал вступает в реакцию с различными мономерами, имеющими ненасыщенные связи, разобщает π-электроны: притягивает один из них, при этом образуется пара (σ-связь), другой, с противоположным спином, остается неспаренным на внешней орбите второго углеродного атома и определяет свободнорадикальную структуру образовавшегося соединения:



Новый радикал взаимодействует с молекулой мономера по тому же механизму:



Эта стадия называется ростом цепи, причем растущая цепь остается свободным радикалом, пока не произойдет ее обрыв в результате взаимодействия двух радикалов (рекомбинационный обрыв), диспропорционирования или реакции передачи цепи, которая протекает обычно при взаимодействии активных центров или растущих макрорадикалов с мономером, примесями, растворителем и т. п.

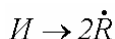
Так как образование свободного радикала протекает эндотермически, молекуле мономера должно быть сообщено значительное количество энергии (тепловой, световой или какой-либо другой). Соответственно, по способу иницирования различают термическую, фотохимическую и радиационную полимеризацию. Иницирование мономера при воздействии свободного радикала, образовавшегося в результате распада инициатора (вещества, дающего при распаде свободные радикалы), называют химическим иницированием, а полимеризацию – иницированной.

В производственных условиях применяются главным образом термический и иницированный вид полимеризации. В качестве инициаторов используются различные органические и неорганические перекиси, гидроперекиси, некоторые азо- и диазосоединения, которые легко распадаются на свободные радикалы при повышении температуры. Количество применяемого при полимеризации инициатора обычно невелико и колеблется в пределах от 0,1 до 1 % от массы мономера.

Для ускорения распада инициатора широко используют добавки активаторов, снижающих энергию распада в результате протекания окислительно-восстановительных реакций. Энергия активации иницирования снижается в последнем случае до 33,6 кДж/моль (8 ккал/моль), что позволяет проводить полимеризацию при невысоких температурах (20-30 °С).

Как и всякий цепной процесс, иницированная полимеризация (в мономере) протекает через три основные стадии:

1) иницирование

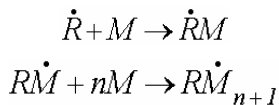


скорость которого v_u определяется уравнением

$$v_u = 2\kappa_u F_u [I],$$

где κ_u – константа скорости распада инициатора; F_u – коэффициент эффективности инициатора, введение которого вызвано тем, что часть радикалов, возникающих при распаде инициатора, рекомбинирует и, следовательно, не участвует в реакции иницирования;

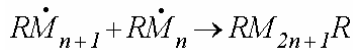
2) рост цепи



скорость которой v_p описывается уравнением

$$v_p = \kappa_p [\dot{R}] [M];$$

3) обрыв цепи реакцией рекомбинации



скорость которой

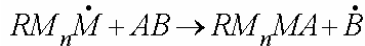
$$v_0 = \kappa_0 [\dot{R}]^2.$$

Общая скорость реакции определяется наиболее медленной стадией – иницированием – и может быть рассчитана исходя из частных уравнений, характеризующих основные стадии полимеризации:

$$v_{\text{общ}} = \kappa [M] [I]^{0.5}.$$

Средняя степень полимеризации равна $\bar{P} = v_p / v_0$, а, следовательно, $\bar{P} = [M] / \sqrt{[I]}$.

Наряду с этими основными реакциями в зависимости от условий и природы мономера, инициатора, наличия растворителя и других добавок может иметь место передача цепи на мономер, полимер, растворитель, инициатор и т. п. В процессе передачи цепи материальная цепь обрывается (ее рост прекращается), а кинетическая продолжает существовать:



поэтому можно написать

$$\bar{P} = v_p / v_{\text{пер}}.$$

В этом случае реакция передачи цепи может быть приравнена к реакции обрыва цепи. От реакционной способности свободного радикала \dot{B} зависит, будет ли продолжаться кинетическая цепь. Если свободный радикал \dot{B} способен при взаимодействии с мономером образовывать активный центр, то он дает начало новой материальной и кинетической цепи. В противном случае \dot{B} может лишь рекомбинироваться ($B + B \rightarrow BB$), и тогда реакция растущей цепи с AB будет актом ингибирования и произойдет обрыв цепи. (Поэтому ингибирование возникающих активных центров применяют для предотвращения спонтанной полимеризации мономеров при хранении.)

Передача цепи на полимер используется в случае прививочной полимеризации и образования привитых сополимеров, что, естественно, вызывает прекращение роста макромолекулы.

Аналогичное влияние на прекращение роста цепи оказывают добавки низкомолекулярных монофункциональных веществ, таких как спирты, изоцианаты, амины и др.

Способы проведения полимеризации

Радикальная полимеризация может быть осуществлена различными способами: в среде мономера (в блоке), в водной среде-эмульсии, суспензии, в газовой и твердой фазах, а также в растворе. Ионную полимеризацию чаще всего проводят в мономере, растворителе или в суспензии в органической среде.

Полимеризация в блоке протекает в условиях, когда реакционной средой служит сам мономер. Блок образуется в случае растворимости полимера в мономере.

Полимеризация в мономере, приводящая к образованию полимера, не растворимого в мономере, протекает практически в дисперсии полимера в мономере. При инициированной полимеризации в мономер вводится инициатор, а также различные добавки (стабилизатор, пластификатор и др.).

Так как процесс роста цепи – экзотермическая реакция, необходим отвод тепла, который по мере повышения вязкости реакционной среды и снижения ее теплопроводности становится все более затруднительным. В результате в образующемся блоке могут возникнуть пузырьки, включения мономера и другие дефекты, что является недостатком этого способа полимеризации в случае периодического процесса.

Вместе с тем местные перегревы приводят к образованию полимера с большой полимолекулярностью (полидисперсностью по молекулярной массе), что значительно влияет на физико-механические свойства. Вследствие более высокой температуры и затруднительного отвода тепла во внутренних слоях блока молекулярная масса ниже, чем во внешних слоях. Соответственно и механические свойства блочного полимера ухудшаются от периферии к центру.

Достоинством блочного метода полимеризации по сравнению с суспензионным и эмульсионным является получение полимера более высокой степени чистоты, а также возможность изготовления блоков с высокими оптическими свойствами.

Полимеризация в блоке может осуществляться в промышленном масштабе как периодическим, так и непрерывным методами. При периодическом методе полимеризации полимер приобретает форму реакционного сосуда, а при непрерывном он принимает форму и размеры отверстия, через которое полимер выпускается из аппарата (ленты, стержни и т.п.).

При полимеризации в среде мономера, не растворяющего полимер, последний выпадает из мономера в виде либо порошка, либо комкообразной массы.

Наиболее распространенный метод получения полимеров в промышленных условиях – полимеризация в водных суспензиях и эмульсиях.

Суспензионная (капельная) гранульная полимеризация протекает в двухфазной системе мономер – вода, однако по механизму процесс является разновидностью блочной полимеризации.

Мономер диспергируется энергичным перемешиванием мешалкой в объеме водной фазы до образования капель диаметром 0,1-1 мм. В водной фазе присутствуют стабилизаторы. Капельки мономера обволакиваются сло-

ем поверхностно-активного вещества-стабилизатора. В качестве стабилизатора применяют слабые эмульгаторы: поливиниловый спирт, крахмал, желатин, метилцеллюлозу, тальк, бентонит, окислы металлов и др.

Дисперсионной средой может быть раствор соли (если мономер растворим в воде), глицерин, гликоли и другие вязкие, обладающие большой плотностью жидкости. Инициаторы, используемые в суспензионной полимеризации, как правило, должны растворяться только в мономере.

Полимеризация от начала до конца протекает в капле, как в миниатюрном блоке. Отвод тепла осуществляется с помощью дисперсионной среды. Кинетика реакции аналогична блочному процессу. Большим достоинством этого метода является отсутствие необходимости осаждать полимер в отличие от эмульсионной полимеризации. Однако образующиеся гранулы необходимо промыть и высушить.

Диэлектрические свойства суспензионного полимера понижены вследствие примеси эмульгатора, который трудно полностью отмыть. Конец реакции суспензионной полимеризации определяют по падению гранул на дно сосуда в связи с увеличением их плотности.

Суспензионные (гранульные) полимеры используют для литья под давлением и экструзии, а также (например, сополимеры стирола с дивинилбензолом) для последующих химических превращений с целью получения ионитов.

Эмульсионная полимеризация также проходит в водной среде, но отличается от суспензионной тем, что в реакционную среду вводят растворимый в воде инициатор, а вместо защитных коллоидов и нерастворимых в воде порошков применяют поверхностно-активные вещества-сильные эмульгаторы (мыла, сульфокислоты и т.п.). Эмульгаторы снижают поверхностное натяжение между фазами и способствуют получению устойчивой эмульсии в процессе полимеризации, образуют солюбилизированные растворы мономера. Большая часть мономеров нерастворима в воде. Растворы мыл в воде имеют мицеллярное строение.

При наличии мицелл часть молекул мономера диффундирует во внутреннюю часть мицелл и эту часть можно считать растворенной. Раствор мыла может растворять мономер в некоторых случаях с образованием 7-9%-ного коллоидного раствора. Концентрация раствора повышается с увеличением концентрации мыла. Поэтому скорость реакции и молекулярная масса образующегося полимера в значительной степени зависят от концентрации мыла в растворе: чем она выше, тем больше скорость реакции.

Полимеризация начинается в мицеллах под воздействием свободных радикалов, образовавшихся в водной среде в результате распада инициатора. По мере увеличения объема образующихся частиц полимера они перестают удерживаться в мицелле и выпадают, унося на поверхности слой эмульгатора. В такую частицу, имеющую свободный макрорадикал, диффундирует мономер из водной фазы, и в ней продолжается радикальная полимеризация наряду с поли-

меризацией в мицелле. Обрыв цепи осуществляется рекомбинацией со свободным радикалом, проникшим в полимерно-мономерную частицу.

Средний коэффициент полимеризации полимера, образующегося при эмульсионной полимеризации, обратно пропорционален скорости образования радикала из инициатора (β). Так как только половина образовавшихся радикалов расходуется на инициирование, а вторая половина – на обрыв цепи, то скорость реакции и средний коэффициент полимеризации равны

$$v = k_p \frac{N}{2} [M]; \quad \bar{P} = \frac{k_p N [M]}{2 \sqrt{[I]}} = \frac{k_p N [M]}{\beta},$$

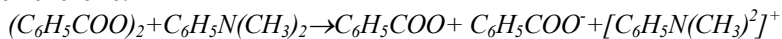
где N – число частиц; β – скорость образования радикалов из инициатора.

При постоянном числе частиц (это наблюдается в пределах 15-60 % конверсии) средний коэффициент полимеризации остается постоянным. Увеличение числа частиц влечет за собой повышение молекулярной массы. Увеличение концентрации мономера в частицах приводит к тому же эффекту. Увеличение скорости реакции приводит к увеличению \bar{P} . Эта закономерность, обусловленная физико-химическими особенностями процесса эмульсионной полимеризации, и составляет ее отличительную особенность по сравнению с блочной полимеризацией. При блочной полимеризации, как известно, наблюдается обратная зависимость.

После достижения 60 % конверсии концентрация мономера в частицах снижается, уменьшается число частиц за счет слипания и, как следствие этих факторов, начинает снижаться молекулярная масса полимера.

Известный способ активации распада инициаторов путем добавки восстановителей широко используется для осуществления эмульсионной полимеризации в промышленном масштабе. Так называемые окислительно-восстановительные системы состоят из инициатора и восстановителя (перекиси водорода или пересульфата калия, соли двухвалентного железа); например: перекись водорода – диметиланилин; гидроперекись изопропилбензола – соль железа и т. д.

В качестве примера можно привести реакции, протекающие в следующей системе:



Высокие скорости образования радикалов при низких температурах определяют большое практическое значение окислительно-восстановительного инициирования, так как позволяют провести процесс полимеризации с меньшими энергетическими затратами.

Таким образом, достоинствами эмульсионного метода являются: высокая скорость, хороший отвод тепла, высокая молекулярная масса и возможность получения полимера в виде тонкого порошка.

Недостаток этого метода заключается в загрязнении полимера коагулянтами и другими примесями, что приводит к ухудшению его диэлектрических свойств.

Полимеризация в растворителе, как показывает название, протекает в среде вещества, растворяющего мономер и полимер. Достоинство этого метода-легкость отвода тепла, выделяющегося при реакции, что приводит к получению полимера со сравнительно высокой однородностью по молекулярной массе. Недостатки этого метода – неудобство работы с легко летучими растворителями, необходимость их рекуперации, а также трудность удаления остатков растворителя из полимера.

Молекулярная масса получающегося полимера в значительной степени зависит от природы растворителя. Активные растворители (CCl_4 , $CHCl_3$ и т.д.), способные участвовать в процессе полимеризации, могут вызывать преждевременный обрыв цепи вследствие реакции передачи цепи, что отрицательно сказывается на молекулярной массе.

Полимеризацию в растворителе обычно применяют в тех случаях, когда необходимо получить лаки, клеи или когда нельзя использовать другой метод полимеризации, например для прядения из растворов некоторых видов полимеров.

Разновидностью этого метода является полимеризация в таком веществе (разбавитель), которое, растворяя мономер, не растворяет полимер. Образующийся полимер в процессе реакции выпадает из раствора и может быть легко отделен от растворителя. Условия теплообмена в этом случае такие же благоприятные, как и при использовании растворителя, а выпадение полимера в осадок облегчает его выделение, что является преимуществом этого метода.

Полимеризация в разбавителе применяется в промышленности для производства полиэтилена высокой плотности, полипропилена и их сополимеров.

Полимеризация стирола

Стирол может полимеризоваться как по свободнорадикальному механизму с образованием полимеров высокой молекулярной массы, пригодных для технических целей, так и по ионному (анионному, катионному и ионно-координационному) механизму. Полимер, получаемый в результате полимеризации по свободнорадикальному механизму, – аморфный, атактического строения; полимер, получаемый в результате ионной полимеризации, – кристаллический, имеет стереорегулярное строение.

Аморфный полистирол может быть получен разными способами: в блоке, в эмульсии, в суспензии и в растворе в присутствии инициаторов или без них.

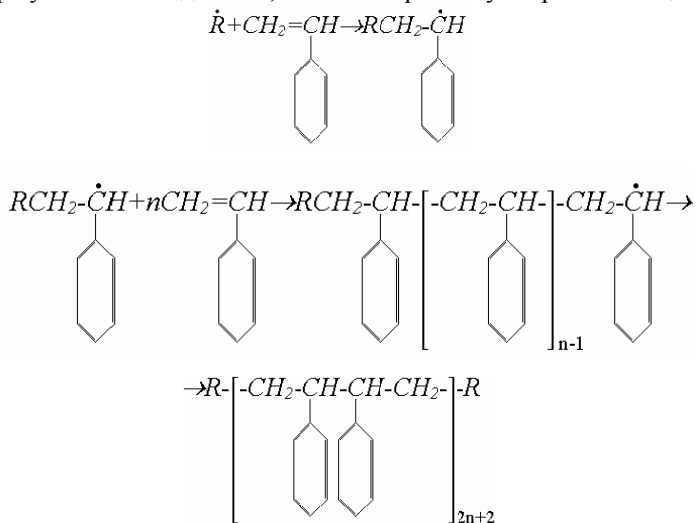
В настоящее время в промышленности производят полистирол, имеющий аморфное строение, путем свободнорадикальной полимеризации.

Из возможных способов полимеризации стирола (в блоке, в эмульсии, в суспензии, в растворе) используют главным образом первые три.

Полимеризация стирола в блоке может быть проведена как в присутствии инициатора, так и без него. Инициаторами полимеризации являются пе-

рекисные соединения, растворимые в мономере, но нерастворимые в воде, например, перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты и др.

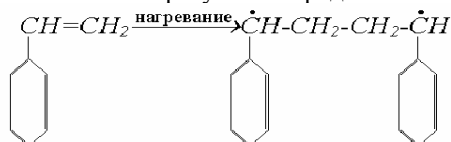
Полимеризация инициируется свободными радикалами, и рост макромолекулы начинается в результате присоединения молекулы мономера к инициирующему радикалу. Обрыв цепи в случае полимеризации стирола осуществляется, как показали результаты исследований, главным образом путем рекомбинации:



Продукты распада инициатора остаются в полимере и загрязняют его. Поэтому полистирол, получаемый в присутствии инициатора, не отличается высокой чистотой, а это сказывается в первую очередь на ухудшении его диэлектрических свойств.

Полимеризация стирола в блоке в присутствии инициатора ускоряется с повышением давления. Повышение давления в процессе полимеризации приводит также к возрастанию молекулярной массы полистирола. Ускорение полимеризации достигается также увеличением количества инициатора, причем уменьшается молекулярная масса полимера.

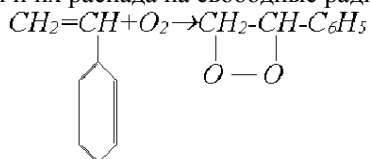
Для изготовления полистирола высокой степени чистоты, обладающего наиболее высокими диэлектрическими показателями, полимеризацию ведут без инициатора, вызывая образование свободных радикалов нагреванием мономера до высокой температуры (термическая полимеризация). При термической полимеризации процесс инициируется тепловой энергией, в результате разрушается π-связь и образуются бирадикалы:



Рост же цепи протекает по монардикальному механизму.

Термическая полимеризация протекает очень медленно и сильно зависит от температуры. В частности, скорость образования свободных радикалов возрастает при повышении температуры, в результате увеличивается скорость полимеризации. При повышении температуры увеличивается также скорость реакции обрыва цепи. В связи с тем, что скорость роста описывается уравнением $v_p = k_p[R\cdot][M]$; а скорость обрыва $v_0 = k_0[R\cdot]^2$, то при повышенных температурах, увеличивающих скорость роста, еще более увеличивается скорость обрыва.

Присутствие кислорода воздуха при повышенных температурах способствует еще более резкому увеличению скорости полимеризации за счет образования перекисей и их распада на свободные радикалы:



Одновременно с этим ускоряются реакции, приводящие к обрыву цепи, в результате молекулярная масса образующихся макромолекул снижается. При значительном повышении температуры (до 300-350 °С) образовавшийся полистирол деполимеризуется до мономера.

При достижении 90%-ной степени превращения мономера в полимер реакция замедляется, а 98-99%-ной – почти совершенно прекращается. Таким образом, даже при длительном нагревании невозможно получить блочный полимер, совершенно не содержащий мономера, а это сказывается на качестве полистирола: изготовленные из него изделия при эксплуатации с течением времени растрескиваются.

Полистирол с минимальным содержанием мономера можно получить при непрерывном методе производства, применяя ступенчатое повышение температуры полимеризации, начиная с 100-110 °С и кончая 220-230 °С. На последних стадиях при повышенных температурах за счет увеличения скорости реакции и снижения вязкости расплава удается достичь максимальной (99,5%-ной) степени превращения мономера в полимер; в результате содержание мономера в полистироле снижается до 0,5 %. Поддержание высокой температуры на конечной стадии полимеризации необходимо также для того, чтобы облегчить вытекание расплава полимера из аппарата.

В промышленности блочный полистирол изготовляют в настоящее время термической полимеризацией непрерывным методом.

Термическая полимеризация стирола в мономере проводится с учетом всех указанных особенностей образования полистирола.

Исходное сырье для получения полистирола

Чистый стирол $C_6H_5CH=CH_2$ представляет собой бесцветную прозрачную жидкость; т. кип. $145,2\text{ }^\circ\text{C}$ (при 760 мм рт. ст.), $d_4^{25} = 0,9012$; показатель преломления $n_D^{25} = 1,5439$; молекулярный вес 104,14.

Техника безопасности при работе со стиролом и полистиролом

Стирол – горючий углеводород, поэтому при работе с ним и при хранении его должны соблюдаться такие же меры предосторожности, как при работе с другими легковоспламеняющимися жидкостями (бензолом, толуолом и др.). Взрывоопасные концентрации стирола в смеси: с воздухом при атмосферном давлении и температуре $29,3\text{--}65,3\text{ }^\circ\text{C}$ находятся в пределах от 1,1 до 6,1 объемн. %. При работе со стиролом следует избегать открытого огня, трения и статического электричества.

Пары стирола умеренно токсичны при вдыхании. Сладковатый запах мономера и неприятный резкий запах, обусловленный присутствием альдегидов, легко распознаются задолго до достижения токсичных концентраций паров мономера. Раздражение слизистых оболочек глаз и носа также ощущается до достижения опасных концентраций, уже при 6,0–6,3 мг/л.

Опасны концентрации паров стирола в воздухе 10–12 мг/л, действующие в течение 8 ч, или концентрация 46 мг/л в течение 30–60 мин. Такие концентрации вызывали смерть у животных вследствие действия на центральную нервную систему или пневмонии, вызванной раздражением легких.

Концентрация паров стирола 2 мг/л является максимально допустимой при действии на человека в течение 8 ч.

Соприкосновения кожи с жидким стиролом следует избегать, так как повторное или продолжительное действие его вызывает раздражение. Прием стирола внутрь организма опасен. Если он случайно попадает через рот, то необходимо немедленно принять рвотное, которое не должно содержать спирта, и вызвать врача.

При хранении стирола следует принять меры, предотвращающие самопроизвольную полимеризацию, для чего в мономер добавляют какой-либо ингибитор. Образование полимера во время хранения нежелательно не только потому, что это может отрицательно сказаться на последующей работе, но и вследствие выделения тепла во время этого процесса, которое становится опасным, особенно в закрытом резервуаре, где повышение давления паров мономера может создать опасность взрыва.

Применяемый для полимеризации инициатор – перекись бензоила – взрывоопасное вещество, взрывающееся в сухом виде при ударах, трении, нагревании и т. п. Поэтому при работе с ней нужно соблюдать осторожность.

Перекись бензоила должна храниться в закрытых стеклянных или жестяных банках во влажном состоянии (залита водой или спиртом). В сухом виде перекись бензоила выдается работающему в небольшом количестве, необходимом только для выполнения текущей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.1.1. Получение полистирола термической полимеризацией стирола в блоке

Реактивы: стирол (свежеперегнаный) – 10 мл.

Оборудование: толстостенная ампула из прочного стекла на 50 мл; пипетка; термошкаф; прибор для определения термомеханической кривой; прибор для определения температуры размягчения.

В толстостенную ампулу на 50 мл вводят с помощью градуированной пипетки 10 мл стирола. Ампулу запаивают на паяльной горелке, помещают в термошкаф, нагретый до 170 °С, и нагревают в течение 3-4 ч. Затем дают ампуле охладиться и осторожно вскрывают ее, нагревая в пламени горелки запаянный конец. Затем на расширенной части делают надрез напильником. Завернув ампулу в ткань, отламывают надрезанный конец, освобождая блок полимера. Получается твердый прозрачный бесцветный полистирол с выходом 98 % от массы стирола.

Определяют зависимость деформации полистирола от температуры (термомеханическую кривую) на приборе Журкова или консистометре Хеплера [7] и индекс расплава.

Работа 1.1.2. Получение полистирола полимеризацией стирола в эмульсии

Реактивы: стирол (свежеперегнаный) – 30 г; вода (дистиллированная) – 100 мл; олеиновая кислота – 1 г, щелочь – 0,5 г; персульфат калия или аммония – 0,3 г.

Оборудование: трехгорлая колба емкостью 0,5 л, снабженная обратным холодильником, мешалкой, герметическим затвором и термометром, капельная воронка; стакан емкостью 100 мл; водяная баня; фарфоровый стакан емкостью 1 л; воронка Бюхнера.

В трехгорлую колбу прибора заливают дистиллированную воду, нагретую до 50 °С, и при работающей мешалке прибавляют олеиновую кислоту и щелочь.

После 5-10 мин перемешивания, не выключая мешалки, через капельную воронку вносят стирол, а затем персульфат калия (или аммония), предварительно растворенный в 5 мл дистиллированной воды. Смесь нагревают на водяной бане 6-8 ч при 80-85 °С.

По окончании полимеризации в колбу с латексом прибавляют 25-30 мл концентрированной муравьиной или соляной кислоты для разрушения эмульсии и коагуляции полимера. Эмульсию разрушают в течение 30-40 мин при перемешивании, после чего смесь оставляют на 3-4 ч.

В случае плохой коагуляции содержимое колбы переносят в литровый стакан, разбавляют 200-300 мл воды, добавляют 20 мл кислоты или метанола и кипятят 30-40 мин, после чего оставляют стоять на 2-3 ч для осаждения полимера.

После осаждения порошка полимера его отделяют от жидкой фазы, промывают на воронке Бюхнера несколько раз 10-15%-ным раствором щелочи, а затем 4-5 раз дистиллированной водой, нагретой до 50-60 °С, и сушат постоянно в сушильном шкафу или вакуум-сушилке при 60-65 °С

Чтобы приготовить эмульсионный полистирол (порошкообразный) для переработки в изделия методом литья под давлением, его предварительно подвергают вальцеванию при 70-80 °С с последующим охлаждением и дроблением продукта или обработке на шнек-машинах. В результате вальцевания и шнекования снижается молекулярная масса полимера вследствие термомеханической деструкции. Это влечет за собой снижение температуры перехода полимера в текучее состояние, снижение вязкости расплава, а, следовательно, улучшение его литевых свойств. Кроме того, оба вида специальной подготовки дают возможность получить полистирол в гранулированном виде.

Работа 1.1.3. Получение полистирола полимеризацией с персульфатом аммония

Реактивы: стирол (свежеперегнанный) – 30 г; вода дистиллированная – 100 мл; персульфат аммония – 0,5 г.

Оборудование: прибор (см. рис. 1); стакан емкостью 1 л в качестве водяной бани; фарфоровый стакан.

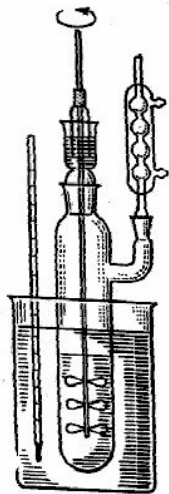


Рис. 1. Прибор для получения полимеров в гранулах

Персульфат аммония растворяют в воде и загружают в трехгорлую колбу емкостью 0,3 л. Затем вносят стирол, включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают колбу на водяной бане до 80 °С. Через некоторое время после начала нагревания смесь в колбе приобретает молочно-

белый цвет. При 80 °С реакцию проводят 6-7 ч, после чего содержимое колбы выливают в стакан, добавляя 10 мл концентрированной соляной кислоты и при нагревании и перемешивании проводят коагуляцию полимера. Полученный полистирол отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат до постоянной массы в термошкафу или вакуум-сушилке при 60-65 °С.

Рассчитывают выход полимера в процентах по отношению к взятому стиролу. Определяют индекс расплава полимера и перерабатывают литьем под давлением. Образцы испытывают на ударную вязкость.

Работа 1.1.4. Получение полистирола полимеризацией стирола в суспензии

Реактивы: стирол (свежеперегнанный) – 10 г; перекись бензоила – 0,2 г; поливиниловый спирт – 0,34 г; вода (дистиллированная) – 60 мл.

Оборудование: пробирка диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющая боковой отвод и снабженная герметическим затвором, механической мешалкой и обратным холодильником (рис. 1); химический стакан емкостью 1 л; воронка Бюхнера; вакуум-сушильный шкаф.

В пробирке прибора для гранульной полимеризации (рис. 1) растворяют в дистиллированной воде при нагревании до 60 °С поливиниловый спирт. Затем отдельно в стироле растворяют перекись бензоила.

После растворения перекиси бензоила стирол с инициатором заливают в пробирку, в охлажденный до комнатной температуры водный раствор поливинилового спирта, включают мешалку, пускают воду в холодильник и пробирку нагревают на водяной бане* до 80 °С. Скорость мешалки регулируют с таким расчетом, чтобы стирол разбивался на отдельные шарики (гранулы) небольшой величины, не соединяясь в общую массу. Установленную постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская перерыва в работе и остановки мешалки во избежание слипания шариков и образования бесформенного комка полимера.

Температуру в бане рекомендуют поддерживать точно 80 °С, не допуская перегрева. Процесс полимеризации обычно заканчивается через 3-4 ч. Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полистирола на дно пробирки вследствие увеличения их плотности. Если при остановке мешалки гранулы не опускаются, то реакцию продолжают.

Готовый продукт извлекают из реакционного сосуда, отфильтровывают, промывают теплой водой, высушивают и взвешивают. Определяют выход полимера в процентах по отношению к взятому для полимеризации стиролу.

Примечание. Для получения окрашенного продукта краситель (судановый красный, судановый оранжевый и др.) предварительно растворяют в мономере и затем ведут полимеризацию по описанной методике.

* В качестве водяной бани применяют химический стакан, через прозрачные стенки которого удобно наблюдать за образованием гранул в процессе полимеризации.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте элементарные стадии радикальной полимеризации.
2. Назовите основные способы иницирования радикальной полимеризации и наиболее распространенные инициаторы, приведите схемы их распада.
3. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость радикальной полимеризации.
4. Укажите, в каких случаях зависимость скорости радикальной полимеризации от концентрации инициатора имеет первый, половинный и нулевой порядок.
5. Назовите основные энергетические характеристики радикальной полимеризации и оцените их вклад в энергетический баланс реакции полимеризации.
6. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.
7. Какова роль в радикальной полимеризации ингибиторов, замедлителей и регуляторов?
8. Как влияют на молекулярно-массовое распределение степень завершенности реакции и передача цепи на регулятор роста, растворитель и полимер?
9. Как связаны между собой степень полимеризации, константа передачи цепи, концентрации мономера и агента передачи цепи?
10. Расскажите об особенностях радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения. Что такое гель-эффект?
11. Каковы достоинства и недостатки основных способов проведения полимеризации?

Литература

1. Шур А. А. Высокомолекулярные соединения, 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 82-144.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1974. – С. 151-255.
3. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. – С. 107-120.
4. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976. – С. 64-80.
5. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – С. 19-34.
6. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Часть 1. – М.: Высшая школа, 1977. – С. 48-70.
7. Аввакумова Н.И., Бударина А.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 10-30.
8. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. чл.-корр. АНССР Кабанова В.А. – Москва: Химия, 1985. – С. 7-15.

1.2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, которые в отличие от инициаторов не расходуются в процессе полимеризации и входят лишь в непрочные соединения, регенерируя в конце реакции.

В отличие от радикальной полимеризации, протекающей путем передачи по цепи неспаренного электрона, ионная полимеризация идет с образованием при гетеролитическом разрыве связи положительного или отрицательного заряда и сопровождается передачей его по цепи. В зависимости от характера катализатора и в соответствии с зарядом образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионную полимеризацию вызывают катализаторы Фриделя-Крафтса (апротонные кислоты $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$ и др.) и кислоты (серная, соляная и др.). Сокатализаторами являются вода и другие соединения, дающие протон. Катионы, иницирующие полимеризацию, образуются в результате диссоциации комплексов – из апротонной кислоты и сокатализатора. Таким образом, собственно катализатором является комплекс, а не апротонная кислота.

Анионную полимеризацию вызывают катализаторы другого типа: щелочные металлы, металлорганические соединения, окислы поливалентных металлов.

Сущность действия катализаторов заключается в снижении энергии активации процесса полимеризации.

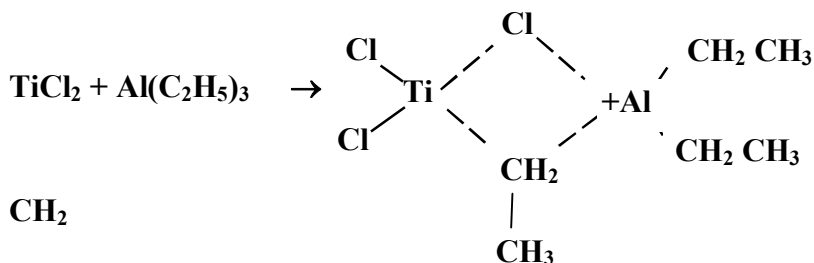
Характерная особенность ионной полимеризации – очень высокая скорость реакции в связи с низкой энергией ее активации. В некоторых случаях процесс ионной полимеризации протекает при низкой температуре (от -50 до -130 °С).

В зависимости от природы растворителя, в частности его электронодонорной или электроноакцепторной способности, ионная полимеризация может протекать с участием свободных ионов или ионных пар, т. е. по чисто ионному или ионно-координационному механизму. В первом случае растворитель, сольватируя противоион, например, положительный в анионном процессе, освобождает карбанион, реагирующий свободно с молекулой мономера, поляризуя ее таким образом, что образуется одна ковалентная связь и регенерируется отрицательный заряд на конце растущей цепи.

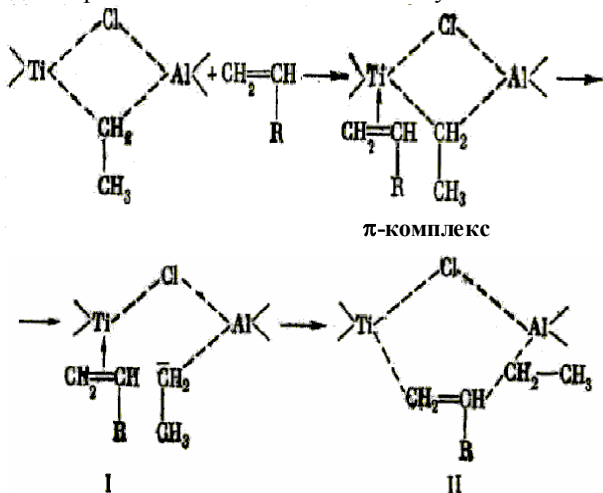
Подбор растворителей для осуществления ионной полимеризации основан не только на учете их нуклеофильных и электрофильных свойств, но и на диэлектрической проницаемости, сольватирующей способности. Природа растворителя в значительной степени определяет тонкий механизм реакции, порядок реакции, а также строение макромолекулы. В некоторых случаях растворитель может быть сокатализатором. Особое значение приобретает природа растворителя в процессе ионно-координационной полимеризации в присутствии катализаторов Циглера-Натта, применяющихся для синтеза стереорегулярных полимеров; изотактического полипропилена, изотактического полистирола и др. Синтез стереорегулярных полимеров успешно осуществляется в присутствии таких катализаторов, как смеси металлорганических соединений (триалкилалюминия) с хлоридами металлов переменной валент-

ности ($TiCl_3$ и $TiCl_4$), т. е. элементов с незаполненной промежуточной электронной оболочкой. Реакция протекает по анионно-координационному механизму. Применение катализаторов дало возможность получить полиолефины и полидиены с ценными технологическими свойствами. В настоящее время описано много каталитических систем, определяющих ионно-координационный механизм полимеризации, однако в промышленности используют главным образом хлориды титана и алкилы алюминия.

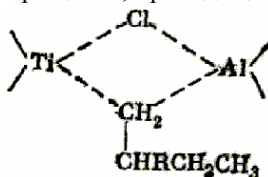
Полимеризация олефинов в присутствии катализаторов Циглера-Натта $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ протекает по следующей схеме: переход $TiCl_4$ в $TiCl_3$ и $TiCl_2$ облегчает хемосорбцию органических соединений сильно электроположительных металлов, таких как Al , Mg , Be , обладающих малыми ионными радиусами. Хемосорбция приводит к образованию электроннедостаточных комплексов титана и другого металла:



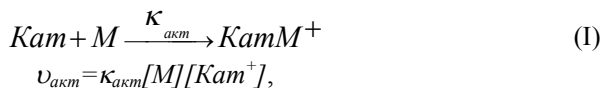
Молекула мономера образует с таким комплексом π -комплекс, образование которого приводит к диссоциации связи $Ti \cdots CH_2CH_3$ (I). После чего происходит образование нового комплекса с участием мономера (II):



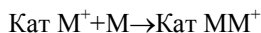
Образовавшийся комплекс стабилизируется, переходит в форму, способную к образованию π -комплекса с новой молекулой мономера и повторению описанного цикла превращений, приводящих к росту цепи:



Кинетика катионной и анионной полимеризации очень сходна. Скорость образования активного центра с положительным зарядом иона карбония определяется следующими уравнениями:



где $[Kam^+]$ – концентрация ионов карбония или протонов по схеме I. Скорость роста цепи

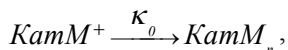


описывается уравнением

$$v_p = \kappa_p[M][Kam^+],$$

где $[Kam^+]$ – концентрация растущих ионов карбония.

Для ионных процессов характерен мономолекулярный обрыв



скорость которого описывается уравнением $v_0 = \kappa_0[Kam M^+]$. Средний коэффициент полимеризации образующегося полимера

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_0} = \frac{v_p}{v_{акт}}$$

или после преобразования

$$\bar{P} = \kappa' [M],$$

где $\kappa' = \kappa_p / \kappa_0$, а суммарная скорость полимеризации

$$v = \kappa [Kam^+][M]^2.$$

Совершенно аналогичные зависимости имеют место при анионной полимеризации

$$\bar{P} = \kappa' [M]; \quad v = \kappa [A^-][M]^2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.2.1. Полимеризация стирола в массе в присутствии трифторуксусной кислоты

Реактивы: стирол – 20 мл, трифторуксусная кислота – по заданию, бензол – 15-30 мл, этиловый спирт – 100 мл.

Оборудование: прибор для проведения эмульсионной полимеризации, колбы плоскодонные емкостью 100 мл, воронки, чашки Петри.

В колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещают стирол или трифторуксусную кислоту (при 100%-ной концентрации по отношению к стиролу) и термостатируют при заданной температуре в течение 20 мин. Из капельной воронки или шприца быстро вводят рассчитанное количество кислоты (или стирола) при перемешивании реакционной массы. Воронку заменяют на обратный холодильник и приводят полимеризацию в соответствии с заданием.

Для очистки полимера, полученного за 1 ч., его растворяют в 15-20 мл бензола и осаждают в 100-120 мл. спирта. Осажденный полимер промывают спиртом на воронке с предварительно взвешенным фильтром и сушат в вакуум-шкафу при 30 °С до постоянной массы. Определяют выход и приведенную вязкость полимера.

Работа 1.2.2. Полимеризация стирола в растворе в присутствии трихлоруксусной кислоты

Реактивы: стирол – 15-20 г, трихлоруксусная кислота, дихлорэтан, нитробензол, этиловый спирт – 150-200 мл.

Оборудование: прибор для проведения эмульсионной полимеризации, колбы плоскодонные, воронки, чашки Петри.

Стирол в виде 50%-ного раствора в заданном растворителе заливают в трехгорлую колбу с мешалкой, термостатируют при заданной температуре в течение 20 мин. и при перемешивании быстро вводят из капельной воронки раствор кислоты в заданном растворителе. После добавления кислоты количество растворителя должно соответствовать заданному по рецептуре. Через 1 час полимер осаждают этиловым спиртом, промывают на предварительно взвешенном фильтре этиловым спиртом и сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу при 20-30 °С.

Таблица 1

Рецептуры для получения полистирола в присутствии
трихлоруксусной кислоты (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры				
	1	2	3	4	5
Стирол	100	100	100	100	100
Трихлоруксусная кислота	50	70	100	50	50
Дихлорэтан	80	100	100	40	40
Нитробензол				40	80

**Работа 1.2.3. Полимеризация стирола в растворе
в присутствии четыреххлористого олова**

Реактивы: стирол – 15-20 мл, четыреххлористое олово, четыреххлористый углерод, нитробензол, этиловый спирт – 150-200 мл.

Оборудование: прибор для проведения эмульсионной полимеризации, капельная воронка емкостью 50 мл, воронки, чашки Петри, стакан емкостью 200 мл.

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают стирол и четыреххлористый углерод. Общее количество растворителя, определенное заданием, включает растворитель, израсходованный на приготовление катализатора. Раствор термостатируют при указанной температуре в течение 20 мин. и быстро шприцем подают заданное количество катализатора, растворенного в четыреххлористом углероде. Полученный полимер осаждают этиловым спиртом, промывают спиртом на фильтре и сушат до постоянной массы при температуре не выше 30° С под вакуумом.

Примечание. Для приготовления раствора катализатора колбу, содержащую 25 мл. CCl_4 , точно взвешивают и шприцем вносят 0,4-0,5 мл. $SnCl_4$. После взвешивания рассчитывают точную навеску и разбавляют раствор до получения концентрации 2%. Раствор катализатора с такой концентрацией используют для реакции. Навеску для опыта следует брать шприцем, избегая попадания влаги в сосуд.

Таблица 2

**Рецептуры для получения полистирола
в присутствии четыреххлористого олова**

Компоненты	Номер рецептуры					
	1	2	3	4	5	6
Стирол	100	100	100	100	100	100
Четыреххлористое олово	1	2	5	2	2	2
Четыреххлористый углерод	100	100	100	50	30	10
Нитробензол				50	70	90

Контрольные вопросы

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

Литература

1. Стрелихеев А.А., Деривицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений, 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – С. 80-98.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1974. – С. 276-332.
3. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1977. – С. 276-483.
4. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972.
5. Григорьев Л.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Часть I. – М.: Высшая школа, 1977. – С. 12-15.
6. Аввакумова Н.И., Бударина и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 33-50.
7. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – С. 18-28, 44-46.

2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

2.1. Феноло- и амидо-формальдегидные олигомеры и полимеры

Химизм реакции фенола с альдегидами

Фенолы реагируют с альдегидами в кислой или щелочной среде, при этом образуются смолообразные олигомеры и вода. Линейные олигомеры, в зависимости от строения исходных веществ и их соотношения, при воздействии тепла или отвердителей способны к дальнейшему превращению в полимеры пространственного строения.

Наиболее изучена и имеет большое практическое значение реакция фенолов с формальдегидом. В качестве промежуточных продуктов этой реакции образуются *o*- и *n*-оксибензиловые спирты, а также 4,4'-, 2,2'- и 2,4'-диоксидифенилметаны. В присутствии щелочи оксибензиловые спирты реагируют между собой и с фенолом с малой скоростью. Кислоты резко ускоряют эту реакцию и применяются в качестве катализаторов в тех случаях, когда нет опасности преждевременного отверждения полимера, которое может произойти при конденсации в избытке формальдегида.

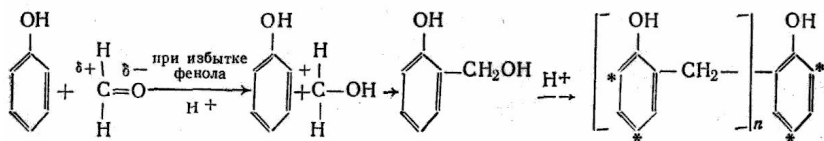
Исключительно большое влияние на свойства образующихся полимеров оказывает соотношение исходных веществ. Если количество формальдегида не превышает эквимолекулярного по отношению к фенолу, то образуются линейные термопластичные смолообразные олигомеры, называемые *новолаками*. Если же формальдегид взят хотя бы в небольшом избытке, образуются продукты поликонденсации, называемые *резолами*.

Резолы также плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков они способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние за счет образования пространственной структуры при участии реакционноспособных атомов водорода фенола и избытка метилольных групп (см. схему реакции). Этот процесс ступенчатый и протекает через стадию образования промежуточного продукта, так называемого *резитола*, который не плавится и не растворяется, но может набухать в растворителях, слегка размягчаться при нагревании, так как имеет еще сравнительно небольшое число связей между молекулами. На стадии отверждения происходит образование неплавкого, нерастворимого и ненабухающего продукта поликонденсации, называемого *резитом*.

Реакция фенолов с другими альдегидами, например ацетальдегидом, масляным и бензойным альдегидами, в кислой среде приводит к образованию лишь линейных продуктов конденсации. Избыток альдегида не вызывает образования резитов. Исключением является фурфурол, который образует с фенолом резиты вследствие вторичной реакции полимеризации по двойным связям.

Реакции фенола с формальдегидом могут быть представлены следующими схемами.

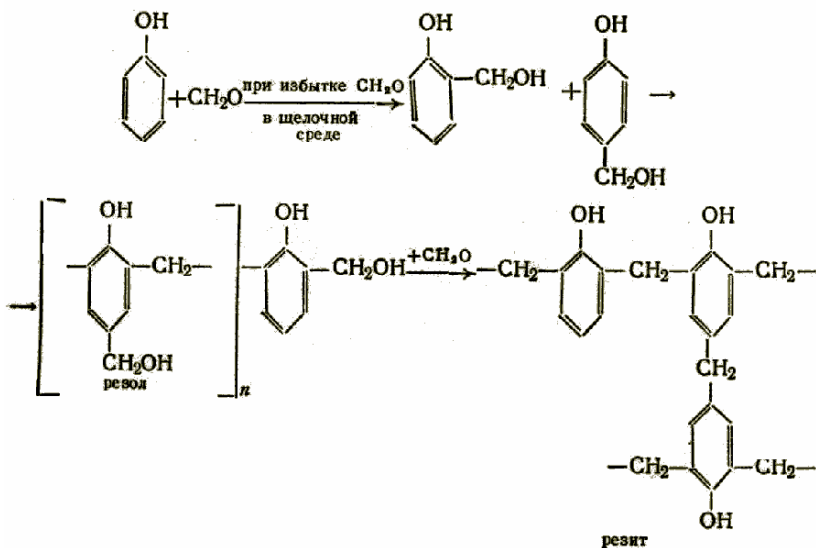
- 1) Образование новолака в кислой среде



Здесь $n=4\div 8$; звездочками показаны возможные места присоединения метиленовых групп.

Последняя формула лишь условно отражает строение новолаков, так как в процессе конденсации изомеры диоксидифенилметана реагируют с формальдегидом и фенолом, образуя сложную смесь изомеров и полимергомологов.

2) Образование резола и резита. Поликонденсация в щелочной среде протекает через образование изомерных метилолфенолов по следующей общей схеме:



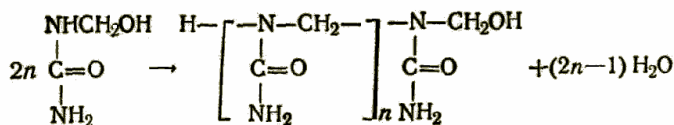
В качестве катализаторов щелочной конденсации фенола с формальдегидом можно применять: аммиак, гидроокиси Na, Ba, Cd, Zn и др., а также карбонаты этих металлов.

При нагревании феноло-формальдегидных полимеров до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ они разлагаются с выделением исходных веществ, что может служить для аналитического определения природы полимера. Для феноло-формальдегидных полимеров известна также гидролитическая реакция связи C-C под влиянием фенола – фенолиз. При этом отвержденные смолообразные феноло-формальдегидные полимеры переходят в растворимое и термопластичное состояние после нагревания в избытке фенола.

Химизм реакции карбамида с формальдегидом

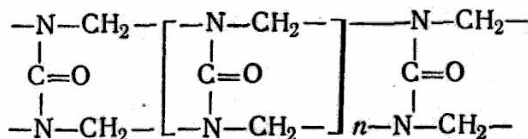
Протекание этой реакции зависит от pH среды и соотношения реагентов. В нейтральной или слабощелочной среде при pH 7-8 на первой стадии образуются кристаллические моно- и диметилполкарбамида.

При взаимодействии молекул монометилполкарбамида между собой получают полиметилполкарбамида:

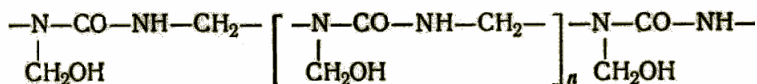


Это растворимые продукты разветвленного строения, неспособные самопроизвольно переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

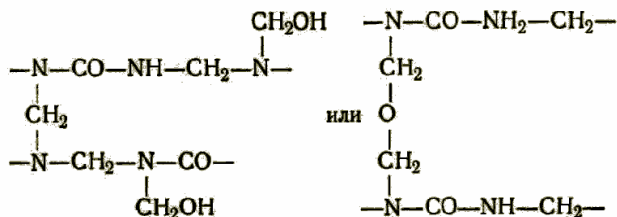
Диметилполные производные карбамида, вступая во взаимодействие между собой, образуют растворимый полиметилполкарбамид циклолинейного строения:



При нагревании карбамида с формальдегидом в нейтральной или слабощелочной среде (pH 5-7) образуются смолообразные гидрофильные продукты, после обезвоживания переходящие в неплавкое стеклообразное состояние. Первоначальные продукты конденсации, возможно, имеют линейное строение:

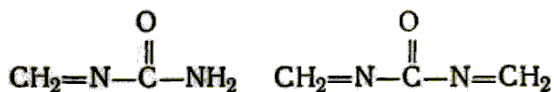


Полимеры пространственной структуры образуются в результате взаимодействия метилольных групп с атомами водорода иминогрупп $-\text{NH}-$ с возникновением метиленовых мостиков или путем образования эфирных связей между метилольными группами соседних макромолекул:



В процессе отверждения выделяются вода и формальдегид.

В сильноокислой среде (при $\text{pH} \leq 3$) карбамид реагирует с формальдегидом с образованием моно- и диметилполкарбамидов:



При полимеризации этих соединений образуются нерастворимые в воде, неплавкие, аморфные полимеры. Поэтому образование метиленкарбамидов нежелательно.

Таким образом, при реакции карбамида с формальдегидом образуется смесь полиметиллол- и полиметиленкарбамидов линейного, циклолинейного и пространственного строения. В зависимости от условий реакции преобладает тот или другой тип соединений.

Неотвержденные карбамидо-формальдегидные смолы растворимы в воде и образуют коллоидные растворы. По мере отверждения образуется студнеобразная масса, переходящая постепенно в твердое стеклообразное тело. Катализаторами отверждения являются органические кислоты-щавелевая и др., минеральные кислоты – соляная, фосфорная или соли – хлористый аммоний, хлористый цинк.

Техника безопасности при работе с фенолами, альдегидами, фенолоальдегидными олигомерам, полимерами и пластмассами на их основе

Фенол – токсичное вещество. При попадании на кожу он разъедает ее и вызывает ожог с последующим образованием язв. При попадании фенола на кожу необходимо сразу же смыть ее сильной струей воды, а затем обработать пострадавший участок 96%-ным этанолом, содержащим 3% хлорного железа, и, наконец, снова водой. В более серьезных случаях поражения фенолом или его параами необходимо немедленно обратиться к врачу.

При работе с фенолом следует пользоваться защитными очками или козырьком из органического стекла и резиновыми перчатками. Взвешивание фенола необходимо производить в вытяжном шкафу, там же собирают прибор для синтеза феноло-альдегидных полимеров.

Крезолы так же токсичны, как фенол, поэтому все сказанное выше распространяется и на работу с крезолом. О вредности ксиленолов специальных указаний нет. По-видимому, в работе с ними необходимо соблюдать общие меры по технике безопасности.

Предельно допустимая концентрация фенола в воздухе в лаборатории составляет 5 мг/м³.

Многоатомные фенолы не токсичны. Общих отравлений ими не наблюдается, лишь изредка они вызывают дерматиты у лиц с повышенной чувствительностью к фенолам.

Токсические свойства феноло-формальдегидных полимеров как новолачного, так и резольного типов определяются в основном наличием в них остаточных количеств исходных веществ, которые иногда достигают 15 %, а также присутствием добавок, способных вызывать отравления (анилин, метанол). Не исключается возможность действия самого полимера, особенно в

виде пыли. Соприкосновение с полимерами в течение длительного времени вызывает дерматиты и экземы.

Пары, выделяющиеся при прессовании материалов на основе фенолоальдегидных полимеров, также вредны. Помещение, в котором стоит пресс, должно хорошо вентилироваться.

Из фенопластов нельзя изготавливать посуду, так как из них выделяется формальдегид.

Вдыхание паров формальдегида вызывает слезы и раздражение дыхательных путей; предельно допустимая концентрация его паров в воздухе 0,001 мг/л, запах формальдегида чувствуется при концентрации уже 0,0001 мг/л.

Техника безопасности при работе с мочевино-формальдегидными олигомерами и пластмассами на их основе

Сами по себе амидо-формальдегидные полимеры и продукты их переработки малотоксичны. Токсические свойства амидо-формальдегидных полимеров определяются наличием в них свободного формальдегида.

Нагревание амидо-формальдегидных полимеров и пресспорошков на их основе до сравнительно невысоких температур (45-60 °С) вызывает усиленное выделение формальдегида. Нагревание выше 200 °С вызывает пиролиз, в процессе которого выделяются аммиак, окись углерода, альдегиды.

Из посуды, изготовленной на основе карбамидо-формальдегидного пресспорошка, выделяется формальдегид. Клеи и лаки также выделяют его в окружающую среду.

Поэтому все работы, связанные с дозировкой формальдегида и его испарением, следует проводить в вытяжном шкафу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 2.1.1. Получение фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде

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

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

В круглодонную колбу емкостью 100 см³, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 9,4 г (0,5 моль) фенола, нагревают

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

колбу до 40-50 °С для расплавления фенола и добавляют 8,5 см³ (0,085 моль) 36%-го формалина. После перемешивания содержимого колбы добавляют 5 см³ (0,0005 моль) 1 н. раствора HCl. Затем смесь в течение 10-15 мин нагревают с обратным холодильником до 80 °С. Через 10-20 мин после начала кипения смесь начинает мутнеть и затем расслаиваться. С момента помутнения ее дополнительно нагревают при слабом кипении еще 30 мин. После этого смесь оставляют на 30 мин, затем сливают верхний слой и отгоняют воду под вакуумом (остаточное давление 13 кПа). При этом температура не должна опускаться ниже 50 °С. По окончании отгонки горячей олигомер выливают на жестяной противень или в фарфоровую чашку и определяют растворимость полученного олигомера в воде, спиртах, ацетоне и щелочах.

Далее проводят отверждение олигомера уротропином и определяют время его отверждения.

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

Работа 2.1.2. Получение фенолоформальдегидных олигомеров резольно-го типа поликонденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде

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

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

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

Работа 2.1.3. Получение карбамидо-формальдегидного продукта конденсации по горячему способу

Реактивы: карбамид – 60 г; формалин 40%-ный – 200 г (мольное соотношение, 1:2,7); аммиак 25%-ный – 5,4 г; метиловый или этиловый спирт – 30 мл.

Оборудование: трехгорлая колба, снабженная обратным холодильником и механической мешалкой; водяная баня; воронка для фильтрования; колба плоскостонная на 250 мл; рН-метр; вакуум-сушилка; фарфоровая чашка на 500 мл; стеклянные или фторопластовые формы любой конфигурации (желательно стандартного бруска).

В трехгорлую колбу прибора емкостью 500 мл вливают формалин и аммиачную воду. Проверяют рН, который должен быть в пределах 7,6-7,8. Если рН < 7,6, добавляют еще некоторое количество аммиачной воды и доводят рН до 7,6-7,8.

Колбу со смесью нагревают 30 мин на кипящей водяной бане с обратным холодильником и работающей мешалкой. Если при этом выпадают хлопья гидроокиси железа (что происходит, если формалин был недостаточно чистый и содержал железо), то раствор в горячем состоянии фильтруют через складчатый фильтр.

К фильтрату прибавляют сначала около половины количества карбамида и нагревают смесь 30 мин на кипящей водяной бане. Затем в колбу приливают 30 мл спирта, вносят вторую часть карбамида, и смесь нагревают 3-4 ч, до тех пор, пока значение рН смеси не станет равно 5,0-4,6.

Продукт конденсации должен иметь вид прозрачного жидкого сиропа. Иногда продукт получается мутным от присутствия более или менее значительного количества нерастворяющегося в воде метиленкарбамида, который может образоваться в процессе реакции, если среда стала слабощелочной. В этом случае раствор следует профильтровать в горячем состоянии через складчатый фильтр или через вату.

Профильтрованный продукт конденсации упаривают до консистенции густого сиропа в вакуум-сушилке при 70-80 °С и давлении 50-70 мм рт. ст. или при нормальном давлении и 105-110 °С в фарфоровой чашке на асбестовой сетке при энергичном перемешивании.

Упаренный продукт заливают в стеклянные пробирки или фторопластовые формы и нагревают в водяной бане или термостате вначале при 40-45 °С в течение 2-5 ч, а затем повышают температуру до 50-55 °С и поддерживают ее на этом уровне до конца отверждения.

Нагревание заканчивают, когда образцы станут совершенно твердыми и будут легко отставать от стенок формы. Получается бесцветный прозрачный стеклообразный продукт.

Для получения окрашенных изделий в продукт конденсации перед упариванием вводят краситель, растворенный в воде. Краситель должен быть стойк к агрессивным средам (формальдегиду и муравьиной кислоте) и нагреванию выше 100 °С.

Работа 2.1.4. Получение продукта конденсации карбамида и формальдегида холодным способом

Реактивы: карбамид – 60 г (1 моль); формальдегид 40%-ный – 130 г (1,75 моля); уротропин – 3-4 г, щавелевая кислота – 0,3 г.

Оборудование: трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и термометром; рН-метр; колба плоскодонная на 100 мл; склянка емкостью 100 мл.

Формалин загружают в трехгорлую колбу прибора и нагревают с обратным холодильником до 30-35 °С, при перемешивании прибавляют уротропин (в виде 20-30%-ного водного раствора) и через 5 мин определяют рН раствора. При достижении рН 7,4-8,2 постепенно вводят в раствор карбамид, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 30-35 °С. По окончании растворения карбамида добавляют щавелевую кислоту в виде 20%-ного водного раствора (рН среды в пределах 7,4-8,0) и продолжают реакцию до содержания в полученном растворе полимера 10-12% свободного формальдегида и рН 5,5-6,0 (при той же температуре 30-35 °С). Реакцию проводят при постоянном перемешивании.

Повышение температуры во время конденсации выше 35 °С может вызвать экзотермическую реакцию и образование твердых нерастворимых продуктов (гель). Последние могут также образоваться при длительном хранении полученного конденсационного раствора даже при комнатной температуре за счет снижения содержания в нем свободного формальдегида (играет роль стабилизатора) и снижения рН до 5,2-5,5 вследствие протекания реакции Канниццаро и образования кислоты.

Контрольные вопросы

1. Сырье для производства новолачных и резольных смол.
2. Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами.
3. Производство новолачных смол.
4. Свойства новолачных смол.
5. Производство резольных смол.
6. Свойства резольных смол.
7. Отвержение новолачных и резольных смол.
8. Типы прессматериалов на основе фенолоальдегидных смол.
9. Другие материалы на основе фенолоформальдегидных смол.
10. Техника безопасности и охрана окружающей среды при производстве и эксплуатации феноло- и амидо-формальдегидных смол.
11. Закономерности конденсации карбамида с формальдегидом.
12. Типы материалов на основе карбамидо-формальдегидных смол.

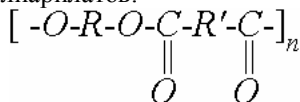
Литература

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – С. 43-81.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1974. – С. 45-150.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – С. 67-80.
4. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
5. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Часть II. – М.: Высшая школа, 1977. – С. 9-32.
6. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 91-96.
7. Афаунова З.И., Оранова Т.И., Шустов Г.А., Беев А.А. Методические указания к лаб. работам по курсу "Химия высокомолекулярных соединений". Часть II. – Нальчик, 1994. – С. 3-12.

2.2. Сложные полиэфиры (полиарилаты)

Полиарилаты – продукты поликонденсации дифенолов с ароматическими дикарбоновыми кислотами, их эфирами или дихлорангидридами.

Общая формула полиарилатов:



Полиарилаты отличаются теплостойкостью, высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, которые практически не изменяются в широком интервале температур. Им присуща хорошая устойчивость к воздействию агрессивных сред (концентрированной азотной, соляной, уксусной и муравьиной кислот, разбавленных щелочей, бензина, масел и большинства органических растворителей), а также ионизирующих излучений.

На основе некоторых типов полиарилатов можно изготавливать изделия литьем под давлением. К сожалению, многие из наиболее ценных полимеров этого типа трудно поддаются переработке вследствие высокой температуры размягчения и высокой вязкости расплава.

Поливом из раствора в органическом растворителе из полиарилатов можно получать прозрачные и бесцветные пленки. Пленочные материалы из полиарилатов сохраняют высокие диэлектрические показатели при нагреве до 250 °С.

Вводя в макромолекулу полиарилатов реакционноспособные группы (гидроксильные) или двойные связи, можно превращать их в ценные термоактивные полимеры.

Одной из важнейших областей применения полиарилатов можно считать электронную и радиотехническую промышленность, где эти полимеры могут быть использованы в виде теплостойких пластмасс и электроизоляционной пленки.

Реакции образования и технология получения полиарилатов

Существует два основных способа получения полиарилатов: перэтерификация и взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с двухатомными фенолами.

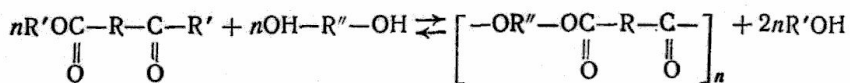
1. Перэтерификация. Перэтерификацию можно проводить двумя путями:

а) взаимодействием диацетатов двухатомных фенолов с дикарбоновыми кислотами по схеме



реакцию проводят в расплаве, в инертной среде, на последней стадии применяют вакуум;

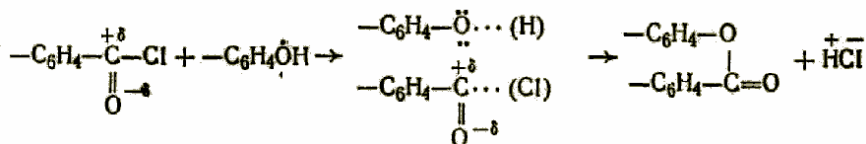
б) взаимодействием диэфиров дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами по схеме



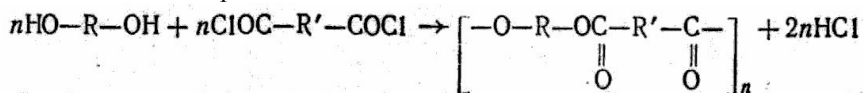
где R – ароматический радикал в кислоте; R' – радикал в эфирной группе, обычно ароматический или алифатический, например CH_3 ; R'' – ароматический радикал в феноле.

Реакцию проводят в расплаве при высокой температуре, в инертной атмосфере; на последней стадии – в вакууме. Обе реакции подчиняются закономерностям равновесной поликонденсации.

2. Взаимодействие хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами. Реакция неравновесной поликонденсации идет по бимолекулярному механизму, причем имеет место нуклеофильная атака карбонильного углерода дикарбоновой кислоты и образование новой связи за счет неспаренных электронов кислорода фенола:



Общая схема реакции:



Этот способ имеет промышленное значение.

Синтез полиарилатов по этой реакции может быть осуществлен несколькими способами.

Первый способ – поликонденсация при высокой температуре в расплаве или в высококипящем растворителе.

Благодаря высокой реакционной способности хлорангидридов реакция при повышенных температурах в расплаве и высококипящем растворителе протекает с большой легкостью. Температура реакции в этих случаях значительно ниже, чем при перэтерификации, а скорость выше.

Поликонденсацию в расплаве обычно применяют в случае образования сравнительно низкоплавких полиарилатов, так как перемешивание высокоплавких и, следовательно, высоковязких расплавов затруднительно.

Поликонденсацию в растворителях используют главным образом в случае образования высоковязких и высокоплавких полиарилатов. Растворитель, вызывая растворение или набухание, облегчает течение процесса. Температура, которую приходится поддерживать в процессе реакции, зависит от реакционной способности исходных веществ. Обычно достаточно 200-240 °С при продолжительности 5-12 ч.

В качестве растворителей используют высококипящие жидкости, инертные по отношению к исходным веществам и хорошо смешивающиеся с низкокипящими растворителями, которые применяют для промывки полимеров. Наиболее целесообразно применять ксилол, хлорбензол, нитробензол, динил, дифениловый эфир, дитолилметан, тетралин, смесь тетрахлорэтилена и пиридина, совол, α -хлорнафталин и др.

Выделение полиарилатов в чистом виде производят промывкой суспензии или осаждением из раствора.

Молекулярный вес и выход образующегося полиарилата зависят от природы растворителя.

Характерной особенностью высокотемпературной поликонденсации хлорангидридов кислот и дифенолов является возможность протекания обменных реакций под влиянием высокой температуры, несмотря на неравновесный характер основной реакции.

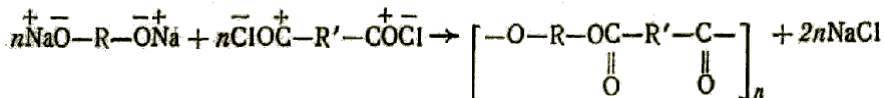
По *второму способу* синтез полиарилатов проходит при низкой температуре – на поверхности раздела фаз или в апротонном растворителе. Реакция на границе раздела фаз протекает на поверхности раздела водно-щелочной фазы, в которой растворен фенолят, и органической, служащей растворителем для дихлорангидрида. Фенолят в растворе образует феноксидный ион, от его реакционной способности зависит течение реакции.

Реакция протекает с высокой скоростью при атмосферном давлении и комнатной температуре и носит неравновесный характер. Обменные реакции, свойственные высокотемпературной неравновесной поликонденсации (см. выше), отсутствуют. От равновесного процесса ее отличает независимость молекулярного веса полимера от соотношения исходных веществ. Однако

примеси монофункциональных веществ, способных участвовать как в реакциях обмена, так и в равновесном процессе, приводит к снижению молекулярного веса продукта.

Выход и молекулярный вес полимеров зависят также от скорости перемешивания, pH среды, природы органического растворителя, концентрации реагирующих веществ, природы и количества эмульгатора, природы катализаторов (четвертичных, аммониевых, фосфониевых оснований и др.). В каждом отдельном случае приходится подбирать соответствующие оптимальные условия, которые определяются химическим строением исходных веществ.

Основная реакция на границе раздела фаз протекает по схеме



Наряду с основной реакцией идет ряд побочных: омыление хлорангидрида и хлорангидридных концевых групп, что приводит к снижению молекулярного веса. Скорость этих конкурирующих реакций зависит от реакционной способности хлорангидридов и определяет молекулярный вес полиэфира.

Метод поликонденсации на границе раздела фаз позволяет получать полиарилаты из неустойчивых к высокой температуре исходных веществ. Молекулярный вес полиарилатов, полученных в условиях "межфазной" поликонденсации, значительно выше, чем при высокотемпературной поликонденсации, и достигает 300 000.

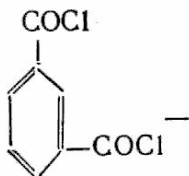
Однако этот метод имеет и существенные недостатки. Из них основным является необходимость применять сравнительно разбавленные растворы (4-5%-ные), что создает определенные технологические трудности в связи с большим объемом фаз и необходимостью регенерации растворителей.

Поликонденсация на поверхности раздела фаз может быть осуществлена в виде как периодического, так и непрерывного процесса.

Низкотемпературная неравновесная поликонденсация осуществляется при низких температурах (ниже комнатной) и протекает при добавлении хлорангидрида или его раствора к суспензии или раствору дифенола, содержащему третичный амин (пиридин, триэтиламин). Третичные амины ускоряют реакцию в соответствии с механизмом как нуклеофильного, так и основного катализа.

Поликонденсацию в растворителе можно проводить в обычном аппарате с мощной мешалкой и барботером для ввода инертного газа; растворитель должен быть обезвожен. Полученный раствор полимера может быть использован для непосредственного осаждения из него полимера в виде волокна или пленки в осадительной ванне. В случае выпадения полимера из раствора в процессе реакции осадок отфильтровывают, промывают и высушивают.

Исходное сырье для получения полиарилатов Дихлорангидрид изофталевой кислоты



бесцветные кристаллы с резким запахом; $T_{пл.} = 42-44^{\circ}\text{C}$; $T_{кип.} = 119-121^{\circ}\text{C}$ при 6 мм рт. ст.

Дихлорангидрид терефталевой кислоты – бесцветные кристаллы с резким запахом, $T_{пл.} = 81-82^{\circ}\text{C}$, $T_{кип.} = 115^{\circ}\text{C}$ при 2 мм рт. ст. и 125°C при 5 мм рт. ст.

Фенолфталеин (4',4 – диоксифталофенон), 4,4' – диоксидифенил – 2,2 – пропан и др. бисфенолы (см. [7]).

Техника безопасности при работе с дихлорангидридами

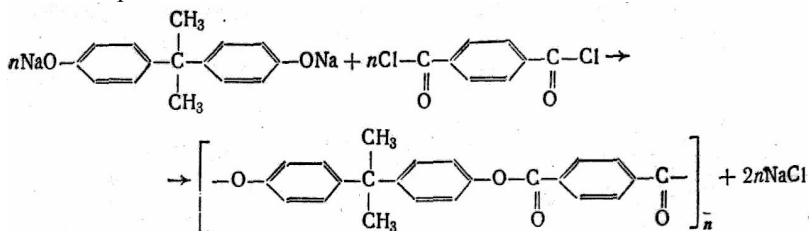
Дихлорангидриды дикарбоновых кислот, взаимодействуя с влагой воздуха, выделяют хлористый водород, который оказывает раздражающее действие на слизистую оболочку глаз, дыхательных путей и пищеварительного тракта.

Все работы, включая взвешивание хлорангидридов, следует производить в вытяжном шкафу. При попадании на кожу или в глаза необходимо тщательно промыть пораженный участок сильной струей воды, а затем 1%-ным раствором питьевой соды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 2.2.1. Получение полиарилата Д-3 из 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и дихлорангидрида терефталевой кислоты на поверхности раздела фаз

Схема реакции:



Реактивы: дихлорангидрид терефталевой кислоты – 1,015 г; 4,4' – диоксидифенил- 2,2 – пропан (дифенилолпропан) – 1,14 г; едкий натр – 0,44 г; *n*-ксилол- 50 мл; дистиллированная вода – 50 мл.

Оборудование: пробирка с боковым тубусом, емкостью 300 мл, снабженная механической мешалкой с герметическим затвором и капельной воронкой (рис. 2.1), воронка Бюхнера с колбой; колбы для реактивов.



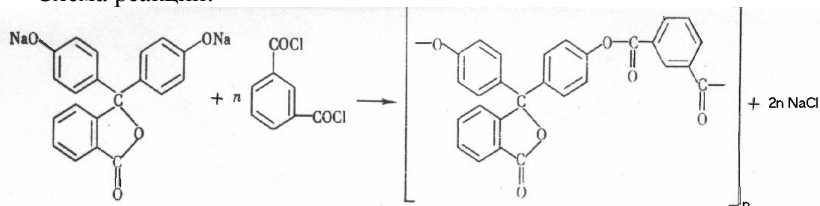
Рис. 2.1. Прибор для поликонденсации на границе раздела фаз с перемешиванием

В пробирку прибора помещают щелочной раствор дифенилолпропана (раствор дифенилолпропана и NaOH в 50 мл дистиллированной воды), включают мешалку и при интенсивном перемешивании приливают к нему из капельной воронки в течение 10 мин раствор 1,015 г дихлорангидрида терефталевой кислоты в 50 мл *n*-ксилола. Через 30 мин, не прекращая перемешивания, образовавшийся полимер осаждают ацетоном. Полученную суспензию переносят на воронку Бюхнера, полимер отфильтровывают, промывают последовательно ацетоном, горячей водой, снова ацетоном и высушивают при 100 °С.

Определяют выход, температуру плавления, растворимость в различных растворителях и, подобрав подходящий растворитель, получают пленку поливом из раствора и определяют ее физико-механические показатели.

Работа 2.2.2. Получение полиарилата Ф-1 из фенолфталеина и дихлорангидрида изофталевой кислоты поликонденсацией на поверхности раздела фаз

Схема реакции:



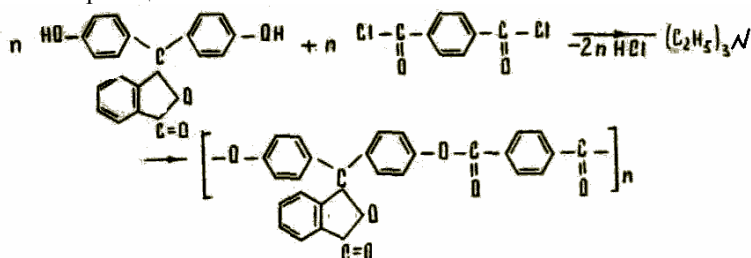
Реактивы: фенолфталеин – 3,18 г; дихлорангидрид изофталевой кислоты – 2,03 г (мольное соотношение 1:1); едкий натр – 0,8 г; 1,2-дихлорэтан – 30 мл; гексан – 300 мл.

Оборудование: прибор для поликонденсации на границе раздела фаз (см. рис. 2.1.); воронка Бюхнера с колбой; колбы для реактивов; прибор для определения температуры плавления в капилляре; термостат.

В пробирку прибора вносят фенолфталеин и растворяют в щелочном растворе, содержащем 0,8 г NaOH в 100 мл воды. Включают мешалку и при энергичном перемешивании из капельной воронки быстро вносят раствор дихлорангидрида изофталевой кислоты в перегнанном 1,2-дихлорэтано. При этом кроваво-красная окраска переходит в светло-розовую. Перемешивание продолжают 5 минут. Для осаждения полимера вводят 300 мл гексана. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают.

Работа 2.2.3. Получение полиарилата из фенолфталеина и дихлорангидрида терефталевой кислоты низкотемпературной поликонденсацией в растворе

Схема реакции:



Реактивы: фенолфталеин, дихлорангидрид терефталевой кислоты, триэтиламин, ацетон, аргон.

Оборудование: прибор для поликонденсации при низкой температуре (рис. 2.2).

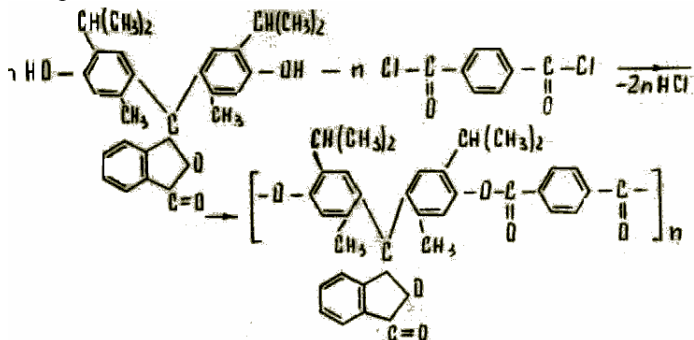
Раствор 1,592 г фенолфталеина в 50 мл ацетона при 40 °С перемешивают, добавляют к нему, 1,4 мл триэтиламина и 1,015 г. дихлорангидрида терефталевой кислоты. Через 60 минут выпавший полимер отфильтровывают, промывают HCl – водой и затем водой до отрицательной пробы Бельштейна на галлоид и затем снова ацетоном.

Полимер сушат при 40-80 °С в течение 10-12 часов в вакууме. Выход полимера 96 % (от теорет.), η_{sp} =0,86 дл/г (в смеси тетрачлорэтана с фенолом 3:1 по весу при 25 °С. Определяют приведенную вязкость и выход.

Методом полива из раствора получают пленку и изучают ее свойства.

Работа 2.2.4. Получение полиарилата из тимолфталейна и дихлорангидрида терефталевой кислоты низкотемпературной поликонденсацией в растворе

Схема реакции:



Реактивы: тимолфталейн, триэтиламин, хлороформ, дихлорангидрид терефталевой кислоты, гексан.

Оборудование: прибор для поликонденсации при низкой температуре (рис. 2.2).

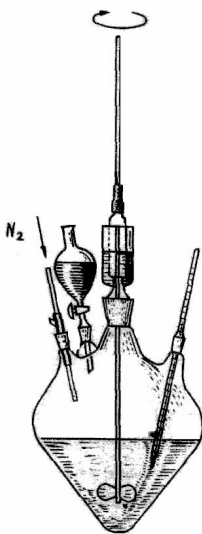


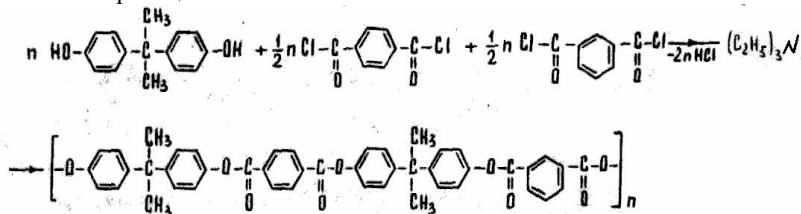
Рис. 2.2. Прибор для поликонденсации при низкой температуре в токе инертного газа

4,305 г тимолфталейна и 2,8 мл триэтиламина растворяют в 50 мл хлороформа в конической колбе (рис. 2.2). Смесь охлаждают при 10 °С и добавляют 2,030 г дихлорангидрида терефталевой кислоты, реакционную смесь перемешивают с помощью магнитной мешалки. Дифенол постепенно растворяется и раствор делается более вязким. Через 90 мин его выливают в гексан. Белый волокнистый продукт промывают раствором NaOH, затем водой и высушивают при 50-60 °С в термостате. Выход равен 95 %. Температура плавления полимера ~ 400 °С.

Если в качестве дифенола взять диан, то реакция продолжается 230 мин. до образования полиэфира с характеристической вязкостью 0,64. Дифенол полностью растворяется в начале реакции, и полимер остается растворенным, хотя выделенный осаждением полимер уже нерастворим в хлороформе. Определяют выход полимера и приведенную вязкость.

Работа 2.2.5. Получение смешанного полиарилата на основе 4,4' – диоксидифенил – 2,2 – пропана (диана) и дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот низкотемпературной поликонденсацией в растворе

Схема реакции:



Реактивы: диан, дихлорангидриды терефталевой и изофталевой кислот, триэтиламин, ацетон.

Оборудование: прибор для поликонденсации (рис. 2.2).

В трехгорлой колбе (емкостью 100 мл) растворяют при перемешивании 0,675 г диана в 29,3 мл ацетона, добавляют 0,82 мл триэтиламина. После растворения диана при перемешивании добавляют 0,60 г. смеси дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот (при соотношении 1:1). Перемешивание ведут 1 час при комнатной температуре. Высадившийся полиарилат отделяют от растворителя на воронке Бюхнера, промывают водой, подкисленной соляной кислотой (рН ~ 1-2) и несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный полиарилат – белый порошок; выход – 97,4 %, приведенная вязкость – 1,8 дл/г.

Определяют выход полимера и приведенную вязкость.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается реакция поликонденсации от реакции полимеризации?
2. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?
3. Охарактеризуйте равновесную и неравновесную поликонденсацию.
4. Как влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?
5. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?
6. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?
7. Какие побочные реакции протекают в процессе поликонденсации?
8. Охарактеризуйте основные способы проведения поликонденсации.
9. Сырье для получения полиарилатов.
10. Приведите схемы реакций получения полиарилатов на основе диана, фенолфталеина и других бисфенолов.
11. Сравните свойства полиарилатов, полученных разными способами поликонденсации.

Литература

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – С. 43-81.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1974. – С. 45-150.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – С. 67-80.
4. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
5. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 91-96.
6. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Часть II. – М.: Высшая школа, 1977. – С. 9-32.
7. Микитаев А.К., Афаунова З.И. Методическое руководство "Препаративные методы синтеза ароматических диоксисоединений". – Нальчик, 1980. – С.4-57.

3. ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ

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

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

При взаимодействии этих соединений в зависимости от соотношения исходных компонентов получают полимеры различной молекулярной массы.

Олиго- и полиэпоксиды

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры или полимеры, содержащие в молекуле эпоксидную группу $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$. Олигоэпоксиды способны в присутствии отвержденных веществ переходить в неплавкое и нерастворимое состояние с образованием полиэпоксидов.

Исходными веществами для этого типа полимеров являются эпихлоргидрин и соединения, содержащие подвижный атом водорода (спирты, фенолы, амины). Эпоксисоединения образуются также при обработке надкислотами (надуксусной, надбензойной и др.) низкомолекулярных веществ, содержащих двойные связи, а также полимеров и сополимеров бутадиена. Наиболее распространенным способом синтеза полиэпоксидов является реакция фенолов и, в частности, дифенилпропана с эпихлоргидрином.

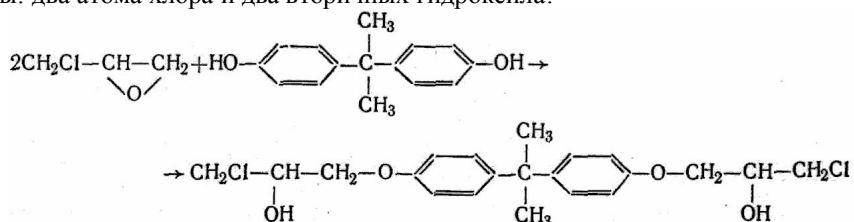
Эпоксидные олигомеры и полимеры различной молекулярной массы обладают высокой адгезией к металлам, фарфору, стеклу, пластикам и т. п. Поэтому они широко используются как составные части клеев, цементов, литевых и пропиточных компаундов, покрытий для металла, дерева и других материалов, а также как связующее для стеклопластиков.

Для эпоксидных олигомеров характерна способность под влиянием соединений, содержащих активный атом водорода, отверждаться без выделения побочных продуктов.

Реакции образования олиго- и полиэпоксидов

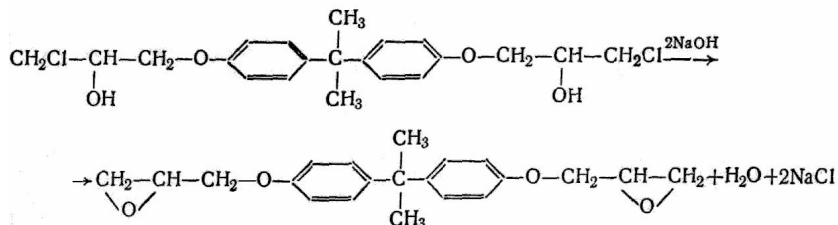
Эпоксисоединения отличаются высокой реакционной способностью и легко реагируют с веществами, содержащими подвижный атом водорода. Если вещества, содержащие эпоксидную группу, бифункциональны, то при реакции с би- или полифункциональным амином, фенолом или спиртом образуются полимеры различной молекулярной массы в зависимости от соотношения компонентов. Так, при взаимодействии эпихлоргидрина и дифенилпропана (оба реагента бифункциональны) могут образоваться весьма разнообразные продукты – от вязкожидких до твердых. Реакция обычно протекает в щелочной среде по следующим схемам.

При взаимодействии эпихлоргидрина по эпоксигруппе с дифенилпропаном образуется вещество, содержащее четыре функциональные группы: два атома хлора и два вторичных гидроксила:



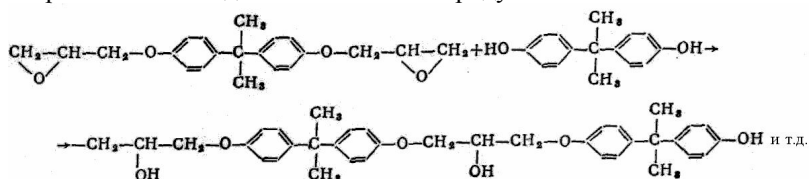
Реакция протекает на холоду с выделением тепла (71,641 кДж/моль, или 17,139 ккал/моль).

Так как атом хлора находится в α -положении к эпоксигруппе, то в щелочной среде отщепляется HCl и образуется новая эпоксигруппа:

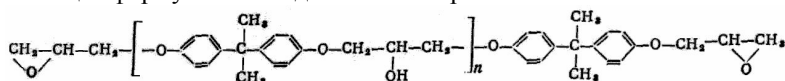


Образование эпоксигруппы из хлоргидриновой требует затраты тепла (16,62 кДж/моль, или 28,09 ккал/моль).

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



Общая формула эпоксидного полимера:

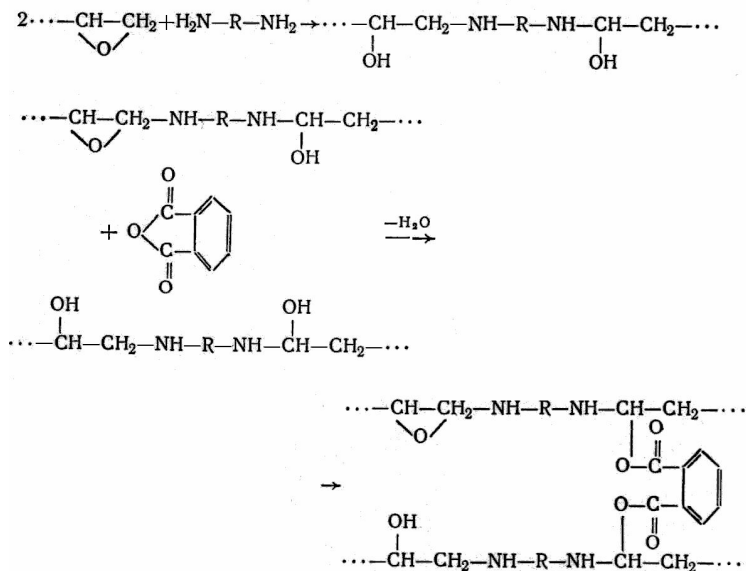


где n имеет различное значение.

Конечные группы в цепи полиэпоксида – эпоксидные. Наряду с ними имеются вторичные гидроксильные группы, также способные вступать в дальнейшие реакции с бифункциональными соединениями с образованием трехмерных полимеров. При взаимодействии с монофункциональными соединениями можно получить ряд модифицированных продуктов реакции.

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

При реакции диаминов с концевыми эпоксидными группами цепь удлиняется и возникает вторичная гидроксильная группа, способная реагировать с диизоцианатами или диангидридами, причем происходит структурирование молекул:



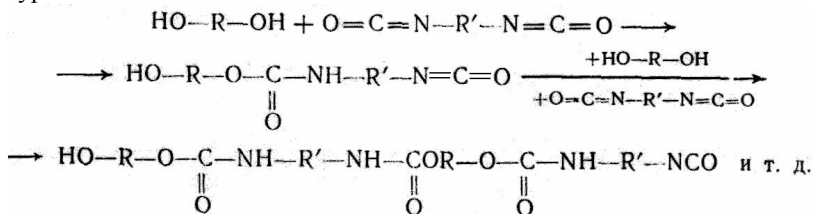
Первую реакцию можно катализировать третичными аминами, едким гидроксидом калия или четвертичными аммониевыми основаниями. образо-

вавшиеся вторичные аминогруппы в таких молекулах могут реагировать также с концевыми эпокси группами с образованием структурированных полимеров.

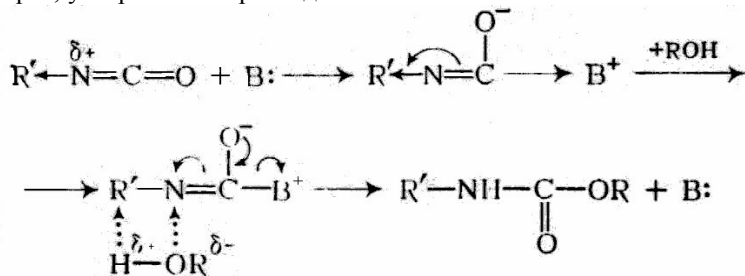
Таким образом, химизм образования эпокси полимеров сложен и многообразен в связи с высокой реакционной способностью групп, возникающих в процессе реакции исходных веществ. Число поперечных связей, строение сшивающих веществ определяют длину молекулы, ее строение и свойства образующегося покрытия, заливочной массы, клея или другого материала.

Полиуретаны

Взаимодействие диизоцианатов с диолами приводит к образованию полиуретанов:



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



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

Молекулярная масса полиуретанов возрастает с увеличением продолжительности реакции полиприсоединения. Существенное влияние на моле-

кулярную массу оказывают соотношение диизоцианата и гликоля и температура. При наличии избытка одного из мономеров рост цепи прекращается после того, как полностью израсходован второй мономер, что приводит к снижению молекулярной массы полимера.

Техника безопасности при работе с эпоксидными мономерами, олигомерами, полимерами и продуктами их переработки

Эпихлоргидрин, дифенилолпропан, отвердители, используемые при получении композиций, а также низкомолекулярные продукты реакции эпихлоргидрина с дифенилолпропаном вызывают различные формы дерматита. Значительно менее токсичны отвержденные полимеры этого типа. В некоторых случаях заболевания могут быть аллергического характера.

Летучие продукты термоокислительной деструкции способны вызывать острые, подострые и хронические отравления.

Работа по синтезу и переработке полиэпоксидов должна производиться в вытяжном шкафу. Руки следует чаще мыть теплой водой с мылом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 3.1 Получение полиэпоксида ЕД-20

Реактивы: дифенилолпропан – 20 г; едкий натр – 7,73 г; эпихлоргидрин – 16,2 г.

Оборудование: четырехгорлая колба на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром; делительная воронка; воронка Бюхнера; пробирка; металлическая пластинка; фарфоровая чашка; вакуум-сушильный шкаф.

В четырехгорлой колбе (рис. 3.1) растворяют 5 г сухого едкого натра в 43,3 мл дистиллированной воды. В приготовленный раствор щелочи вводят при работающей мешалке дифенилолпропан. После его полного растворения в колбу из капельной воронки медленно вливают эпихлоргидрин. Смесь постепенно, в течение 45 мин, нагревают на водяной бане до 70 °С.

Затем в колбу добавляют вторую порцию раствора щелочи (2 г едкого натра в 6 мл дистиллированной воды) и продолжают нагревание еще 30 мин при 80 °С. После этого вводят в колбу третью порцию раствора щелочи (0,73 г едкого натра в 25 мл дистиллированной воды), повышают температуру реакции до 95 °С и нагревают еще 1 ч.

Полученный смолообразный продукт извлекают из колбы, промывают несколько раз в фарфоровой чашке водой, нагретой до 50 °С, до нейтральной реакции промывных вод. Для удаления воды продукт реакции подсушивают в вакуум-сушильном шкафу при 500 мм рт. ст. и получают жидкую смесь олигомеров, которую сохраняют для выполнения последующих работ.

Для получения твердого продукта олигоэпоксид подсушивают при 130 °С. Полученный после сушки продукт имеет светло-желтый цвет; растворим в ацетоне.

Для отверждения олигомеров вводят около 5 % гексаметилендиамина и нагревают до 160 °С в пробирке или в виде пленки на металлической пластине.

Примечание. При необходимости более тщательной очистки олигомеров их растворяют в ацетоне в соотношении 1:1 и осаждают из ацетонового раствора водой. Осадок полимера отфильтровывают, в осадке на фильтре при помощи 5%-ного AgNO_3 устанавливают наличие хлора и затем определяют хлор количественно.

В случае положительной реакции на ион Cl^- операцию очистки повторяют, для чего отфильтрованный осадок полимера снова растворяют в ацетоне, осаждают водой и фильтруют.

Работа 3.2. Получение полиэпоксида ЕД-8

Реактивы: дифенилолпропан – 20 г; эпихлоргидрин – 12,2 г; 10%-ный водный раствор NaOH – 54,5 г; толуол – 17,0 мл.

Оборудование: четырехгорлая колба емкостью 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром; прибор для вакуум-отгонки; фарфоровая чашка; вакуум-сушильный шкаф.

В четырехгорлую колбу (рис. 3.1) помещают дифенилолпропан, а через капельную воронку в течение 30 мин. заливают раствор щелочи. Затем добавляют толуол и начинают нагревать реакционную смесь при перемешивании до 35 °С. При этой температуре загружают эпихлоргидрин. С момента загрузки эпихлоргидрина начинается конденсация. Реакция экзотермична, нельзя допускать подъема температуры выше 65-70 °С. Через 2 ч повышают температуру до 80-85 °С и продолжают реакцию при перемешивании еще 1 ч при этой температуре.

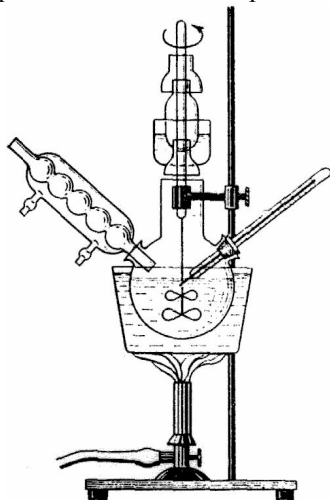


Рис. 3.1. Прибор для получения эпоксидных смол

Образовавшийся толуольный раствор олигомера промывают водой для удаления соли и органических примесей. Отделяют в делительной воронке органическую часть от водной; из органической части частично отгоняют толуол в вакууме 500-600 мм рт. ст.

Остаток переносят в фарфоровую чашку, помещают в вакуум-сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы. Готовый продукт должен иметь плотность $1,21 \text{ г/см}^3$; молекулярную массу 780-1070; температуру размягчения 40-60 °С.

Контрольные вопросы

1. Каковы характерные особенности реакции полиприсоединения?
2. Приведите примеры реакции полиприсоединения.
3. Охарактеризуйте строение полимеров, получаемых по реакции полиприсоединения.
4. Как меняется структура полимеров, полученных по реакции полиприсоединения, в зависимости от числа функциональных групп?
5. Как влияют различные факторы на молекулярную массу полимеров, полученных по реакции полиприсоединения?
6. Сырье для производства эпоксидных смол.
7. Закономерности отверждения смол.
8. Отверждение эпоксидных смол.
9. Производство эпоксидных смол.
10. Свойства и применение эпоксидных смол.
11. Техника безопасности и охрана окружающей среды при производстве и эксплуатации эпоксидных смол.

Литература

1. Стrepихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – С. 129-161.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 43-81.
3. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – С. 29-36.
4. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 96-107.
5. Афаунова З.И., Оранова Т.И., Шустов Г.Б., Беев Л.А. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Химия высокомолекулярных соединений". Часть II. – Нальчик, 1994.

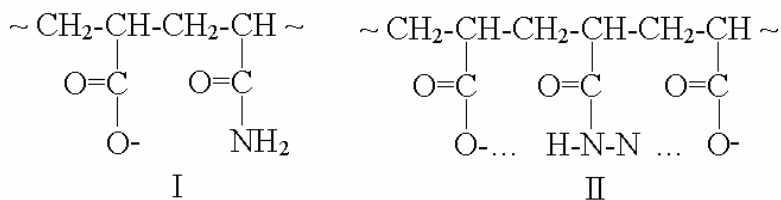
4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

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

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

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

Макромолекулы полимера по химическому поведению отличаются вследствие цепного характера от низкомолекулярных аналогов. Так, в отличие от низкомолекулярных соединений, полимеры способны к реакциям деполимеризации (например, полиметилметакрилат) и внутримолекулярной циклизации (например, полиакрилонитрил и полиаминокислоты). Эффект соседних звеньев заключается во влиянии прореагировавших функциональных групп в макромолекуле на реакционную способность соседних групп. В результате реакционная способность функциональных групп может изменяться с изменением степени конверсии. Примером такой реакции может служить щелочной гидролиз полиакрилоксида. Скорость гидролиза полиакриламида выше, чем акриламида, что объясняется содействием гидролизу амидных групп ближайших ионизированных карбоксильных групп (I). Однако при глубоких конверсиях может происходить блокирование амидных групп двумя ионизированными карбоксильными группами (II), что приводит к неполноте щелочного гидролиза полиакриламида (в обычных условиях степень превращения не превышает 70 %) и замедлению скорости реакции:



Электростатические эффекты проявляются при взаимодействии полииона с заряженными и незаряженными низкомолекулярными реагентами. Например, скорость щелочного гидролиза полиакриламида уменьшается с увеличением степени конверсии вследствие увеличения электростатического отталкивания между катализирующими гидролиз ионами OH^- и накапливающимися в ходе гидролиза ионами COO^- в макромолекуле.

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

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

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

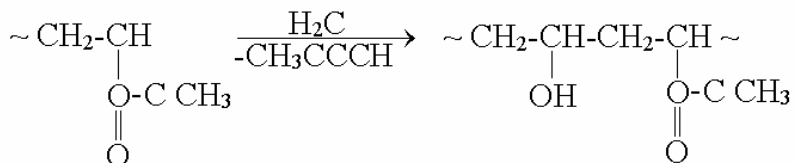
Отмеченные особенности химических реакций полимеров в чистом виде редко проявляются, так как в реальных системах они осуществляются одновременно и осложняются различными побочными реакциями.

Полимераналогичные превращения

Полимераналогичные превращения – это химические реакции, в результате которых под действием низкомолекулярных реагентов замещаются функциональные группы или атомы при неизменной степени полимеризации и строении основной цепи. Они используются для химической модификации природных и синтетических полимеров, получения полимеров, которые невозможно синтезировать из мономеров ввиду их отсутствия (например, поливиниловый спирт) или малой реакционной способности при полимеризации

(например, винилгидрохинон), а также для изучения строения и стабилизации полимеров под влиянием различных химических реагентов. Полимераналогичные превращения часто сопровождаются различными побочными реакциями, редко протекают до высоких конверсий и вследствие статистического характера приводят к получению неоднородных по составу полимерных продуктов.

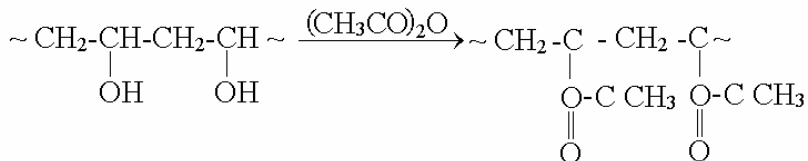
При полимераналогичных превращениях образуются разноразличные полимеры, состоящие из звеньев, образовавшихся в результате основной и побочной реакций и звеньев исходного полимера. Например, при гидролизе поливинилацетата может происходить частичное превращение функциональных групп:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 4.1. Получение поливинилацетата этерификацией поливинилового спирта

Схема реакции:



Реактивы: поливиниловый спирт – 1,5 г, уксусный ангидрид – 20 г, ацетата натрия – 1,5 г, ацетон, метилоранжевый, тетрахлорид углерода.

Оборудование: круглодонная колба с обратным холодильником, водяная баня, воронка Бюхнера, стакан емкостью 1 л, колба Бунзена.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 1,5 г поливинилового спирта, 20 г уксусного ангидрида, 1,5 г ацетата натрия и нагревают в течение 1,5-2 часов на водяной бане, а затем на электрической плитке до полного растворения полимера. Полученный раствор тонкой струйкой при непрерывном перемешивании вливают в большой стакан (объемом 1 л), наполненный на 3/4 горячей водой. Раствор приливают порциями по 5-10 мл. Высаженный полимер переносят в чашку Петри. Затем меняют горячую воду в стакане и выделяют следующие порции полимера описанным способом. Осажденный полимер промывают водой на воронке

Бюхнера до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому. Для полного удаления уксусной кислоты промытый полимер растворяют в небольшом количестве ацетона и осаждают его горячей водой вышеописанным способом. Полученный полимер размельчают и сушат в сушильном шкафу при 50-60 °С.

Далее определяют растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера в ацетоне, воде и тетрахлориде углерода. Для определения растворимости небольшое количество полимера (0,1-0,2 г) помещают в пробирки и добавляют в каждую пробирку соответствующий растворитель (по 3-5 мл). Затем в течение 0,5-1 часа наблюдают за изменениями, происходящими с полимерами.

Результаты сводят в таблицу

Форма записи результатов:

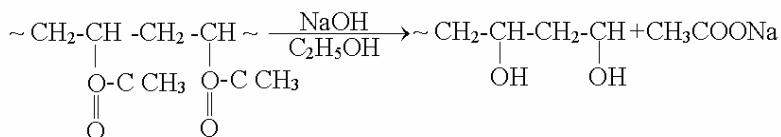
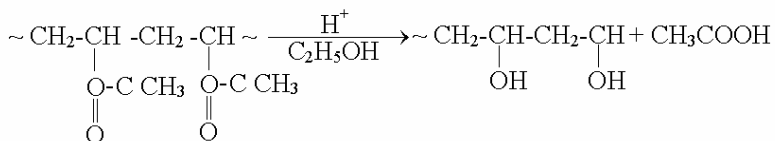
H – нерастворим, *M* – малорастворим, *P* – растворим

Таблица 3

Полимер	Вода	Ацетон	Тетрахлорид углерода

Работа 4.2. Получение поливинилового спирта алкоголизом поливинилацетата

Схема реакции:



Реактивы: поливинилацетат, этиловый спирт, 20%-ный спиртовой раствор NaOH (щелочной метод) или серная кислота ($\rho=1,84$ г/мл) (кислотный метод), ацетон, тетрахлорид углерода, фенолфталеин.

Оборудование: трехгорлая колба, обратный холодильник, капельная воронка, термометр на 100°, водяная баня, воронка Бюхнера, колба Бунзена, стаканы емкостью 500 мл (2 шт.), колба коническая емкостью 250 мл.

Щелочной метод. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 5 г поливинилацетата в 30 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при 60-70 °С. Полученный раствор охлаждают до 30-35 °С и постепенно при интенсивном перемешивании добавляют 20 % спиртовый раствор гидроксида натрия. Количество щелочи рассчитывают в мольном отношении к поливинилацетату 1:5. По мере омыления поливинилацетата образующийся сополимер осаждается из раствора в виде геля. Продолжительность реакции 2-3 часа. Гелеобразный продукт разрушают интенсивным перемешиванием и добавлением 10 мл холодного этилового спирта, в результате чего образуется порошкообразный продукт. После этого смесь нагревают до кипения и реакцию омыления продолжают при кипении в течение 20-30 минут.

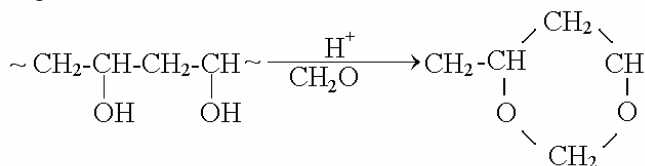
Полученный полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз небольшими порциями ацетона или этилового спирта до нейтральной реакции по фенолфталеину, отфильтровывают и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50-60 °С. Для более тщательной очистки отфильтрованный полимер растворяют в горячей дистиллированной воде (60-70 °С) и осаждают при перемешивании в 5-7 кратный (по объему) избыток ацетона или спирта. Высаженный полимер отфильтровывают и сушат до постоянной массы.

Кислотный метод. В трехгорлую реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 5 г поливинилацетата в 50 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при 60-70 °С. После полного растворения полимера раствор охлаждают до 30 °С и при перемешивании в колбу вводят из капельной воронки 2,75 г серной кислоты, предварительно разбавленной 7,5 мл этилового спирта. Затем колбу нагревают при интенсивном перемешивании смеси и кипящей водяной бане в течение 4-5 часов. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают. Выпавший в процессе омыления полимер отфильтровывают и обрабатывают по методике, описанной выше для щелочного омыления.

Далее определяют выход полимера, а затем растворимость исходного поливинилацетата и полученного полимера в ацетоне, воде, тетрахлориде углерода (см. работу 4.1).

Работа 4.3. Ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом

Схема реакции:



Реактивы: поливиниловый спирт, этиловый спирт, серная кислота ($\rho=1,84$ г/мл), 37%-ный раствор формалина, 10%-ный раствор хлорида бария.

Оборудование: трехгорлая колба емкостью 250 мл, обратный холодильник, термометр на 100° , водяная баня, воронка Бюхнера, колба Бунзена, чашка Петри, стакан емкостью 500 мл.

В реакционную колбу помещают 45 г этилового спирта, 37%-ный раствор формалина (его количество должно соответствовать содержанию 4,1 г формальдегида), катализатор – 0,15 г серной кислоты и при перемешивании добавляют 10 г поливинилового спирта. Суспензию перемешивают в течение нескольких минут, после чего постепенно нагревают на водяной бане до $70-75^\circ\text{C}$ и при этой температуре проводят ацеталирование до образования прозрачного раствора. После охлаждения полученный поливинилформаль осаждают при перемешивании в воду и тщательно промывают до отсутствия ионов SO_4^{2-} (проба с BaCl_2). Сополимер сушат при $40-50^\circ\text{C}$ в вакуум-сушильном шкафу и определяют его массу. Затем определяют растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера в воде, ацетоне, этиловом спирте и тетрахлориде углерода. Полученные данные вносят в таблицу. Форма записи результатов приведена в работе 4.1.

Контрольные вопросы

1. Расскажите об основных типах реакций химических превращений полимеров.
2. Чем обусловлено различие в реакционной способности функциональных групп полимера и его низкомолекулярного аналога?
3. Как влияют на химические превращения макромолекул электростатический, конфигурационный, конформационный и надмолекулярный эффекты?
4. Приведите примеры реакций полимераналогичных и внутримолекулярных превращений полимеров.
5. Охарактеризуйте основные способы получения блок-сополимеров.

6. Какие реакции могут приводить к сшиванию макромолекул?
7. В чем заключаются реакции деструкции полимеров?
8. Охарактеризуйте реакции химической и физической деструкции полимеров.

Литература

1. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – С. 215-309.
2. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 595-650.
3. Фетес Е. Химические реакции полимеров: Пер. с англ. / Под ред. З.А. Роговина. – М.: Высшая школа, 1974. – Т. 1, гл. 1; т. 2, гл. 8.
4. Тугов И.И., Кострыкина П.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для ВУЗов. – М.: Химия, 1989. – С. 155-255.
5. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 108-139.
6. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – С. 51-80.
7. Григорьев А.П., Федотова О.А. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1977. – С. 164-207.
8. Афаунова З.И., Оранова Т.И., Шустов Г.Б., Беев А.А. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Химия высокомолекулярных соединений". Часть II. – Нальчик, 1994. – С. 24-28.

РАЗДЕЛ II

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

5. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важнейшими характеристиками полимеров, обуславливающими их уникальные свойства. Молекулярная масса макромолекул определяется выражением $M = m_0 P$ (где m_0 – молекулярная масса повторяющегося звена; P – степень полимеризации). Поскольку полимеры представляют собой смесь макромолекул с различными молекулярными массами, то их характеризуют средними значениями молекулярных масс.

Молекулярные массы полимеров

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую и z -среднюю молекулярную массу.

Среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n определяется отношением общей массы образца полимера к общему числу макромолекул:

$$\bar{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum_i N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_i N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i \quad (5.1),$$

где N_1, N_2, \dots, N_i – число макромолекул с молекулярными массами соответственно M_1, M_2, \dots, M_i ; i – порядковый номер фракции; $n_i = N_i / \sum N_i$ – числовая доля фракции с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднечисловую молекулярную массу определяют по данным измерений, в результате которых вклад группы макромолекул, имеющих определенную молекулярную массу, в измеряемый показатель пропорционален числу молекул в этой группе. Для определения \bar{M}_n используют метод концевых групп и термодинамические методы (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия).

Среднемассовая молекулярная масса \bar{M}_w , учитывает массовую долю каждой фракции с молекулярной массой \bar{M}_i в смеси:

$$\bar{M}_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i \omega_i M_i \quad (5.2),$$

где $\omega_i = N_i M_i / \sum_i N_i M_i$ – массовая доля молекул с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднемассовая молекулярная масса является результатом измерений, при которых вклад каждой группы молекул, имеющих определенную молекулярную массу, пропорционален массе молекул этой группы. Для определения среднемассовой молекулярной массы применяются методы светорассеяния и седиментационного равновесия.

z – средняя молекулярная масса \overline{M}_z определяется следующим выражением:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (5.3)$$

z – средняя молекулярная масса может быть оценена методом седиментационного равновесия.

Для характеристики молекулярных масс полимеров применяются также *среднегидродинамические молекулярные массы*. Их определяют вискозиметрическим \overline{M}_η , седиментационным \overline{M}_s и диффузионным \overline{M}_D методами. Среднегидродинамические молекулярные массы определяются соотношениями:

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^a}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}, \quad (5.4)$$

$$\overline{M}_s = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/(1-b)}, \quad (5.5)$$

$$\overline{M}_D = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/b}, \quad (5.6)$$

где a и b – константы для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Для полимеров, состоящих из различных макромолекул, средние молекулярные массы располагаются в последовательности $\overline{M}_z; \overline{M}_w > \overline{M}_n$.

Средневязкостная молекулярная масса в зависимости от значений константы a в уравнении (5.4) может принимать следующие значения: при $a=1$ $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$, при $a < 1$ $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$, при $1 < a < 1,7$ $\overline{M}_z > \overline{M}_\eta > \overline{M}_w$.

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров $\overline{M}_\omega = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$, а для полидисперсных – неоднородных по молекулярной массе образцов $\overline{M}_\omega > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$.

Вискозиметрический метод

Характерной особенностью растворов высокомолекулярных соединений является то, что их вязкость значительно превышает вязкость чистого растворителя и пропорциональна изменению молекулярной массы полимера. Изменение вязкости с изменением молекулярной массы растворенного полимера определяется уравнением Штаудингера:

$$M = (1/K)(\eta_{sp}/c), \quad (5.7)$$

где K – константа, характерная для данного полимераналогичного ряда; $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ – удельная вязкость или отношение разности вязкости раствора и растворителя к вязкости растворителя; c – концентрация раствора полимера.

В действительности значение K зависит от молекулярной массы в пределах одного и того же полимергомологического ряда и от природы растворителя. Поэтому формула (5.7) используется лишь для относительных оценок молекулярных масс полимеров. Метод применяется для оценки молекулярных масс линейных и слабо разветвленных макромолекул и не применяется для сильно разветвленных и шарообразных макромолекул.

Вискозиметрический метод определения молекулярных масс не является абсолютным: для каждой системы полимер-растворитель следует сопоставлять результаты, полученные этим методом с данными, найденными абсолютными методами – осмометрией или светорассеянием и применять при этом полимеры, которые имеют очень узкое, либо достоверно установленное молекулярно-массовое распределение. Если же для данной системы полимер-растворитель установлена зависимость между вязкостью и молекулярной массой, то вискозиметрия является самым простым и быстрым методом определения молекулярных масс.

Средневязкостную молекулярную массу полимера определяют по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^a, \quad (5.8)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости, равное $\lim(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$, см³/г, K и a – постоянные для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Величина a характеризует форму макромолекул в растворе. Для плотных клубков $a = 0$, для более рыхлых клубков, что характерно для большинства систем полимер-растворитель $0,5 < a < 1$ в зависимости от природы растворителя (в уравнении Штаудингера $a=1$). Максимально вытянутым и жест-

ким макромолекулам соответствуют значения $a > 1$. В пределе стержневидной цепочке отвечают значения $a = 2$.

Для определения констант K и a логарифмируют уравнение Марка-Куна-Хаувинка и получают уравнение прямой

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M \quad (5.9)$$

Для нескольких узких фракций исследуемого полимера каким-либо независимым методом (осмометрия, светорассеяние и др.) определяют значения $[\eta]$ и M и строят зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg[M]$. По тангенсу угла наклона полученной прямой находят константу a , а по отрезку, отсекаемому прямой на оси $\lg[\eta]$, определяют K . Значения констант для некоторых пар полимер – растворитель приведены в табл. 5.1

Таблица 5.1

Значения констант K и a в уравнении $[\eta] = KM^a$

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	a	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2-540
		25	2,70	0,66	1,0-2000
	Толуол	25	1,70	0,69	3,0-1700
Полиэтилен	Декалин	70	6,80	0,68	до 200
		135	4,60	0,73	25,0-640
	Ксилол	105	1,76	0,83	11,2-180
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0-400
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0-125
		25	0,11	1,00	16,6-138
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70,0-1600
	Толуол	30	3,11	0,58	51,5-473
	Хлороформ	30	3,22	0,68	51,5-473
	Этилацетат	30	3,68	0,62	38,1-455
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77	70,0-6300
	Хлороформ	20	0,60	0,79	20,0-8000
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,72	0,75	50,0-300
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,16	0,81	300-2600
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80	10,0-5000
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,92	0,75	28,0-1000
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0-420
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0-860
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50	8,5-1700
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,40	0,66	89,0-285
Полиэтиленоксид	Вода	30	1,25	0,78	100-1000
Поликапроамид	Крезол	25	32,00	0,62	0,5-5,0
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03	11-130

При использовании справочных данных следует учитывать характеристики систем, для которых были определены константы K и a , и условия опыта, т.е. растворитель, температуру, концентрацию, степень молекулярной однородности полимера (фракционированный или нефракционированный образец). Применимость уравнения Марка-Куна-Хаувинка зависит от степени чистоты, состава и строения полимера, который использовался при установлении данного соотношения.

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

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 l V}, \quad (5.10)$$

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

При измерениях в одном и том же вискозиметре величины r , l , V являются постоянными. Перепад давления определяется произведением $hg\delta$, где h – средняя высота жидкости, g – ускорение силы тяжести; δ – плотность жидкости. Следовательно, уравнение (5.10) можно представить в виде

$$h = K \delta t \quad (5.11)$$

(K – постоянная для данного вискозиметра, $K = \pi r^4 gh / 8 l V$).

При вискозиметрических измерениях определяют отношение вязкостей η/η_0 , где η и η_0 – соответственно вязкость раствора полимера и растворителя. Так как плотности разбавленных растворов полимера мало отличаются от плотностей чистых растворителей, то практически измеряют время истечения жидкостей.

Относительную вязкость растворов полимеров определяют с помощью вискозиметров различных концентраций. На рис. 5.1 показаны наиболее распространенные вискозиметры Уббелоде (рис. 5.1, а) и ВПЖ-2 (рис. 5.1, б). В вискозиметре ВПЖ-2 измерения проводят для одинаковых количеств раствора. Достоинством вискозиметра Уббелоде является независимость времени истечения жидкости от ее количества в вискозиметре. Это позволяет разбавлять растворы непосредственно в вискозиметре.

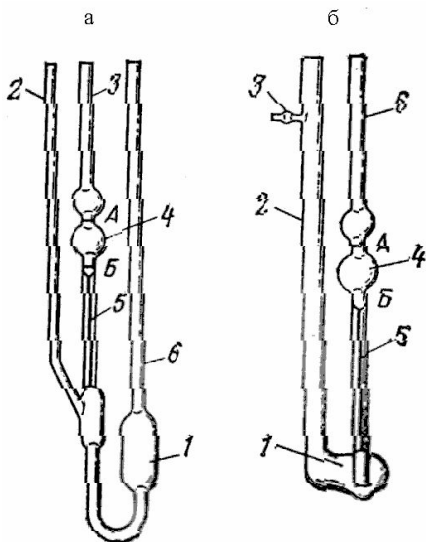


Рис. 5.1. Вискозиметры Уббелоде (а) и ВПЖ-2 (б)
 а: 1 – резервуар; 2,3,6 – трубки; 4 – измерительный шарик; 5 – капилляр; А,В – метки;
 б: 1 – резервуар; 2,3 – трубки; 4 – измерительный шарик; 5 – капилляр; А,В – метки

Молекулярно-массовое распределение полимеров

Молекулярно-массовое распределение характеризует полидисперсность полимеров. Для описания молекулярно-массового распределения используют различные функции распределения масс. Интегральная функция молекулярно-массового распределения определяется выражением

$$W_x = \sum_{i=1}^x \omega_i \quad (5.12.)$$

(ω_i – массовая доля молекул с длиной цепи M_i).

Дифференциальная функция молекулярно-массового распределения выражается отношением

$$Y_x = dW_x / dM_x \quad (5.13)$$

Числовое распределение определяется соотношением

$$n_x = (1/M_x)(dW_x / dM_x) \quad (5.14)$$

(n_x – мольная доля фракций с длиной цепи x).

При анализе молекулярно-массового распределения пользуются кривыми в координатах функции массового или числового распределения – молекулярная масса.

В практических целях при построении кривых распределения вместо шкалы молекулярных масс можно использовать шкалу предельных чисел

вязкости. Молекулярно-массовое распределение характеризуют по положению, форме и ширине кривых распределения. Для получения кривых массового распределения определяют значения \overline{M}_w для фракций полимера. Форма кривой распределения не зависит от метода измерения молекулярных масс при $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 1$ (для узких фракций полимера) и зависит при $\overline{M}_w \neq \overline{M}_n$. Для получения кривой числового распределения определяют значения \overline{M}_n для фракций полимера. Кривые массового и числового распределения зависят от вклада макромолекул различной молекулярной массы. На массовое распределение большее влияние оказывает высокомолекулярная фракция полимера, а на числовое распределение – низкомолекулярная фракция. В результате массовое распределение наиболее точно описывает молекулярно-массовое распределение в области больших молекулярных масс, а числовое – в области малых молекулярных масс.

Для построения кривых молекулярно-массового распределения фракционируют полимер на фракции, достаточно однородные по молекулярной массе. Фракционирование осуществляют различными методами. Известные методы фракционирования основаны на различии в растворимости фракций полимера с разной молекулярной массой (растворимость уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера). Однако поскольку растворимость зависит также от химического состава макромолекул, то фракционирование по молекулярным массам можно проводить для однородных по химическому составу макромолекул. При этом следует учитывать и зависимость растворимости от степени разветвленности и структуры макромолекул (статистические, привитые и блок-сополимеры). Наиболее простыми и распространенными методами фракционирования являются фракционирование осаждением и фракционирование растворением.

При *фракционировании осаждением* по мере прибавления осадителя к раствору полимера, содержащему фракции различной молекулярной массы, осаждаются последовательно фракции все более низкой молекулярной массы.

При *фракционировании растворением* экстрагирование полимера, содержащего фракции различной молекулярной массы, постепенно улучшающимся растворителем дает возможность получить ряд фракций с возрастающей молекулярной массой.

В результате фракционирования полимера для каждой фракции определяют массовую долю и молекулярную массу. По полученным данным строят кривые молекулярно-массового распределения.

Таблица 5.2

Данные для построения кривых молекулярно-массового распределения по результатам фракционирования полистирола

№ фракции	Масса фракции m_i , мг	Предельное число вязкости $[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	Молекулярная масса $M_x \cdot 10^{-3}$	Интегральная массовая доля фракции W_x	Исправленная интегральная массовая доля фракций	Распределение по массе $\frac{dW_x}{dM_x} \cdot 10^6$	Числовое распределение $\left[\left(\frac{1}{M_x} \right) \left(\frac{dW_x}{dM_x} \right) \right] \times 10^{10}$
1	44,3	2,82	1750	1,000	0,995	-	-
2	136,6	2,29	1300	0,990	0,975	-	-
3	91,8	1,77	860	0,960	0,950	0,2	0,0023
4	100,0	1,62	780	0,940	0,929	-	-
5	104,4	1,48	680	0,919	0,907	0,3	0,0044
6	148,2	1,38	610	0,896	0,879	-	-
7	62,7	1,20	500	0,863	0,857	-	-
8	300,0	1,06	420	0,850	0,817	0,6	0,0143
9	141,5	0,923	345	0,784	0,768	0,8	0,0232
10	190,5	0,875	315	0,753	0,732	-	-
11	280,9	0,760	260	0,712	0,681	1,3	0,0500
12	223,1	0,673	219	0,650	0,626	1,6	0,0731
13	248,1	0,615	192	0,602	0,575	-	-
14	207,6	0,568	175	0,548	0,525	-	-
15	209,1	0,548	168	0,502	0,479	2,3	0,137
16	315,4	0,462	131	0,456	0,422	3,0	0,229
17	205,1	0,442	121	0,388	0,365	-	-
18	336,0	0,365	92	0,342	0,306	3,9	0,424
19	137,1	0,346	84	0,269	0,254	4,1	0,488
20	145,2	0,317	74	0,240	0,224	4,6	0,622
21	286,3	0,279	62	0,208	0,176	-	-
22	221,3	0,250	53	0,145	0,121	3,6	0,679
23	247,6	0,202	39	0,097	0,070	2,6	0,667
24	135,3	0,125	19	0,043	0,028	-	-
25	61,7	0,067	8	0,013	0,007	1,5	1,875

Построение кривых молекулярно-массового распределения

Рассмотрим построение кривых молекулярно-массового распределения по результатам фракционирования полимера. В качестве примера в табл. 5.2. (графы 2 и 3) приведены результаты фракционирования полистирола. Молекулярные массы полимеров (графа 4) определены вискозиметрическим методом. Интегральные массовые доли фракций, вычисленные по результатам фракционирования, приведены в графе 5. На основании табличных данных строят интегральную кривую молекулярно-массового распределения в координатах W_x - M_x (рис. 5.2.). Высота каждой ступеньки кривой 1 представляет интегральную массовую долю фракций полимера (табл. 5.2. графа 5), а ширина ступенек – интервал молекулярных масс, соответствующий каждой фракции. Интегральная кривая молекулярно-массового распределения получается при проведении плавной кривой по возможности через центры вертикальных участков ступенек.

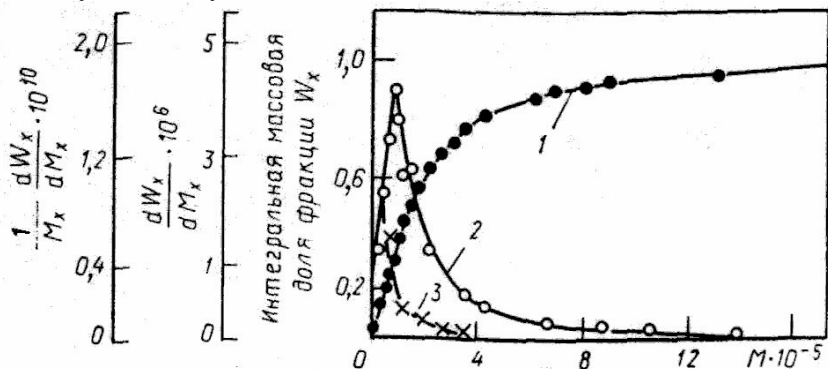


Рис. 5.2. Кривые молекулярно-массового распределения, полученные по результатам фракционирования: 1 – интегральное распределение по массе; 2 – дифференциальное распределение по массе; 3 – числовое распределение

Практически удобнее не вычерчивать ступенчатую кривую, а рассчитывать положение средних точек ступенек. На график наносят значения M_x – молекулярной массы i -й фракции и соответствующее им значение W_x – суммарной массы первых $(i - 1)$ фракций плюс половину массы i -й фракции. Значения исправленной интегральной массовой доли приведены в графе 6 табл. 5.2. Точки, обозначенные на рис. 5.2 светлыми кружками, соответствуют этим значениям и определяют интегральную кривую [уравнение (5.12)].

При использовании описанного метода предполагается, что каждая фракция имеет симметричное молекулярно-массовое распределение и не содержит молекул с молекулярной массой больше или меньше молекулярной массы последующей или предыдущей фракции, т.е. фракции почти не перекрываются.

Дифференциальная кривая дает более наглядное представление о молекулярно-массовом распределении полимера. Дифференциальную кривую [уравнение (5.13)] получают графическим дифференцированием интегральной кривой. Для этого строят зависимость тангенса угла наклона касательных к интегральной кривой (dW_x/dM_x) от соответствующих значений M_x , взятых через некоторые интервалы. На перегибах интегральной кривой интервалы выбирают чаще, чем в остальных ее частях. Данные, приведенные в графе 7 табл. 5.2, получены из интегральной кривой рис. 5.2 и использованы при построении дифференциальной кривой (рис. 5.2, кривая 2).

Точка перегиба интегральной кривой соответствует максимуму на дифференциальной кривой. Дифференциальная кривая может иметь один (унимодальное распределение) или несколько максимумов (мультимодальное распределение). По положению и ширине максимумов судят о молекулярно-массовом распределении полимерного образца. Чем шире максимум унимодальной дифференциальной кривой, тем полидисперснее образец. По дифференциальной кривой также определяют массовую долю макромолекул с той или иной молекулярной массой в полимере до фракционирования.

Параметры числового распределения (уравнение (5.14)) получают делением параметров распределения по массе на соответствующие значения молекулярных масс (табл. 5.2, графа 8). Зависимость этих величин (dW_x/dM_x) ($1/M_x$) от молекулярной массы является кривой числового распределения (см. рис. 5.2, кривая 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 5.1 Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

Реактивы: полимер и растворитель для него, ацетон.

Оборудование: капиллярный вискозиметр Уббелоде (см. рис. 4, а) или ВПЖ-2 (см. рис. 5.1, б) с держателем, стеклянный фильтр Шотта № 3, термостат с прозрачными стенками, градуированные пипетки на 1 и 5 см³, секундомер, резиновая груша, шпатель, часовое стекло, водоструйный насос.

При вискозиметрическом определении молекулярной массы полимера растворитель и температуру для измерений выбирают на основании данных табл. 5.1, в которой приведены также константы уравнения Марка-Хаувинка-Куна. Первоначально измеряют время истечения растворителя. Для этого в чистый сухой вискозиметр Уббелоде (см. рис. 5, а) через трубку 2 наливают 5 см³ предварительно очищенного растворителя, устанавливают вискозиметр вертикально по отвесу в термостате так, чтобы измерительный шарик был погружен в термостатирующую жидкость и термостатируют 10-15 мин, подерживая температуру с точностью не менее $\pm 0,1$ °С. Трубку 6 закрывают

колпачком и посредством резиновой груши, присоединенной к трубке 3, засасывают растворитель через капилляр 5 в измерительный шарик 4. Затем перекачивают растворитель из измерительного шарика в резервуар 1. Операцию повторяют 2-3 раза и вновь заполняют растворителем измерительный шарик 4 выше отметки А. С трубки 6 снимают колпачок и по секундомеру фиксируют время прохождения мениска растворителя от верхней метки А до нижней метки В измерительного шарика. Время истечения растворителя определяют не менее 5 раз и определяют среднее значение. Разброс не должен различаться более чем на 0,2-0,4 с. Время истечения растворителя должно составлять примерно 80-100 с.

После определения времени истечения растворителя вискозиметр извлекают из термостата, выливают через трубку 2 растворитель, ополаскивают чистым ацетоном, втягивая его через капилляр с помощью груши, и сушат, просасывая через вискозиметр воздух водоструйным насосом.

Для приготовления раствора полимера взвешивают на аналитических весах 0,25 г переосажденного и высушенного до постоянной массы полимера и растворяют в мерной колбе емкостью 25 см³ в 20 см³ растворителя. После полного растворения полимера растворитель доливают до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через стеклянный фильтр. В сухой вискозиметр через трубку 2 с помощью градуированной пипетки (цена деления 0,2 см³) вносят 5 см³ приготовленного раствора полимера. Вискозиметр устанавливают в термостате и несколько раз промывают раствором полимера капилляр 5 и измерительный шарик 4. После термостатирования в течение 10-15 мин определяют время истечения раствора полимера, за которое принимают среднее значение из пяти измерений. Исходный раствор полимера должен иметь относительную вязкость $\eta/\eta_0 \approx 1,5$. Если исходный раствор имеет $\eta/\eta_0 > 1,5$, то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя определенное количество растворителя. Если $\eta/\eta_0 < 1,5$, то приготавливают более концентрированный раствор полимера. Затем в вискозиметр последовательно добавляют 0,75; 1,00; 1,25; 2,00 и 4,00 см³ растворителя, тщательно перемешивают и промывают капилляр и измерительный шарик вискозиметра. После каждого разбавления измеряют время истечения раствора полимера.

Измерение вязкости с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (см. рис. 5.1, б) аналогично измерениям на вискозиметре Уббеллоде, однако объем заливаемого в вискозиметр раствора (растворителя) должен быть во всех измерениях постоянным. Приготавливают серию растворов полимера с различной концентрацией и определяют время истечения, начиная с раствора меньшей концентрации. В вискозиметр, установленный в термостате, через трубку 2 наливают 10 см³ раствора. После термостатирования в течение 10-15 мин на отводную трубку 3 вискозиметра надевают резиновую трубку с грушей и, зажав пальцем трубку 2, перекачивают раствор в измерительный шарик 4 выше отметки А. Затем при открытой трубке 2 определяют время истечения

раствора. После измерений вискозиметр промывают 2-3 раза следующим по порядку раствором. После окончания измерений вискозиметр вынимают из термостата и через трубку 2 выливают раствор полимера. Вискозиметр несколько раз промывают растворителем и вновь проверяют время истечения растворителя. Среднее значение времени истечения растворителя должно воспроизводиться с точностью до 0,2-0,3 с. Результаты измерений вносят в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Форма записи результатов

Время истечения, с						
Растворитель	растворы полимера					растворитель
t_0 (нач.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0 (кон.)

Таблица 5.4.

Форма записи результатов

V_1+V_2	c	t	η/η_0	$\eta_{y\theta}$	$\eta_{y\theta}/c$	$\ln\left(\frac{\eta/\eta_0}{c}\right)$

Для растворителя и каждого раствора полимера определяют среднее значение времени истечения из пяти измерений.

Обработка результатов. Концентрацию раствора полимера рассчитывают по формуле

$$c = \frac{pV_1 \cdot 100}{V(V_1 + V_2)},$$

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

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

$$\eta_{y\theta} = (t_i - t_0)/t_0, \eta_{y\theta}/c \text{ и } \ln\left(\frac{\eta/\eta_0}{c}\right).$$

Результаты расчетов вносят в табл. 5.4

На основании полученных данных строят графическую зависимость $\eta_{уд}/c$ или $\ln\left(\frac{\eta/\eta_0}{c}\right)$ от c . (рис. 5.3). Экстраполяцией прямых к нулевой

концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный $[\eta]$. Обе прямые должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей нулевой концентрации. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за предельное число вязкости принимают значение, соответствующее средней точке между пересечениями каждой прямой оси ординат. Определив значение $[\eta]$, по известным величинам K и α (см. табл. 5.1) по уравнению Марка-Куна-Хаувинка определяют средневязкостную молекулярную массу полимера.

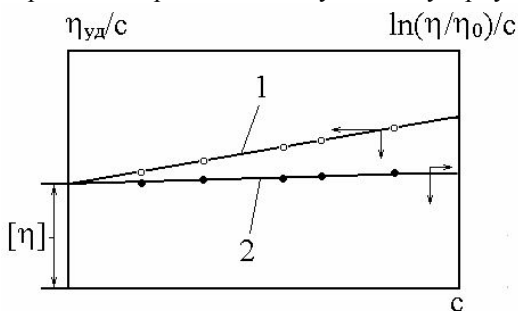


Рис. 5.3 Зависимость числа вязкости (1) и логарифма числа вязкости $\ln\left(\frac{\eta/\eta_0}{c}\right)$ (2) от концентрации полимера c

Работа 5.2. Оценка полидисперсности макромолекул полимера вискозиметрическим методом

Реактивы: раствор полистирола в толуоле с концентрацией 1 г/дл, толуол, этанол.

Оборудование: термостат типа Т-16, вискозиметр Уббелодде, секундомер, резиновая груша, пипетка на 10 мл, плоскодонная колба на 50 мл.

В качестве хорошего растворителя используют толуол, плохим растворителем служит смесь толуола с этанолом, содержащая 25 % (об.) этанола. Измерения выполняют при 25 °С с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде. Сначала определяют характеристическую вязкость полистирола в хорошем растворителе.

Для приготовления исходного раствора полистирола в плохом растворителе к 5 мл раствора полистирола в толуоле ($C = 1$ г/дл) добавляют 2,5 мл толуола и 2,5 мл этанола. Этанол добавляют небольшими порциями при перемешивании раствора, следя за тем, чтобы раствор оставался прозрачным. В результате получают 10 мл раствора полистирола ($C = 0,5$ г/дл) в смеси толуола и этанола. Для разбавления используют смесь толуола и этанола, которую пред-

варительно готовят, смешивая 30,0 мл толуола с 10,0 мл этанола. Определяют характеристическую вязкость полистирола в плохом растворителе.

Обработка результатов

Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полистирола в хорошем и плохом растворителях. Экстраполяцией полученных зависимостей к нулевой концентрации находят значение характеристических вязкостей. По формуле (5.8) рассчитывают молекулярные массы полистирола \overline{M}_{η_1} и \overline{M}_{η_2} соответственно в хорошем и плохом растворителях. Для расчета используют константы K и a , приведенные в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка

Система полимер-растворитель	$K \cdot 10^4$	a	$T, ^\circ\text{C}$
Полистирол-толуол	1,18	0,72	25
Полистирол-толуол (75%) + этанол (25%)	10,80	0,50	25

Рассчитывают отношение молекулярных масс полистирола в хорошем и плохом растворителях.

Форма записи результатов:

Система полимер-растворитель	$[\eta]$	\overline{M}_{η}	$\overline{M}_{\eta_1} / \overline{M}_{\eta_2}$

Работа 5.3. Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом турбидиметрического титрования

Реактивы: раствор полиметилметакрилата в ацетоне с концентрацией 0,01 %, ацетон, вода.

Оборудование: фотоэлектрический колориметр (ФЭК), кюветы 18 мм × 50 мм (3 шт.), магнитная мешалка, бюретка на 25 мл, плоскодонная колба на 50 мл.

Турбидиметрическое титрование раствора полиметилметакрилата в ацетоне осадителем (водой) выполняют с помощью ФЭК при комнатной температуре.

Сначала проводят грубое титрование. В плоскодонную колбу наливают 15 мл раствора полиметилметакрилата в ацетоне, погружают в раствор

стерженек магнитной мешалки, колбу устанавливают на столик магнитной мешалки и при перемешивании титруют раствор водой до появления еле заметной на глаз мутности. Замечают объем осадителя, израсходованный на грубое титрование.

Точное титрование выполняют в кювете. В кювету наливают 15 мл исходного раствора полимера, погружают в него стерженек магнитной мешалки и при непрерывном перемешивании быстро добавляют в кювету воду (на 2 мл меньше, чем пошло на грубое титрование). В две другие кюветы наливают чистый растворитель. Следят за тем, чтобы стенки кювет, через которые проходят пучки света, всегда были чистыми. Помещают кюветы в кюветодержатели и измеряют оптическую плотность рабочего раствора с помощью ФЭК. Затем, вновь поместив кювету с рабочим раствором на столик магнитной мешалки, продолжают титрование, медленно добавляя осадитель. Отсчеты производят после каждого добавления 0,3 мл осадителя до тех пор, пока оптическая плотность раствора не перестанет изменяться. Полученные данные вносят в таблицу 5.6.

Форма записи результатов:

Исследуемая система:

Начальные объем и концентрация раствора:

Объем осадителя, израсходованный на грубое титрование:

Условные обозначений: V – объем добавленного осадителя; D – оптическая плотность раствора полимера; D_0 – оптическая плотность до порога осаждения, т. е. оптическая плотность еще прозрачного раствора до начала выделения из него полимера; γ – объемная доля осадителя; D_1 – оптическая плотность, обусловленная выделенным полимером; D_2 – оптическая плотность с поправкой на разбавление раствора осадителем.

Таблица 5.6

V	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	$1 - \gamma$	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

Обработка результатов

Строят интегральную кривую турбидиметрического титрования, откладывая по оси абсцисс значения γ , а по оси ординат значения D_2 . Графическим дифференцированием этой кривой по γ получают дифференциальную кривую титрования. Для этого на оси абсцисс выбирают на равном расстоянии друг от друга точки, из которых восстанавливают перпендикуляр до пересечения с кривой, и из этих точек пересечения проводят прямые, параллельные оси абсцисс, до

пересечения со следующей ординатой. Рассчитывают отношение приращений $\Delta D_2 / \Delta \gamma$ для каждой выбранной точки. Строят дифференциальную кривую, откладывая на оси ординат $\Delta D_2 / \Delta \gamma$, а на оси абсцисс γ . Интегральную и дифференциальную кривые строят на одном графике.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается молекулярная масса полимеров от молекулярной массы низкомолекулярных веществ?
2. Приведите общие выражения для среднечисловой, среднемассовой и z -средней молекулярных масс полимеров.
3. Как определяется среднемассовая молекулярная масса полимеров?
4. Как определяется среднечисловая молекулярная масса полимеров?
5. Как определяется средневязкостная молекулярная масса полимеров?
6. Каким образом можно качественно и количественно охарактеризовать полидисперсность полимеров?
7. В чем заключается сущность экспериментальных методов фракционирования полимеров осаджением и растворением?
8. Как определяется молекулярная масса полимеров вискозиметрическим методом?

Литература

1. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 335 с.
2. Шатенштейн А.И. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, – М.: Химия, 1964. – 188 с.
3. Аналитическая химия полимеров: Пер. с англ. / Под ред. А.А. Арест-Якубовича. – М.: Издательство, 1963. – С. 7–70. – Т. 2.
4. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – С. 105-108.
5. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 199-224.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением с поглощением энергии в инфракрасной области спектра. Инфракрасная область – это длинноволновая часть спектра с длинами волн от 0,75 до 1000 мкм, которая делится на ближнюю (0,75-2,5 мкм), среднюю (2,5-50 мкм) и дальнюю (50-1000 мкм) области. Обычно в ИК-спектроскопии используют не длину волны, а волновые числа $\tilde{\nu}$ (см^{-1}), которые определяют число волн λ_0 (в вакууме), укладываемых в 1 см: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0}$. Произведение волнового числа и множителя C ,

равного скорости света в вакууме ($C \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с) представляет собой частоту волны: $\nu = \tilde{\nu} \cdot C$. В практике спектрального анализа волновое число принято для краткости называть частотой и обозначать его ν вместо $\tilde{\nu}$.

Известны инфракрасные спектры испускания, отражения и поглощения, однако наибольшее распространение в ИК-спектроскопии получили спектры поглощения. Спектр поглощения можно получить, располагая лишь небольшим количеством вещества (доли см^3) в любом агрегатном состоянии, в растворе, при разных температурах и давленых, окрашенного и непрозрачного в видимом свете, люминесцирующего и т. п.

Поглощение света веществом описывается законом Бугера-Ламберта-Бера, связывающим интенсивность монохроматического светового потока I_0 , падающего на образец, и потока I , прошедшего через него, с характеристиками молекул исследуемого (поглощающего) вещества и его концентрацией в образце:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l},$$

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

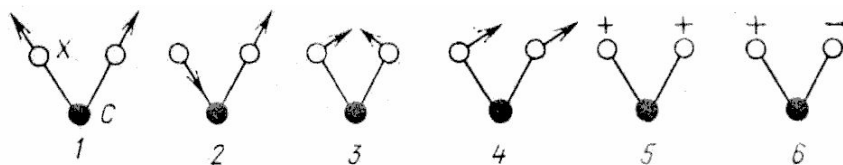


Рис. 6.1. Валентные (1, 2) и деформационные (3-6) колебания CX_2 -групп: 1 – симметричные; 2 – асимметричные; 3 – ножничные; 4 – маятниковые; 5 – веерные; 6 – крутильные.

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

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon c l = D,$$

где D – оптическая плотность вещества.

Спектр поглощения представляет собой зависимость пропускания $T = [I/I_0] \cdot 100$ (%) или оптической плотности $\lg(100/T)$ от волнового числа.

Поглощение света веществом в ИК-области спектра связано с возбуждением колебания молекул. Существуют два основных вида молекулярных колебаний (рис. 6.1): валентные, при которых атомы совершают колебания вдоль связи, при этом происходит изменение длин связей, соединяющих атомы; деформационные, при которых происходит изменение валентных углов между связями. Каждому типу связи соответствуют колебания определенной частоты, а следовательно, и полосы поглощения в ИК-спектре. Частоты этих колебаний сохраняются в спектрах различных соединений и называются характеристическими. После снятия спектра полимера по характеристическим полосам поглощения можно идентифицировать группы, входящие в его состав, а также и сам полимер.

Кроме частоты колебания (или волнового числа) каждая полоса в спектре может быть охарактеризована интенсивностью, шириной и типом поляризации. Интенсивность полосы характеризуется концентрацией функциональных групп, поглощающих свет с длиной волны λ , а также молекулярной структурой вещества. Так, наиболее интенсивными в спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям. Различают интенсивность в максимуме поглощения и интегральную интенсивность (площадь под спектральной кривой поглощения). Интенсивность в максимуме измерить проще и ею пользуются чаще. Полосы поглощения делят на сильные, средние и слабые в зависимости от высоты полосы в максимуме поглощения или от площади под спектральной кривой поглощения. Ширину полосы можно измерять на уровне половины ее высоты в максимуме (полуширина полосы). Если образец полимера ориентирован, то, используя поляризованный свет, для каждой полосы в спектре можно определить тип ее поляризации. Детальная интерпретация колебательного спектра макромолекулы связана с громоздкими вычислениями, однако в большинстве случаев можно ограничиться различными приближенными приемами.

Для интерпретации колебательных спектров полимеров необходимо и достаточно знать полосы поглощения характерных групп звена макромолекул. Иногда такая единица совпадает с мономерным звеном цепи (изотактический полипропилен), в некоторых случаях она содержит два мономерных звена (синдиотактический полипропилен, полиакрилонитрил), либо включает лишь "половину" мономерного звена (полиэтилен). При анализе спектра следует учитывать, что число характеристических колебаний для данной химической группы будет различно в зависимости от того, принадлежит ли эта

группа молекуле полимера или мономера. Например, рассмотрим характеристические колебания группы $-\text{CH}_2-$. В молекуле CH_2Cl_2 для нее характерны три характеристических колебания – два валентных в интервале частот 2940-2915 и 2885-2860 см^{-1} и одно ножничное деформационное колебание в интервале 1480-1460 см^{-1} . В полимерной молекуле, содержащей группы $-\text{CH}_2-$, следует ожидать шесть характеристических колебаний: удвоенное число указанных выше трех характеристических колебаний, поляризованных, однако, различным образом: параллельно и перпендикулярно оси цепи. В табл. 6.1 приведены длины волн сильных полос поглощения различных функциональных групп.

Таблица 6.1

Области характеристического поглощения различных функциональных групп

Группа	Область поглощения, см^{-1}	Группа	Область поглощения, см^{-1}
N-D	2600-2410	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (алифатическая)	1367
C-D	2200-2000		
O-H	3760-3360	CH_3 или CH_2	1475-1430
N-H	3470-3049	NO_2	1550-1340
C-H	3279-2703	$\text{C}\equiv\text{N}$	2300-2200
S-H	2690-2560	Фенильная	1500-1065 и 850-700
C-O (ненасыщенный C)	1300-1170	Карбонильная	1850-1650
C-O (насыщенный C)	1170-1050	Альдегидная и кетонная	1725-1690
C-Cl	750-600	Карбоксильная	1700-1670
CH_3C (алифатическая)	1375	Карбоксилатная	1610-1560
$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ (алифатическая)	1380, 1370 (дуплет)		

Совершенно очевидно, что альдегиды, кетоны и карбоксил – содержащие соединения нельзя идентифицировать только по положению полосы поглощения карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, которая входит во все эти молекулы. Кроме полосы поглощения, характерной для группы $\text{C}=\text{O}$, каждая другая функциональная группа дает дополнительную характеристическую полосу поглощения: альдегидная группа – полосу C-H, карбоксильная – OH. И всё же ИК-спектр не всегда позволяет однозначно решить вопрос о строении ве-

щества, точно его идентифицировать, так как часто в одной области спектра поглощают несколько групп и полосы поглощения перекрываются. Поэтому помимо ИК-спектра полимера для его идентификации необходимы результаты качественного и количественного элементного анализа.

Очень часто полосы в спектре могут быть диффузными, т.е. "размытыми". Это может быть обусловлено двумя причинами:

1) макроскопическими дефектами образца, например сильной неравномерностью пленки по толщине или высокой полидисперсностью и неравномерностью расположения частиц полимера в таблетке или суспензии;

2) несовершенной молекулярной структурой образца. К выводам о структуре и свойствах полимера на основе таких спектров следует относиться с большой осторожностью, так как каждая диффузная полоса может состоять из множества неразрешенных компонент.

Наряду с качественным определением строения сложных молекул ИК-спектроскопия дает возможность проводить количественный анализ полимеров, например, определять состав сополимера, содержание функциональных групп, наличие и содержание посторонних веществ в полимере, степень насыщенности и др.

Практически важной областью применения ИК-спектроскопии является измерение степени кристалличности, основанное на различиях в положении интенсивности полос поглощения в спектрах высококристаллического и полностью аморфного полимеров. Однако этот метод необходимо сочетать с другими независимыми методами измерения степени кристалличности.

В сочетании с другими физическими методами, например спектроскопией ЯМР высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом, ИК-спектроскопия может быть также использована для изучения стереохимической структуры макромолекулы.

В ИК-спектроскопии для регистрации спектров используют одно- и двухлучевые спектрометры. Однолучевой способ является весьма трудоемким и применяется в настоящее время редко. Двухлучевой способ получил широкое распространение, так как позволяет регистрировать непосредственно спектр поглощения исследуемого вещества в виде кривой зависимости T от $\lambda(\nu)$ или D от $\lambda(\nu)$; необходимость в каких-либо расчетно-графических операциях при этом исключается. Особенно широко применяются двухлучевые спектральные приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра-спектрофотометры, работающие по так называемому нулевому методу (рис. 6.2.).

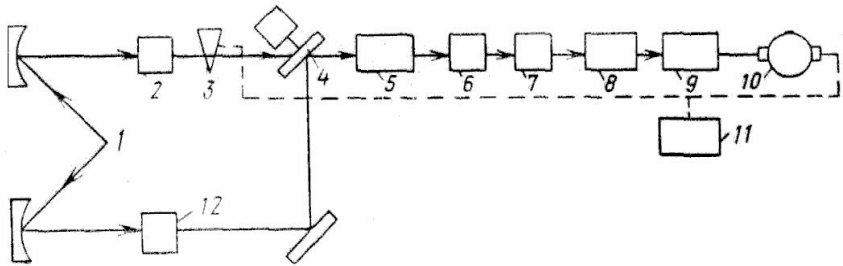


Рис. 6.2. Блок-схема двухлучевого спектрофотометра (пояснения в тексте)

От источника излучения 1 световой поток разделяется на два луча – рабочий поток, который проходит через образец 12 и поток, проходящий через кювету сравнения 2. Оба потока, проходя через модулятор 4, попеременно направляются на входную щель монохроматора 5, разлагаются призмой или дифракционной решеткой спектрометра и собираются термо- или фотоприемником 6, в котором, если энергии потоков не равны, возникает переменный электрический сигнал. Этот сигнал преобразуется усилителем 7 и выпрямителем 8 и при помощи моторов 9 и 10 приводит в движение фотометрическую систему 3 (диафрагму, клин), экранирующую поток сравнения до тех пор, пока его интенсивность не станет равной интенсивности рабочего потока, т. е. пока не исчезнет электрический сигнал. Фотометрическая система связана с пером самописца 11 и отградуирована в процентах пропускания (или оптической плотности). Длина волны излучения, проходящего через выходную щель, изменяется с постоянной скоростью (обычно с помощью вращающегося зеркала в призмном приборе или вращающейся дифракционной решетки). Самописец регистрирует спектральную кривую поглощения $T-\nu$ или $D-\nu$, состоящую из набора пиков разных высоты и ширины, укладываемых в исследуемом диапазоне длин волн инфракрасной области спектра.

Основными спектральными отечественными приборами, наиболее распространенными в научно-исследовательских лабораториях, являются двухлучевые ИКС-22, ИКС-14; из зарубежных приборов – получили распространение спектрофотометры UR-10, UR-20, Specord-75IR, M80 (ГДР). На этих приборах можно исследовать растворы полимеров, а также твердые полимеры в виде пленок, таблеток, паст.

Растворы рекомендуется использовать в тех случаях, когда исследуют не весь спектр, а лишь отдельные характеристические полосы, например при количественном анализе, когда требуется определить лишь поглощение для нескольких длин волн. Для приготовления растворов тщательно подбирают растворитель и устанавливают оптимальную концентрацию раствора, которая для большинства углеводородных полимеров обычно составляет 10-100 г/л. Толщина слоя раствора в кювете должна быть равна 0,1 мм. Используют преимущественно кюветы двух типов: постоянной толщины и разборные различных конструкций. Оба окошка кюветы делают из прозрачного материала- кварца, KBr, LiF, NaCl, KCl, CaF₂.

Используемые растворители должны быть достаточно прозрачными в области поглощения исследуемого вещества, не должны химически взаимодействовать с растворенным полимером, а также с материалом кювет. Очевидно, что при работе с кюветами, окна которых сделаны из соли щелочных и щелочноземельных металлов, нельзя использовать воду и содержащую воду растворители. Наиболее удобными растворителями в ИК-спектроскопии являются хлороформ, тетрагидрид углерода, тетрагидроэтилен и сероуглерод.

Пленки полимера для ИК-спектроскопии получают нанесением густого раствора полимера (определенной концентрации) на поверхность окошка кюветы и последующим испарением растворителя. Более разбавленные растворы наносят на поверхность ртути или воды в ограничительные кольца, определяющие площадь пленки. Из ряда полимеров можно получать пленки прессованием. Многие полимерные материалы можно разрезать на тонкие слои с помощью микротомы или других приспособлений.

Образцы в виде таблеток готовят растиранием тонко измельченного порошка галогенида щелочного металла (обычно KBr) с определенным количеством тонко измельченного полимера до образования однородной смеси с последующим вакуумированием в специальной пресс-форме и прессованием под давлением.

Используемые для ИК-спектроскопии пасты представляют собой суспензии полимера в минеральном масле. Естественно, что масло не должно обладать в исследуемой ИК-области собственным поглощением. Обычно для приготовления суспензий используют вазелиновое масло, прозрачное в широком спектральном интервале: 5000-3100, 2700-1500 см⁻¹ и 1300-70 см⁻¹. Для приготовления пасты полимер тщательно растирают в агатовой ступке и смешивают с небольшим количеством вазелинового масла. Затем образовавшуюся пасту наносят тонким слоем на одно из окошек разборной кюветы и накрывают сверху другим окошком; собранную таким образом кювету помещают в держатель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 6.1. Качественный структурно-групповой анализ мономера и полимера

Реактивы: порошкообразные полиметилметакрилат и полистирол, метилметакрилат, стирол, полистирол (пленка толщиной 25 мкм), вазелиновое масло.

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

Сначала производят градуировку прибора по пленке полистирола. Для этого ее закрепляют в держателе кюветы, помещают кювету в прибор и записывают спектр в соответствии с инструкцией к спектрофотометру. Получен-

ный спектр сравнивают со спектром эталона по характерным полосам поглощения в интервале $3100-2800$ и $2000-700$ см^{-1} (рис. 6.3).

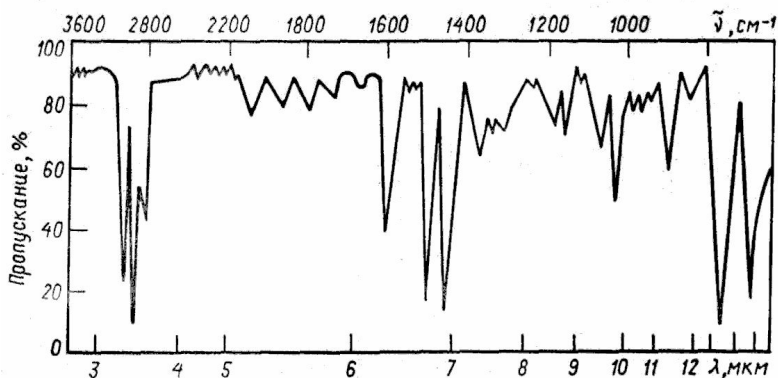


Рис. 6.3. ИК-спектр полистирола

Снятие ИК-спектра мономера. Каплю жидкого мономера помещают между двумя окошками разборной кюветы, закрепляют их в держателе и устанавливают в рабочем канале спектрофотометра. Из кристаллического мономера готовят суспензию (тщательно растирают 20-50 мг исследуемого вещества с 5 каплями вазелинового масла) и помещают ее в кювету спектрофотометра. Затем записывают спектр исследуемого мономера в широком интервале длин волн. По справочным данным интерпретируют наиболее интенсивные полосы поглощения исследуемого мономера.

Снятие ИК-спектра раствора полимера. Собирают две кюветы с произвольно выбранной, но одинаковой толщиной слоя и заполняют одну из них растворителем, а другую – раствором полимера заданной концентрации. Затем помещают кюветы в спектрофотометр и производят ориентировочную оценку спектра раствора. Если спектр не четкий и не вписывается в шкалу пропускания, то изменяют первоначально выбранную толщину слоя и повторно производят ориентировочную оценку спектра. Найдя опытным путем оптимальную толщину слоя раствора, записывают его спектр в широком интервале длин волн $700-4000$ см^{-1} . Далее по справочным данным интерпретируют спектр по наиболее интенсивным полосам поглощения.

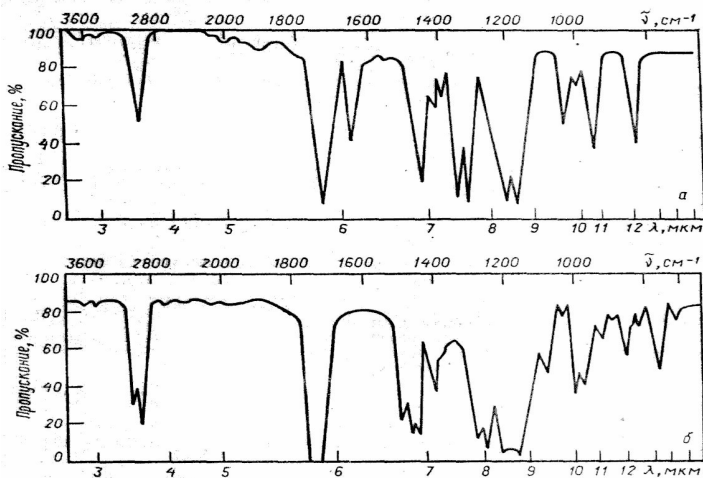


Рис. 6.4. ИК-спектры мономера и полимера:
 а – метилметакрилат (жидкость, $l=0,01$ мм); б – полиметилметакрилат (пленка)

Измерение ИК – спектра твердого полимера. Образец в виде пленки помещают между окнами разборной кюветы, закрепляют в держателе и устанавливают в рабочем канале спектрофотометра. Из порошка полимера готовят пасту по описанной выше методике. Затем записывают спектр исследуемого вещества в широком интервале длин воли. Полученный спектр интерпретируют, пользуясь справочными данными.

На рис. 6.4 в качестве примера приведены спектры метил-метакрилата и полиметилметакрилата. Метилметакрилат является сложным эфиром; из справочных данных видно, что наиболее интенсивные полосы поглощения сложных эфиров находятся в области $5,8$ мкм (1725 см^{-1}) – валентные колебания карбонильной группы $C=O$. В области $7,5$ - $9,5$ мкм в спектре наблюдается серия из четырех полос поглощения, которые вместе с полосой при $13,35$ мкм (790 см^{-1}) являются характеристическими для метакрилатной структуры $-CO-O-CH_3$. Доказательством наличия метильной группы являются полосы поглощения при 1380 и 2870 см^{-1} . Полоса поглощения при 1645 см^{-1} в спектре мономера обусловлена наличием двойной связи $C=C$. В спектре полимера эта полоса полностью исчезает.

Работа 6.2. Количественное определение карбонильных групп в полиэтилене

Реактивы: полиэтилен окисленный и неокисленный (пленки толщиной $0,4$ - $0,6$ мм).

Оборудование: двухлучевой спектрофотометр, пресс гидравлический лабораторный.

В ИК-спектрах полиэтилена, полученного различными способами, наблюдаются различия, которые обусловлены разветвлением макромолекул полиэтилена (рис. 6.5). Это дает возможность с помощью ИК-спектроскопии определить степень ненасыщенности, концентрацию метильных групп, боковых ответвлений в макромолекулах полиэтилена различных марок. Различие между окисленным и неокисленным образцами полиэтилена можно фиксировать по появлению в спектрах окисленных образцов полосы поглощения карбонильной группы при 5,8 мкм.

Образцы для анализа получают горячим прессованием на лабораторном прессе при температуре 150-160 °С и давлении 30 МПа. Для получения образца определенной толщины в пресс-форму вкладывают ограничитель соответствующей толщины с круглыми ячейками. Навеску образца полиэтилена G рассчитывают по формуле

$$G = \pi / (r^2 \delta \rho)$$

где r – радиус ячейки, см; δ – толщина образца, см; ρ – плотность полиэтилена, г/см³.

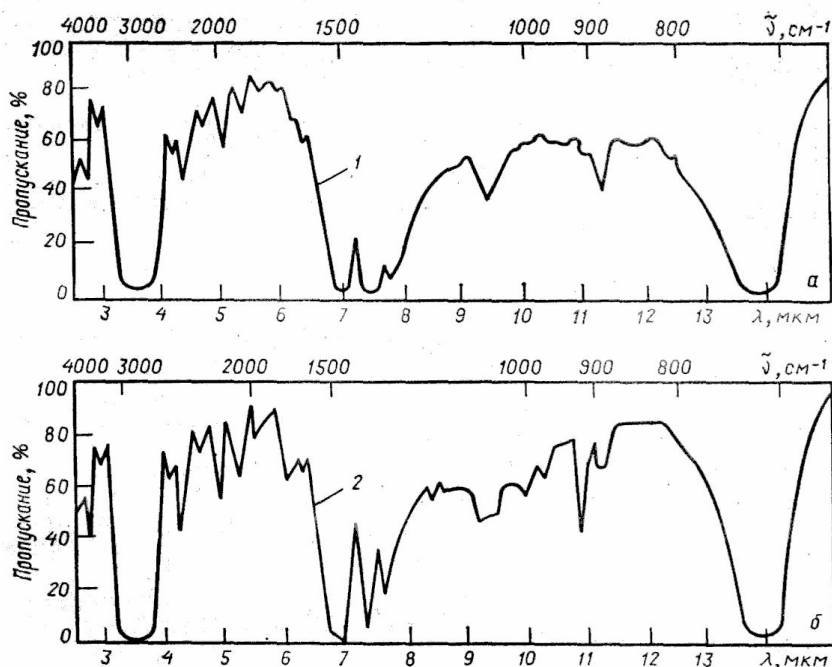


Рис. 6.5. ИК-спектры пленок полиэтилена, полученных горячим прессованием: а – полиэтилен низкой плотности ($l = 0,025$ мм); б – полиэтилен высокой плотности ($l = 0,5$ мм).

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

На рис. 6.6 представлен пример обработки спектрограммы для количественного анализа. Базовой линией называется касательная к кривой поглощения на участках минимума. Так, для полосы А процент пропускания может быть рассчитан по формуле $T_A = I_A/I_0 \cdot 100$, а для расчета оптической плотности необходимо воспользоваться выражением

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

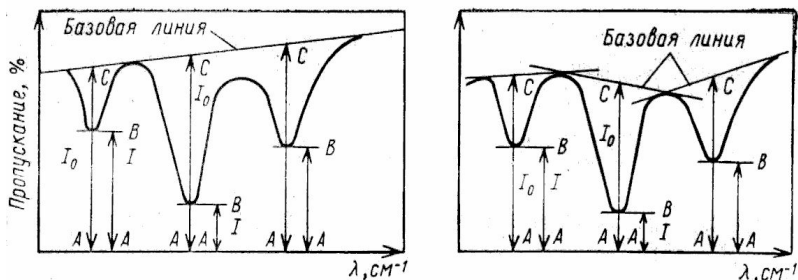


Рис. 6.6. Способы построения базовой линии

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

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

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

Контрольные вопросы

1. В чем сущность ИК-спектроскопического метода анализа полимеров?
2. Каковы особенности поглощения света веществом и какие виды колебаний вы знаете?
3. Каким законом описывается поглощение света веществом и что такое спектр поглощения?

4. Какова сущность качественного и количественного ИК-спектроскопического анализа вещества?
5. Дайте определение характеристическим полосам поглощения и приведите примеры их для наиболее распространенных химических групп.
6. Поясните принцип работы и принципиальную схему двухлучевого спектрофотометра.
7. Что такое волновое число и частота колебания?
8. Каковы способы приготовления образцов твердых веществ для ИК-спектроскопии?
9. Каковы причины, ухудшающие качество ИК-спектра?
10. Какую информацию можно получить при исследовании полимеров методом ИК-спектроскопии?

Литература

1. Таругина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: Пер. с англ./ Под ред. В. В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – С. 229-262. – Ч.1.
3. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров: Пер. с англ./ Под ред. Р. Г. Жбанкова. – М.: Мир, 1972. – 159 с.
4. Хаслам Д., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров: Пер. с англ./ Под ред. А.Я. Лазариса. – М.: Химия, 1971. – 432 с.
5. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Г. Клайна: Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – С. 244-283. – Т. 2.
6. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 227-237.

7. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Термический анализ применяется для исследования процессов, происходящих в индивидуальных веществах или многокомпонентных системах при нагревании или охлаждении и сопровождающихся изменением внутреннего теплосодержания системы. Термический анализ объединяет группу методов, отличающихся аппаратным оформлением и измеряемой характеристикой. Если измеряется температура образца, метод называется термографией, масса образца – термогравиметрией, количество выделившегося тепла – калориметрией, объем – дилатометрией и т.д.

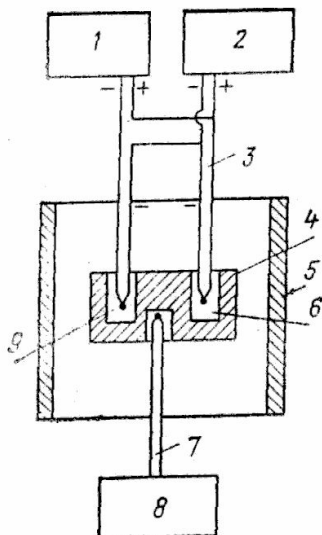


Рис. 7.1. Схема прибора для дифференциально-термического анализа:
1 – регистратор разности температур; 2 – регистратор температуры образца;
3 – комбинированная термопара; 4 – блок для исследуемого образца
и инертного вещества; 5 – печь; 6 – ячейка с исследуемым образцом;
7 – термопара; 8 – программный регулятор нагрева печи;
9 – ячейка с инертным веществом.

Дифференциально-термический анализ

При термографическом анализе регистрируемой характеристикой вещества является температура T как функция времени τ . При этом записывается термограмма в координатах $T - \tau$ (абсолютная схема эксперимента). Наиболее ценную информацию получают методом дифференциально-термического анализа (ДТА), при котором измеряется разность температур ΔT исследуемого образца и инертного эталона (рис.7.1). В качестве эталона используют вещество, не претерпевшее термических превращений в данном температурном ин-

тервале. При этом термограмма записывается в координатах ΔT - t (дифференциальная схема эксперимента). На рис. 7.2 представлена схематическая кривая ДТА полимера, охватывающая всю температурную область существования полимера. Пики, расположенные над основной (базовой) линией, обычно соответствуют экзотермическим процессам (кристаллизация, окисление), а пики под основной (базовой) линией – эндотермическим (плавление, деструкция), для стеклования характерен перегиб на кривой ДТА.

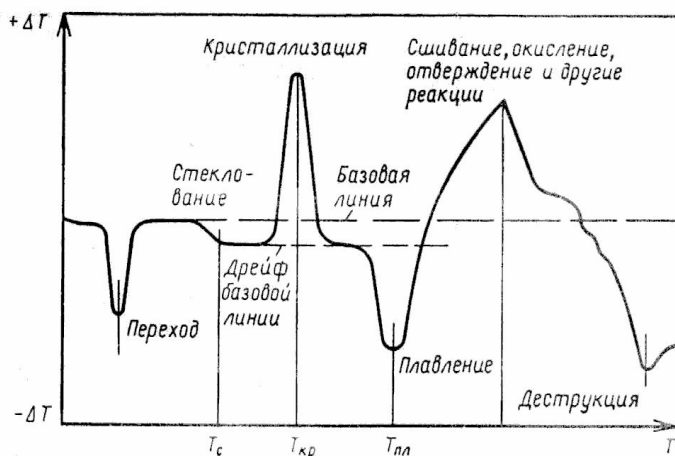


Рис. 7.2. Схематическая кривая дифференциально-термического анализа полимера

Превращения, происходящие в полимерах при изменении температуры, можно разделить на две группы – физические и химические.

Физические превращения. Физические переходы в полимерах, изучаемые методом ДТА, по мере повышения температуры располагаются в следующем порядке: стеклование, "холодная" кристаллизация, переходы типа кристалл-кристалл, кристаллизация из расплава, плавление. *Стеклование*, не являясь фазовым переходом, характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой. На кривых ДТА это отражается отклонением от базовой линии в сторону ступенчатого уменьшения ΔT . За температуру стеклования обычно принимают начало этого отклонения.

Кристаллизация полимеров обычно сопровождается выделением скрытой теплоты, что на термограммах выражается экзотермическими пиками (в том случае, если скорость кристаллизации выше скорости охлаждения или нагревания). Площади под пиками соответствуют теплоте фазовых превращений и по абсолютной величине одинаковы для кристаллизации и плавления. Однако отсутствие экзотермических пиков на термограммах не явля-

ется доказательством того, что кристаллизации не происходит, поскольку она может осуществляться очень медленно. Характерными точками пика являются температуры его начала, максимума и окончания. Некоторые полимеры (например, полиэферы, полиуретаны) могут кристаллизоваться при нагревании при температурах значительно ниже температуры плавления, но выше их температуры стеклования. Это называется "холодной" кристаллизацией. При этом происходит упорядочение близлежащих соседних звеньев в аморфных областях, не сопровождающееся перестройкой в расположении молекул. Экзотермический пик "холодной" кристаллизации предшествует эндотермическому пику плавления полимера.

Особенно часто с помощью ДТА исследуют процесс *плавления* полимеров, т. е. переход из кристаллического состояния в аморфное. Из-за дефектности кристаллической структуры полимеров эндотермический пик плавления находится в температурном интервале, ширина которого обусловлена неоднородностью макромолекул по молекулярной массе и особенностью структуры полимеров (степенью кристалличности, размером и типом надмолекулярных образований). Начало плавления определяют по началу резкого отклонения кривой ДТА от базовой линии (см. рис. 7.2), а за температуру плавления принимают температуру, соответствующую максимуму пика. Для многих полимеров характерно наличие на кривой ДТА в области плавления не одного, а двух или нескольких пиков. Это объясняется существованием в полимерах кристаллитов различной степени совершенства, а также полиморфизмом полимера, т. е. его способностью существовать в нескольких кристаллических модификациях. По площадям пиков плавления можно определить *теплоты плавления*, предварительно прокалибровав прибор по веществу с известной теплотой:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{эт}} \cdot A m_{\text{эт}}}{A_{\text{эт}} m}, \quad (7.1)$$

где ΔH – теплота плавления полимера, Дж/г; $\Delta H_{\text{эт}}$ – теплота плавления эталона, Дж/г; m и $m_{\text{эт}}$ – масса образца полимера и эталона, г; A и $A_{\text{эт}}$ – площади пиков полимера и эталонного вещества.

Например, для расчета истинных теплот плавления полиэтилена прибор калибруют по бензойной кислоте, теплота плавления которой 142,4 Дж/г.

Если известна теплота плавления ΔH^* полностью закристаллизованного полимера, то *степень кристалличности* α можно определить по уравнению

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H^*) \cdot 100 \quad (7.2)$$

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

Химические превращения. С помощью ДТА можно изучать процессы получения полимеров (определять оптимальные условия реакции, исследовать

довать влияние состава на их скорость и др.) и химические превращения полимеров. Например, можно определить оптимальные условия вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол, охарактеризовать способность полимера к окислению. Кроме того, ДТА широко применяют для оценки термостабильности и термодеструкции полимеров.

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

Существует много приборов для проведения ДТА (дифференциальных термографов), отличающихся устройством нагревательных элементов, регистрирующих приборов и т. п. Однако принцип действия всех этих приборов в общем один и тот же (см. рис. 7.1).

Термогравиметрический анализ

Некоторые химические процессы, протекающие в веществе при нагревании, сопровождаются изменением его массы (термоокисление, деструкция и др.). Поэтому метод ДТА может быть существенно дополнен применением термогравиметрического анализа (ТГА), сущность которого заключается в оценке изменения массы полимера в зависимости от температуры. Разновидностями ТГА являются: а) изотермическая (или статическая) термогравиметрия (ТГ), когда массу образца измеряют во времени при постоянной температуре; б) квазистатическая (или ступенчатая), когда образец выдерживают при какой-либо температуре до постоянного значения массы с последующим ступенчатым повышением температуры образца; в) динамическая, когда измеряют массу образца при непрерывном нагревании с определенной скоростью.

Кривая зависимости изменения массы от температуры называется термогравиметрической кривой или кривой ТГ. По кривой ТГ можно определить *термостабильность (термостойкость)* полимера. Термостабильность оценивается температурой начала разложения полимера T_n , при которой начинается потеря массы и кривая ТГ отклоняется от исходного нулевого значения, а также температурами T_{10} , T_{20} , T_{30} , при которых происходит потеря 10, 20 и 50 % массы в одних и тех же условиях эксперимента (скорость нагрева, среда и т.д.). Температура, при которой происходит полное разложение вещества, называется конечной температурой разложения T_k .

Деривативная термогравиметрия

Деривативная термогравиметрия (ДТГ) регистрирует скорость изменения массы вещества во времени. Кривая ДТГ записывается в виде ряда пиков, положение которых совпадает по температурной шкале со ступенями кривой ТГ (рис. 7.3). С помощью кривых ДТГ можно определить температурные пределы реакции и температуру, соответствующую максимальной скорости реакции. Математической обработкой кривых ТГ и ДТГ можно рассчитать кинетические параметры процесса деструкции вещества: энергию активации E_a и порядок реакции

п. Предложено несколько методов расчета, из которых наибольшее применение нашли метод Фримена и Кэрола и метод двойного логарифмирования.

Метод Фримена и Кэрола. Согласно этому методу для текущей скорости разложения ω_m конденсированного вещества, соответствующей температуре T , в данный момент времени τ справедливо выражение

$$\omega_{\tau} = -dG/dT (Z/\beta)e^{E_a/RT} G^n, \quad (7.3)$$

где G – масса образца, расходуемого в реакции, мг; T – температура, К; Z – предэкспонента в уравнении Аррениуса; β – скорость нагрева, К/мин; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К).

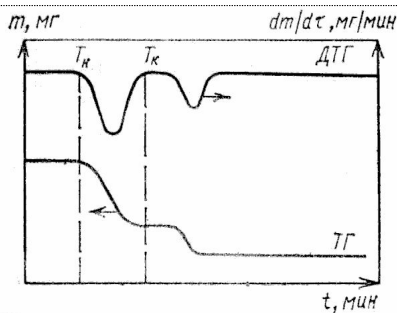


Рис. 7.3. Типичные кривые ТГ и ДТГ

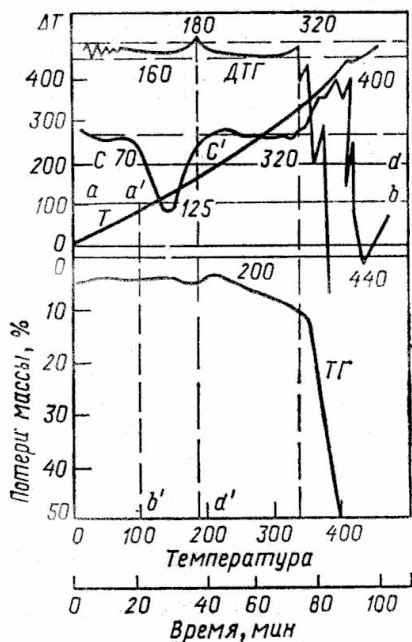


Рис. 7.4. Дериватограмма полиэтилена: ТГ – термогравиметрическая кривая; ДТГ – кривая дифференциального термогравиметрического анализа; ДТА – кривая дифференциально-термического анализа; Т – кривая изменения температуры

Если уравнение (7.3) применить для двух температур при $\beta = \text{const}$, то после логарифмирования и вычитания одного из другого получаются следующие выражения:

$$\Delta \lg \omega_T - n \Delta \lg G - (E_a / 2,303R) \Delta(1/T), \quad (7.4)$$

или

$$\Delta \lg \omega_T - n \Delta \lg G - (E_a / 2,303R) \Delta(1/T), \quad (7.5)$$

где

$$\omega_T = \omega_T \beta. \quad (7.6)$$

Таким образом, из одной кривой ТГ могут быть найдены величины E_a и n . Для этого необходимо построить зависимости $\lg \omega_T$ от $\lg G$ и $\lg \omega_T$ от $1/T$. По тангенсу угла наклона первой из них находят порядок реакции n , второй – энергию активации $E_a = 2,303R \text{tg} \alpha$.

Метод двойного логарифмирования. При постоянной скорости нагревания с учетом того, что термоокислительная деструкция полимеров протекает, как правило, по реакции первого порядка справедливо уравнение

$$\ln[\ln(G_i / G)] = -\frac{E}{RT} + \ln \left[\frac{Z \Delta T}{\beta} \right], \quad (7.7)$$

где $\Delta T = T - T_i$ – постоянная величина; G_i и G – масса образца при температурах T_i и T .

Построив графическую зависимость в координатах $\ln[\ln(G_i / G)] - 1/T$ и определив тангенс угла наклона полученной прямой, по уравнению $E_a = RT \text{tg} \alpha$ можно рассчитать E_a процесса термодеструкции полимера. Методика расчета E_a термодеструкции полимеров обоими методами приведена в работе 7.2.

Наиболее распространенным и универсальным прибором для проведения ДТА и ТГА является дериватограф системы Паулик-Эрдеи фирмы MOM (Венгрия). Прибор работает автоматически, запись температурных кривых и убыли массы осуществляется фоторегистрирующим прибором или самописцем. Равномерность прогрева печи обеспечивается программным управлением при скорости подъема температуры 0,5-20 °С/мин; максимальная температура печи составляет 1200-1500 °С. С помощью дериватографа на одном образце можно одновременно определять потерю массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ), тепловые эффекты (кривая ДТА) и изменение температуры (кривая T). Типичные кривые, полученные на дериватографе, приведены на рис. 7.4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 7.1. Идентификация полимеров методом дифференциально-термического анализа

Реактивы: смеси полимеров (полиэтилен высокой и низкой плотности, полиэтилен высокой плотности и изотактический полипропилен, полиамид 6,6 и полиамид 6,10) – по заданию преподавателя, оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

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

Приготавливают указанные смеси тонкоизмельченных полимеров в мольном отношении 1:4, 1:1 и 4:1. Навески приготовленных смесей и эталона (по 0,1 г) помещают в тигли и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору.

Затем на кривые ДТА наносят температуры плавления компонентов смеси, определяют теплоту плавления компонентов по отношению к бензойной кислоте [по уравнению (7.1)] и идентифицируют полимеры, пользуясь справочными данными. Далее по кривым ТГ определяют термостойкость исследуемой смеси, температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 5, 10 и 20 % массы исследуемых смесей полимеров – T_5 , T_{10} и T_{20} .

Работа 7.2. Оценка влияния стабилизатора на термостойкость полиэтилена

Реактивы: полиэтилен низкой плотности, стабилизированный и не-стабилизированный, оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

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

Навески исследуемых полимеров и эталона (по 0,1 г) помещают в тигли и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору.

Затем по кривым ДТА определяют температуры плавления образцов полиэтилена, начала окисления и деструкции; на кривых ТГ отмечают температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50 % массы исследуемых полимеров – T_{10} , T_{20} и T_{50} .

Обработка результатов. Расчет энергии активации E_a термодеструкции может быть произведен двумя методами.

1. *Метод Фримена и Кэрла.* На крутом участке кривой ТГ отмечают несколько точек (рис. 7.5), определяют в каждой точке убыль массы G_i и рассчитывают температурные скорости разложения ω_{Ti} . Скорость разложения в

каждой точке кривой ТГ равна тангенсу угла наклона касательной к кривой в этой точке, т. е. для точки 1 (см. рис. 7.5).

$$\omega_{T_1} \operatorname{tg} \alpha = BC / AB = \Delta G_T / \Delta T.$$

По уравнению (7.6) рассчитывают ω_{T_1} , определяют $\lg \omega_{T_1}$ и результаты вносят в табл. 7.1. Аналогично рассчитывают $\lg \omega_{T_i}$ для других точек кривой ТГ.

По полученным данным строят логарифмическую зависимость $\lg \omega_T = f \lg G$ и полулогарифмическую $\lg \omega_T = f(1/T)$. Из полулогарифмической зависимости определяют тангенс угла наклона этой прямой $\operatorname{tg} \alpha$.

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta \lg \omega_T / \Delta(1/T).$$

Из уравнения (7.5) следует, что

$$E_a = 2,303 R \operatorname{tg} \alpha = (19,139/1000) \operatorname{tg} \alpha \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad [R = 8,31 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})].$$

Из логарифмической зависимости по тангенсу угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha'$ можно определить порядок реакции n :

$$n = \operatorname{tg} \alpha' = \Delta \lg \omega_T / \Delta \lg G.$$

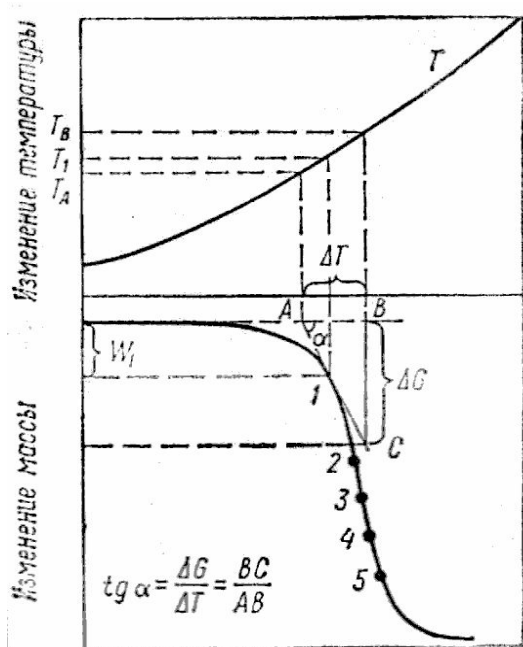


Рис. 7.5. Графическое определение скорости разложения полимера

2. Метод двойного логарифмирования. Для расчета E_a на кривой ТГ отмечают температуру начала деструкции и затем через интервал 10°C

убыль массы образца ΔG_i при соответствующей температуре T , находят $\Delta G_i/\Delta G_{i+1}$ и дважды логарифмируют. Полученные данные заносят в табл. 7.2.

По полученным данным строят прямую в координатах $\sqrt{\ln \ln(G_i/G_{i+1}) - (1/T) \cdot 10^3}$, определяют тангенс угла наклона этой прямой $\text{tg} \alpha$ и по формуле $E_a = R \text{tg} \alpha$ [$R = 8,31$ кДж/(моль·К)] рассчитывают E_a деструкции исследуемых образцов.

Таблица 7.1

Форма записи результатов

№ п/п	T , К	ΔG_i , %	$(1/T) \cdot 10^3$, K^{-1}	ω_{T_i}	$\omega_{\tau_i} = \omega_{T_i} \beta$	$\lg \omega_{\tau_i}$	$\lg G_i$

Таблица 7.2

Форма записи результатов

№ п/п	T , К	G_i , %	G_i/G_{i+1}	$\ln \ln(G_i/G_{i+1})$	$(1/T) \cdot 10^3$, K^{-1}

Работа 7.3. Исследование процесса поликонденсации смесей фенола и формальдегида различного состава

Реактивы: фенол кристаллический, формальдегид (37%-й водный раствор); соляная кислота (конц.), оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

Оборудование: дериватограф, тигли, чашка фарфоровая, ванночка для обработки фотобумаги, микробюретка на $0,1 \text{ см}^3$.

Приготавливают смеси фенола и формальдегида различного состава с содержанием фенола 10, 30, 60, 70, 80, 90 % (масс.) и добавляют в качестве катализатора концентрированную HCl из расчета $0,024 \text{ см}^3$ на 10 г смеси. *Работу проводить под тягой!* Смеси помещают в тигли (по 0,1-0,2 г) и подвергают анализу на дериватографе согласно инструкции к прибору. Условия проведения анализа, навеска, количество катализатора – строго постоянны для всех опытов, так что тепловой эффект реакции зависит только от содержания фенола. По кривым ДТА определяют температурный интервал реакции поликонденсации.

Контрольные вопросы

1. Какую группу методов объединяет термический анализ?
2. В чем сущность дифференциально-термического анализа (ДТА)?
3. Какие физические и фазовые переходы в полимерах можно исследовать методом ДТА?
4. Охарактеризуйте возможности ДТА в исследовании химических превращений полимеров.
5. Какую информацию можно получить в результате термогравиметрического анализа (ТГА) полимеров?
6. Какие разновидности термогравиметрии вы знаете?
7. Каким образом по кривым ДТА можно определить степень кристалличности полимера?
8. Какими температурными характеристиками оценивается термостабильность полимера?

Литература

1. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – М.: Наука, 1970. – 419 с.
2. Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – С. 171-202. – Ч.2.
4. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 250-262.

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел I. Получение полимеров	3
1. Цепная полимеризация	3
1.1. Радикальная полимеризация	3
1.2. Ионная полимеризация	17
2. Поликонденсация	23
2.1. Феноло- и амидо- формальдегидные олигомеры и полимеры	23
2.2. Сложные полиэфиры (полиарилаты)	31
3. Полиприсоединение	41
4. Химические превращения полимеров	48
Раздел II. Физические и физико-химические методы исследования полимеров	55
5. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров	55
6. Исследование полимеров методом ИК-спектроскопии	70
7. Термический анализ полимеров	82

ёёёёёёёё

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Афаунова Зинаида Ивановна
Шустов Геннадий Борисович
Машуков Нурали Иналович
Шетов Руслан Адиевич
Мирзоев Руслан Сабирович
Афаунов Виктор Владимирович

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Для специальностей: 011000 – Химия, 011600 – Биология;

Для направления: 510500 – Химия

Редактор *Л.М. Хакулова*

Компьютерная верстка *Е.Х. Гергоковой*

Корректор *Е.Г. Скачкова*

Изд. лиц. Серия ИД 06202 от 01.11.2001.

В печать 11.11.2003. Формат 60x84 ¹/₁₆. Печать трафаретная.

Бумага газетная. 5.35 усл.п.л. 4.5 уч.-изд.л.

Тираж 150 экз. Заказ № _____ .

Кабардино-Балкарский государственный университет.

360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Полиграфическое подразделение КБГУ.

360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.