

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

Методичні вказівки до лабораторного практикуму
та завдання для самостійної роботи
для студентів факультету хімії та фармації

ОДЕСА
2023

УДК 66.096.4(076)
B536

Укладачі:

С. М. Савін, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти.

О. Е. Марцинко, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти.

Рецензенти:

Шевченко О.В. доктор хімічних наук, професор кафедри органічної та фармацевтичної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова.

Федько Н.Ф. кандидат хімічних наук, доцент органічної та фармацевтичної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету
хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 9 від 30 червня 2023 р.*

B536 **Високомолекулярні** сполуки : методичні вказівки до лабораторного практикуму та завдання для самостійної роботи для студентів факультету хімії та фармації / уклад.: С. М. Савін, О. Е. Марцинко. – Одеса : Олді+, 2023. – 76 с.

Методичні вказівки до лабораторного практикуму та завдання для самостійної роботи призначені для студентів-бакалаврів спеціальності 102 «Хімія» для закріплення теоретичних знань з курсу «Високомолекулярні сполуки» та отримання навичок виконання основних операцій при проведенні синтезу полімерів, дослідженні кінетичних закономірностей реакцій полімеризації та поліконденсації та вивченні фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів. Матеріал методичних вказівок передбачає самостійну підготовку студентів при виконанні різного рівня складності лабораторних робіт з використанням рекомендованої літератури і контрольних запитань.

УДК 66.096.4(076)

ВСТУП

Методичні вказівки з курсу «Високомолекулярні сполуки» розроблені для студентів спеціальності 102 «Хімія». Мета методичних вказівок – закріплення у студентів теоретичних знань та отримання навичок виконання основних операцій при проведенні синтезу високомолекулярних сполук, дослідженні його кінетичних закономірностей та при вивченні фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів.

Курс включає найбільш важливі аспекти науки про високомолекулярні сполуки і дозволяє осмислити особливості фізико-хімічних властивостей полімерів, обумовлених великими розмірами, ланцюговою будовою макромолекул і визначити практичну цінність їх як незамінних матеріалів для використання в різних галузях промисловості, науки і техніки.

Практикум містить сім основних розділів хімії високомолекулярних сполук:

- якісний аналіз полімерів;
- основні кінетичні закономірності ініційованої полімеризації вінілових мономерів;
- отримання полімерів методом кополімеризації і визначення їх кількісного складу;
- синтез полімерів методом поліконденсації на основі бі- і трифункційних мономерів;
- розчини полімерів;
- фізико-механічні властивості полімерів;
- хімічні реакції полімерів.

Теоретичний матеріал і експериментальні роботи практикуму відповідають навчальній програмі курсу «Високомолекулярні сполуки». Методичні вказівки передбачають також самостійну підготовку студентів при виконанні різного рівня складності лабораторних робіт з використанням рекомендованої літератури і контрольних питань. За результатами виконаних робіт студент проводить необхідні розрахунки і складає звіт, в який включаються: завдання, мета роботи, схема або малюнок установки, обробка результатів дослідів і відповідні висновки.

Матеріал методичних вказівок сприяє формуванню у студентів наступних компетенцій з курсу «Високомолекулярні сполуки»:

- засвоєння основних понять (високомолекулярні сполуки або полімери, мономер, ступінь полімеризації, гнучкість макромолекули, фізичний стан полімерів, в'язкотекучий стан, високоеластичний стан, склоподібний стану, реакції полімеризації і поліконденсації, хімічна модифікація полімерів і ін.);
- застосовування набутих теоретичних знань для опису способу отримання і властивостей високомолекулярних сполук;
- прогнозування властивостей полімерних матеріалів, виходячи з їх складу, способу отримання, будови та структури;
- використання теоретичних знань про особливості і специфіку полімерів з метою застосування їх на практиці;

– вміння працювати з хімічними реактивами (мономери, ініціатори, каталізатори та ін.), спеціальним лабораторним обладнанням, дотримуючись правил техніки безпеки;

– вміння ставити хімічний експеримент, пов'язаний з синтезом і вивченням властивостей отриманих полімерів;

– набуття навичок корпоративного мислення і комунікативних компетенцій при роботі в період виконання лабораторних робіт в парі та мікрогрупах;

– набуття навичок різних видів аудиторної та позааудиторної самостійної роботи (вміння отримувати знання з різних джерел інформації при підготовці до лекцій і практичних занять, при написанні рефератів, конспектів, виконанні контрольних завдань та ін.).

Автори висловлюють щире подяку співавторам попередньої редакції методичних вказівок доценту Іванченку П.О. та Грековій А.В.

ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

На першому занятті провести інструктаж з техніки безпеки і зафіксувати його в журналі «Техніка безпеки». При роботі в хімічній лабораторії необхідно знати і суворо дотримуватися правил з техніки безпеки, так як це забезпечує особисту безпеку і безпеку оточуючих людей.

Загальна техніка безпеки при роботі в хімічній лабораторії

1. Робоче місце необхідно утримувати в чистоті і порядку, не захащувати його сторонніми предметами.
2. При роботі дотримувати порядок і послідовність операцій, зазначених в керівництві.
3. Реактиви загального користування не забирати на робочі місця.
4. Сухі реактиви брати за допомогою пластмасових або порцелянових шпатель.
5. При нагріванні або кип'ятінні рідини в пробірці виконувати нагрів по всьому об'єму, при цьому отвір пробірки має бути направлено від себе і працюючих поруч.
6. Всі досліди з органічними речовинами виконувати тільки в витяжній шафі.
7. Використаний хімічний посуд мити відразу після досліду.
8. Під час роботи дотримуватися тиші.
9. Після закінчення лабораторної роботи робоче місце повинно бути приведено в порядок.

Техніка безпеки при роботі з мономерами і ініціаторами

Більшість мономерів, що застосовуються для отримання полімерів, надзвичайно небезпечні в пожежному відношенні, так як це органічні речовини і легколеткі рідини. Виконання багатьох робіт вимагає застосування таких розчинників, як бензен, толуен, етиловий спирт та ін. Всі ці речовини з повітрям можуть утворювати суміші, що вибухають при зіткненні з джерелами займання (іскра, полум'я, нагріта поверхня). Особливо небезпечними є речовини, які використовуються в якості ініціаторів полімеризації (пероксид бензоїлу, гідропероксид ізопропилбензену і ін.). При необережному використанні вони можуть розкладатися з вибухом. Багато речовин, що застосовуються при виконанні робіт, є токсичними. Неакуратність, неуважність, недостатнє знайомство з властивостями речовин і правилами безпечної роботи з ними можуть призвести до нещасних випадків.

Вогнебезпечні речовини

Приступаючи до роботи з речовинами, що представляють небезпеку в пожежному відношенні, потрібно завжди враховувати можливість спалаху або пожежі. Необхідно вивчити властивості застосовуваних речовин і знати, де перебувають в лабораторії засоби пожежогасіння та вміти користуватися ними. Для нагрівання легкозаймистих рідин дозволяється користуватися тільки приладами з закритим обігрівом. Для рівномірного кипіння перед нагріванням в рідину слід помістити «кипільки» (шматочки пемзи, неглазурованої порцеляни або капіляри діаметром 0,2 – 0,4 мм, запаяні з одного кінця).

Пероксидні сполуки як ініціатори полімеризації.

Пероксидні сполуки є нестійкими сполуками, і багато з них здатні розкладатися з вибухом. Вибух пероксидних сполук може бути викликаний струсом, нагріванням, тертям, зіткненням з каталізаторами їх розкладання або попаданням на них прямого сонячного світла. Тому їх не можна зберігати в ємностях з притертими пробками. При роботі з пероксидами і гідропероксидами обов'язково застосовувати засоби захисту (щиток для обличчя, товсті резинові рукавички, захисний екран).

Фізіологічна небезпека

Ненасичені поліестерні смоли можуть становити небезпеку для здоров'я. Фізіологічна небезпека визначається головним чином мономерами, що входять до складу смол в якості розчинника. Стирол, який, як і всі ароматичні вуглеводні діє шкідливо на нервову систему, кров і кровотворні органи, викликає ураження печінки, подразнює слизові оболонки. При попаданні на шкіру стирол може викликати подразнення, розтріскування, сухість, дерматит. Гранично допустима концентрація стиролу в повітрі -5 мг/м^3 . Метилметакрилат є менш токсичним, його гранично допустима концентрація – 50 мг/м^3 . Пари бензену та толуену так само діють на нервову систему, мають подразнюючу дію і впливають на кровотворні органи.

Застереження щодо зберігання

Складське приміщення, яке використовується для зберігання хімічних реагентів, повинно відповідати всім вимогам, що пред'являються до приміщень для зберігання легкозаймистих і вибухонебезпечних речовин. З метою недопущення виділення в повітря летких розчинників необхідно зберігати їх в щільно закритій тарі. Великі ємності для зберігання повинні бути заземлені. Пероксидні ініціатори повинні зберігатися в провітрюваних неопалюваних приміщеннях при температурі не вище 25°C . Не допускається зберігання ініціаторів при впливі прямого сонячного світла і поруч з різними джерелами тепла: обігрівачами, паровими трубами і т.д.

Прискорювачі зберігають в аналогічних умовах. При цьому прискорювачі і ініціатори повинні зберігатися окремо, тому що при їх контакті (наприклад, при пошкодженні тари) відбувається займання та вибух.

1. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРІВ

У повсякденній практиці перед хіміком (технологом) може встати завдання визначення природи полімеру, з якого виготовлена плівка, покривний матеріал, пластиковий виріб і т.д. Не дивлячись на те, що це дуже непросте завдання навіть для хіміка-аналітика, в першому наближенні для найбільш поширених полімерних матеріалів можна досить швидко вирішити це питання виходячи з його поведінки при спалюванні, за зовнішнім виглядом і запахом продуктів піролізу. Так, наприклад, полімери та кополімери вінілхлориду виділяють газоподібний хлороводень, нітроестери целюлози дуже інтенсивно горять і виділяють оксиди нітрогену, ацетати целюлози при горінні пахнуть паленим папером і т.д.

Під час піролізу зразка полімеру можна за допомогою вологого лакмусового папірця перевіряти реакцію продуктів розкладу. Слабокислі пари утворюються при розкладанні похідних целюлози, сильнокислі – з полівінілхлориду і його кополімерів. Лужне середовище характерне для нітрогеновмісних полімерів (поліамідів, поліуретанів). Нейтральні продукти розкладання виділяються при піролізі поліолефінів, каучуків, поліестерів.

Лабораторна робота 1. Ідентифікація полімерних матеріалів

Мета роботи: ознайомлення з наближеними методами визначення природи полімеру, з якого виготовлені плівкові матеріали за характером горіння, кольором полум'я і запахом продуктів піролізу.

Обладнання та реактиви: спиртовий пальник, пробірка з пришліфованою пробкою, мідний дріт, зразки полімерів, індикатор (лакмус), розчинники (бензен, розчинник-647, тетрахлористий карбон), концентровані нітратна і сульфатна кислоти, концентрований розчин гідроксиду натрію.

Порядок роботи.

1. Представлені зразки полімерного матеріалу спалюють у полум'ї спиртівки і піддають піролізу. За характером горіння і за запахом і зовнішнім виглядом продуктів піролізу визначають природу полімеру, з якого виготовлені зразки.

2. Досліджують дію розчинників різної природи на розчинення полімерів

3. Визначення впливу кислот і лугів на полімер при кімнатній температурі і при нагріванні.

Методика проведення роботи і обробка результатів.

На кінці очищеного і попередньо прокаленого мідного дроту роблять петлю, в якій закріплюють зразок полімерної плівки або пластика і вносять його в середню безбарвну частину полум'я пальника або спиртівки. Якщо зразок запалюється і горить, то виводять дріт з полум'я і продовжують спостереження. Відзначають характер горіння (горить, не горить, саме згасає), колір полум'я, його форму, наявність диму, кіптяви, зольного залишку. Для проведення піролізу полімерний зразок (приблизно 0,02 г) поміщають на дно пробірки з термостійкого скла зі шліфом і нагрівають в середній частині полум'я спиртівки

протягом 5 хв. Під час цієї процедури полімер починає розкладатися і утворюються леткі продукти, що заповнюють об'єм пробірки. Перед визначенням запаху продуктів розкладання отвір пробірки закривають пробкою і перевертають пробірку догори дном. Це полегшує визначення запаху в разі утворення невеликої кількості пари. Через 1-2 хв пробку відкривають і обережно вдихають запах продуктів розкладання. Свої враження зіставляють з даними табл. 1.1 і роблять висновок про природу представлених зразків полімерів.

Завдання. Кожній групі студентів видається декілька різних зразків. Необхідно якісним шляхом визначити полімерний матеріал, скласти і заповнити таблицю згідно з отриманими даними.

На підставі отриманих експериментальних даних зробити висновки. Записати для певних полімерів структурні формули і основні фізико-хімічні властивості.

Дія хімічних речовин на полімери

Дрібні шматочки (плівки) полімеру поміщають в окремі пробірки з розчинниками (виходять в'язкі розчини), лугами або кислотами. Спостерігають, що відбувається з полімером при кімнатній температурі, а потім при нагріванні.

Полімер	розчинник			луг	кислота (конц)	
	бензен	розчинник 647	CCl ₄	NaOH	HNO ₃	H ₂ SO ₄

*** Досліди проводять у витяжній шафі !!**

Запитання для самоконтролю:

1. Чи відносяться полімери до хімічно чистих речовин? Відповідь обґрунтувати.
2. Пояснити необхідність застосування декількох критеріїв для класифікації полімерів.
3. Чи може бути застосований принцип Ле-Шательє до процесу полімеризації? Чому при звичайних умовах процес полімеризації є незворотнім?
4. Принципи ідентифікації полімерів.
5. Макромолекулярні маси полімерів і способи їх розрахунку.
6. В яких фізичних величинах одиницях виражають молекулярну масу полімерів?

Таблиця 1.1

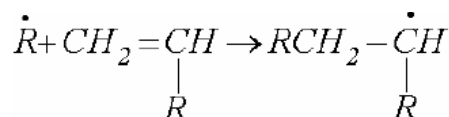
Ідентифікація полімерів

№	Полімер	Поведінка в полум'ї	Характеристика полум'я	Характер горіння	Поведінка при піролізі	Запах продуктів термічного розкладання
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

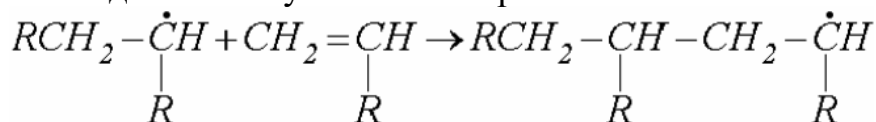
2. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ КІНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ

Радикальна полімеризація

При радикальній полімеризації активним центром є вільний радикал, що виникає в той чи інший спосіб: з молекули мономера під впливом будь-якого виду енергії або при розкладанні спеціально введенного ініціатора. Вільний радикал вступає в реакцію з різними мономерами, що мають ненасичені зв'язки, роз'єднує р-електрони: притягує один з них, при цьому утворюється пара; інший електрон з протилежним спіном залишається неспареним на зовнішній орбіталі другого атома карбону і визначає вільнорадикальну структуру сполуки, що утворилася:



Новий радикал взаємодіє з молекулою мономера за тим самим механізмом:



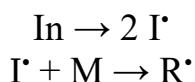
Ця стадія називається зростанням ланцюга, причому зростаючий ланцюг залишається вільним макрорадикалом, до тих пір, поки не відбудеться його обрив в результаті взаємодії двох радикалів (рекомбінаційний обрив), диспропорціонування або реакції передачі ланцюга, яка відбувається, зазвичай, при взаємодії активних центрів або зростаючих макрорадикалів з мономером, домішками, розчинником і т. п. Так як утворення вільного радикала є ендотермічним процесом, молекулі мономера має бути надана значна кількість енергії (теплової, світлової або будь-якої іншої). Відповідно, за способом ініціювання розрізняють термічну, фотохімічну і радіаційну полімеризацію.

Ініціювання мономера під впливом вільного радикала, що утворився в результаті розкладу ініціатора (речовини, що утворює при розкладі вільні радикали), називають хімічним ініціюванням, а полімеризацію – ініційованою. В хімічній промисловості найбільш поширеними методами радикального ініціювання є термічний спосіб та спосіб із використанням ініціаторів. Як ініціатори застосовуються різні органічні і неорганічні пероксиди, гідропероксиди, деякі азо- і діазосполуки, які легко розкладаються на вільні радикали при підвищенні температури. Кількість ініціатора, що застосовують для радикальної полімеризації, зазвичай невелика і коливається в межах від 0,1 до 1% від маси мономера.

Для прискорення розкладу ініціатора широко використовують добавки, які знижують енергію активації в результаті протікання окисно-відновних реакцій. Енергія активації ініціювання знижується в останньому випадку до 33,6 кДж/моль (8 ккал/моль), що дозволяє проводити полімеризацію при невисоких температурах (20-30°C).

Як і будь-який ланцюговий процес, ініційована полімеризація протікає через три основні стадії:

1) ініціювання

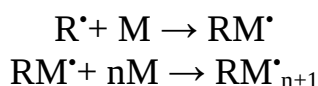


швидкість якого $V_{\text{ін}}$ визначається рівнянням

$$V_{\text{ін}} = 2k_{\text{розп}} f [\text{In}]$$

де $k_{\text{розп}}$ – константа швидкості розпаду ініціатора; f – коефіцієнт ефективності ініціатора In , введення якого викликане тим, що частина радикалів, виникаючих при розпаді ініціатора, рекомбінується і, отже, не бере участь в реакції ініціювання;

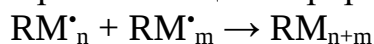
2) росту ланцюга



швидкість $V_{\text{зр}}$ описується рівнянням:

$$V_p = k_p [\text{R}^{\bullet}] [\text{M}]$$

3) обриву ланцюга шляхом рекомбінації макрорадикалів:



Швидкість цієї стадії дорівнює

$$V_o = k_o [\text{RM}_n^{\bullet}]^2$$

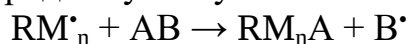
Загальна швидкість реакції визначається найбільш повільною стадією – ініціюванням – і може бути розрахована виходячи з часних рівнянь, що характеризують основні стадії полімеризації:

$$V = k [\text{In}]^{0.5} [\text{M}]$$

Середній ступінь полімеризації дорівнює $\bar{P} = V_p / V_o$, обернено пропорційна кореню квадратному з концентрації ініціатора:

$$\bar{P} = [\text{M}] / [\text{In}]^{0.5}$$

Поряд з цими основними реакціями в залежності від умов і природи мономера, ініціатора, наявності розчинника та інших добавок може мати місце передача ланцюга на мономер, полімер, розчинник, ініціатор і т. п. В процесі передачі ланцюга матеріальний ланцюг обривається (його зростання припиняється), а кінетичний продовжує існувати:



тому:

$$\bar{P} = V_p / V_{\text{пер}}$$

У цьому випадку швидкість реакції передачі ланцюга може бути прирівняна до швидкості реакції обриву ланцюга. Від реакційної здатності вільного радикала, що утворюється в результаті реакції передачі ланцюга, залежить можливість продовження кінетичного ланцюга. Якщо вільний радикал здатний атакувати молекули мономера з утворенням активного центра, то ця стадія стає початком виникнення кінетичного, а згодом і матеріального ланцюга.

В іншому випадку він здатний лише до рекомбінації і реакція зростаючого ланцюга з добавкою АВ стає актом інгібування в результаті обриву ланцюга. Тому блокування виникаючих активних центрів застосовують для запобігання спонтанної полімеризації мономерів при їх зберіганні.

Передача ланцюга на полімер використовується в разі щепленої полімеризації і має місце припинення зростання макромолекули з утворенням прищеплених кополімерів.

Аналогічний вплив на припинення зростання ланцюга мають добавки низькомолекулярних монофункціональних речовин, таких як феноли, хінони, гідрохінони, ароматичні нітропохідні, аміни та ін.

Способи проведення полімеризації

Полімеризація мономерів може бути здійснена різними способами:

- в середовищі мономера – блокова полімеризація,
- у водному середовищі – емульсійна і суспензійна,
- в органічному середовищі – полімеризація в розчині,
- в газовій (алкени, алкіни) і твердій (акриламід, твердий ацетальдегід та ін.) фазах.

Блокова полімеризація.

Полімеризація в блоці відбувається в умовах, коли реакційним середовищем служить сам мономер. Блок утворюється в разі розчинності полімеру в мономері.

Полімеризація в мономері, що приводить до утворення полімеру, нерозчинного в мономері, протікає практично в дисперсії полімеру в мономері. Для стимулювання полімеризації в мономер вводиться ініціатор, а з метою модифікації зразків полімерів вводять різні добавки – стабілізатори, пластифікатори, барвники та ін.

Так як процес полімеризації – екзотермічна реакція, необхідний контроль відведення тепла, який по мірі підвищення в'язкості реакційного середовища і зниження її теплопровідності стає все більш складним. В результаті місцевого перегріву в утвореному блоці можуть виникнути бульбашки, включення мономера та інші дефекти, що є недоліком цього способу полімеризації.

Ці аномалії призводять до утворення полімеру з великою полімолекулярністю (полідисперсністю за молекулярною масою), що значно впливає на його фізико-механічні властивості. Внаслідок підвищення температури і ускладненого відведення тепла у внутрішніх шарах блоку утворюється полімер з більш низькою молекулярною масою, ніж у зовнішніх шарах. Відповідно і механічні властивості блочного полімеру погіршуються від периферії до центру.

З метою усунення недоліків цього способу полімеризацію здійснюють в тонких шарах або в присутності спеціальних добавок (високодисперсних металів, регуляторів росту ланцюга та інші).

Перевагою блокового методу полімеризації в порівнянні з суспензійним і емульсійним є отримання полімеру вищого ступеня чистоти, а також можливість

виготовлення блоків заданої форми з високими оптичними властивостями (безосколкове полімерне скло).

Полімеризація в блоці може здійснюватися в промисловому масштабі як періодичним, так і безперервним методами. При періодичному методі процесу полімер, що утворюється набуває форми реакційної ємності, а при безперервному приймає форму і розміри отвору, через який полімер випускається з апарату (стрічки, стрижні і т.п.).

При полімеризації в середовищі мономер, що не розчиняє полімер, останній випадає з мономера в вигляді або порошку, або кулькоподібної маси.

Найбільш поширений метод отримання соєвого молока в промислових умовах – полімеризація в водних суспензіях і емульсіях.

Суспензійна (гранульна) полімеризація.

Суспензійна полімеризація протікає в двохфазній системі мономер – вода, проте за механізмом процес є різновидом блокової полімеризації.

Мономер диспергується енергійним перемішуванням мішалкою в об'ємі водної фази до утворення крапель діаметром 0,1-1 мм. Для стабілізації крапель мономера застосовують такі емульгатори: полівініловий спирт, крохмаль, желатин, метилцелюлоза, тальк, бентоніт, оксиди металів та ін.

Якщо мономер розчинний у воді, то в якості дисперсійного середовища можуть бути використані гліколі, гліцерин та інші рідини, які мають підвищену в'язкість. Ініціатори, що використовуються в суспензійній полімеризації, як правило, повинні розчинятися тільки в мономері.

Полімеризація від початку до кінця протікає в краплі, як в мікроблоці. Відведення тепла здійснюється завдяки наявності дисперсійного середовища. Кінетика реакції аналогічна закономірностям протікаючих процесів в блоці. Утворені при суспензійній полімеризації гранули промивають і висушують. Великою перевагою цього методу є відсутність в необхідності осаджувати полімер. Закінчення реакції суспензійної полімеризації визначають по випадінню гранул на дно реактора в зв'язку з більшою щільністю полімеру в порівнянні з мономером.

Діелектричні властивості суспензійного полімеру залежать від ступеня очищення його від стабілізатора.

Отримані у такий спосіб гранули полімеру використовують для лиття під тиском і екструзії, а також для подальших хімічних перетворень з метою отримання іонітів (наприклад, кополімери стиролу з дивінілбензену).

Емульсійна полімеризація.

Емульсійна полімеризація також проходить у водному середовищі, але відрізняється від суспензійної тим, що в реакційне середовище вводять ініціатор, розчинний у воді, а замість захисних колоїдів і нерозчинних у воді порошоків застосовують поверхнево-активні речовини / ПАР / емульгатори:

– аніонактивні ПАР (алкілсульфонатнатрію, солі вищих жирних кислот та ін.)

– неіоногенні ПАР (оксиетильовані кислоти, поліпропіленгліколі та ін.),

– змішаного типу (сульфовані, оксиетильовані нонілфеноли).

Емульгатори утворюють солюбілізовані розчини мономера, знижують поверхневий натяг між фазами і сприяють отриманню стійкої емульсії в процесі полімеризації.

Мономери, як правило, нерозчинні у воді. Молекули емульгатора у водному середовищі асоціюють, утворюючи міцели.

Мономер, нерозчинний у воді при наявності міцелл дифундує у внутрішню сферу, утворюючи 7-9%-вий колоїдний розчин. Концентрацію мономера можна підвищити зі збільшенням вмісту мила. Швидкість реакції і молекулярна маса утвореного полімеру підвищується зі збільшенням концентрації емульгатора.

Полімеризація починається в міцелах під впливом вільних радикалів, що утворилися у водному середовищі в результаті розпаду ініціатора. Радикал, що протифундував з водної фази в міцелу, починає і продовжує реакцію зростання ланцюга доти, доки туди не потрапить наступний радикал, який бере участь в реакції обриву ланцюга. Полімерно-мономерні частинки при повній конверсії перетворюються в латексні.

Середній ступінь полімеризації полімеру, що утворюється при емульсійній полімеризації, обернено пропорційний швидкості утворення радикала з ініціатора (b). Оскільки лише половина утворених радикалів витрачається на ініціювання, а друга половина – на обрив ланцюга, то швидкість реакції і середній ступінь полімеризації дорівнюють:

$$V = k_p \frac{N}{2} [M]$$

$$\bar{P} = \frac{k_p N [M]}{[In]^{1/2}} = \frac{k_p N [M]}{b}$$

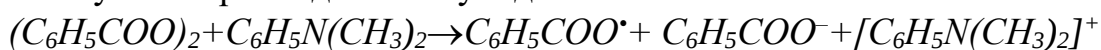
де N – число часток; b – швидкість утворення радикалів з ініціатора.

При постійному числі часток (це спостерігається в межах 15-60% конверсії) середній коефіцієнт полімеризації залишається постійним. Збільшення числа частинок і концентрації мономера в них тягне за собою підвищення молекулярної маси. Збільшення швидкості реакції призводить до збільшення ступеню полімеризації.

Особливістю емульсійної полімеризації є підвищення ступеню полімеризації одночасно зі збільшенням швидкості процесу, в той час як при блоковій полімеризації спостерігається зворотна залежність.

Для здійснення низькотемпературної емульсійної полімеризації в промисловому масштабі використовують двокомпонентні окисно-відновні системи. Вони включають ініціатор, як окисник (гідроген пероксид або персульфат калію) і відновник (солі двовалентного феруму та інші сполуки), наприклад: пероксид бензоїлу – диметиланілін; гідропероксид ізопропілбензену – сіль феруму і т.п.

В якості окисно-відновної системи як джерела вільних радикалів часто використовують пероксид бензоїлу – диметиланілін:



Високі швидкості утворення радикалів при низьких температурах визначають велике практичне значення окисно-відновного ініціювання, так як дозволяють провести процес полімеризації з меншими енергетичними витратами.

Таким чином, перевагами методу емульсійної полімеризації є: висока швидкість процесу, добре відведення тепла, висока молекулярна маса і можливість синтезу полімеру у вигляді латексу, за допомогою якого можна отримати водонепроникні тканини.

Недолік цього методу полягає в необхідності очищення кінцевого продукту від залишків домішок (емульгатора, коагулятора) з метою поліпшення діелектричних властивостей.

Полімеризація в розчині.

В цьому випадку процес протікає в середовищі речовини, що розчиняє мономер і полімер.

Розрізняють два варіанти *полімеризації в розчині*:

1. Обидва - полімер і мономер - розчиняються в розчиннику;
2. Лише мономер є розчиним в розчиннику, а полімер осаджується разом з формуванням.

У першому варіанті кінцевим продуктом є розчин полімеру, який може бути безпосередньо використаний в якості лаку, клею або речовини для просочення. Цей метод зручний в тому випадку, коли полімер піддається подальшій хімічній переробці в розчиненому стані. Завдяки реакції передачі ланцюга радикальна полімеризація в розчині призводить до утворення порівняно низькомолекулярних продуктів, що обмежує їх використання.

Молекулярна маса отриманого полімеру в значній мірі залежить від природи розчинника. Розчинники (CCl_4 , CHCl_3 і т.п.), здатні брати активну участь у передаванні ланцюга, можуть передчасно обривати процес полімеризації, що негативно відбивається на значеннях молекулярних мас полімерів.

За другим варіантом отримують більш високомолекулярні продукти. Наприклад, при проведенні реакції полімеризації в суміші метанол : вода = 1:1 молекулярна маса поліметилметакрилату становить близько 160000. З цієї причини, а також завдяки легкості відділення полімеру від розчинника такий метод полімеризації знайшов значне застосування, особливо для іонної полімеризації, при якій передача ланцюга на розчинник виражена відносно слабо.

При полімеризації стиролу в середовищі бензену, циклогексану, *трет.*бутилбензену і толуену можна отримати полімери з більшою молекулярною масою, ніж при полімеризації в інших розчинниках, оскільки константи передавання ланцюга мають найменші значення.

Отримання полімерів в розчині є зручним способом для виготовлення лаків. Для інших цілей полімер осаджують з розчину, додаючи осаджувач, в якому розчиняється мономер, але не розчиняється полімер. В якості таких розчинників – осаджувачів використовують нафтові вуглеводні, метанол і етанол. Інші методи виділення полімеру з розчину полягають у відгонці

розчинника під зменшеним тиском або перегонці його з водяною парою. При будь-якому із зазначених методів повне видалення розчинника вимагає тривалої сушки полімеру в вакуумі.

Перевага цього методу – легкість відводу тепла, що виділяється при реакції, це призводить до отримання полімеру з порівняно високою однорідністю за молекулярною масою. Недоліки цього методу – незручність роботи з леткими розчинниками, необхідність їх рекуперації, а також труднощі, пов'язані з видаленням залишків розчинника з полімеру.

Лабораторна робота 2.1. Дослідження кінетичних параметрів радикальної полімеризації вінілових мономерів в блоці

Мета роботи: отримати уявлення про спосіб полімеризації в блоці, розрахувати швидкість і енергію активації полімеризації вінілових мономерів, визначити порядок реакції за ініціатором.

Обладнання та реактиви: термостат, дилатометри, колби, ваги технічні та аналітичні, капіляри, піпетки, перегнані мономери, ініціатори.

Методика проведення роботи.

Полімеризацію стиролу (метилметакрилату або вінілацетату) в масі проводять в дилатометрах, що представляють собою реактори ємністю 5-10 мл з припаяними градуйованими піпетками (ціна поділки 0,01-0,02 мл).

Певну кількість реакційної маси (з якої попередньо видалено кисень шляхом продувки очищеним азотом чи аргоном або шляхом триразового виморожування), що містить відповідний мономер, ініціатор та інші добавки, заливають в чистий і сухий дилатометр через капілярну воронку. Дилатометр заповнюють таким чином, щоб початковий рівень вмісту не перевищив половини градуйованої частини дилатометра. В іншому випадку, під час термостатування за рахунок розширення, рівень вийде за межі градуйованої частини дилатометра, що не дозволить вибрати початкову точку відліку.

Потім дилатометр закривають або запаюють і поміщають в термостат, нагрітий до заданої температури. Температура в термостаті регулюється за допомогою контактного термометра, приєднаного до електронного реле, з точністю до $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Порядок роботи:

1. Отримати завдання у викладача (табл. 2.1)

Таблиця 2.1

Варіанти завдань

<i>мономер</i>	<i>ініціатор</i>
Стирол (СТ)	пероксид бензоїлу азобутіронітріл гідропероксид третинного бутилу
Метилметакрилат (ММА)	
Вінілацетат (ВА)	

Умови полімеризації – мономер, ініціатор і його вміст та температура – задаються викладачем.

2. Приготувати розчини відповідного мономера із заданою концентрацією ініціатора.

3. Зважити незаповнені дилатометри, залити за допомогою капілярної воронки розчини мономерів з ініціатором приблизно до половини градуйованої шкали реактора. За різницею ваги заповненого розчином мономера дилатометра і ваги незаповненого дилатометра розраховують масу мономера (g).

4. Заповнені дилатометри поміщають в термостат і через приблизно 1,5 - 2 хвилини часу, необхідного для розширення об'єму реакційної маси за рахунок вирівнювання температури дилатометра і термостата, і фіксують початкове положення меніска рідини в градуйованій трубці.

5. Визначають контракцію об'єму для розчинів мономера з різною концентрацією ініціатора при декількох температурах з часом.

6. З урахуванням контракції об'єму, маси мономера, що полімеризується, густини мономера і полімера при даній температурі розраховують глибину полімеризації за формулою Догадкіна:

$$S = \frac{\Delta V_{100}}{g \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p} \right)} \quad (2.1)$$

де: S – глибина полімеризації (конверсія) заполімеризованого мономера в %; g – маса мономера в грамах; d_m, d_p – густина мономера і полімера, відповідно, при температурі полімеризації (див. Додаток Б); ΔV – контракція полімеризаційної системи за певний час в мл. Процес полімеризації проводять до досягнення конверсії мономера 10-15%.

Отримані експериментальні дані оформлюють у вигляді таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Форма запису результатів

Ініціатор – Мономер –

Концентрація ініціатора – Температура полімеризації –

Вага порожнього дилатометра – Вага заповненого дилатометра –

Наважка –

№ п / п	Час астрономічний	t, хв	V, мл	ΔV , мл	S, %
–					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

9					
10					

Обробка результатів

6. Побудувати кінетичну криву полімеризації для всіх концентрацій ініціатора і знайти швидкість полімеризації ($v_{\text{пол}}$) в %/хв по тангенсу кута її нахилу АВ/ОА (рис. 1.1).

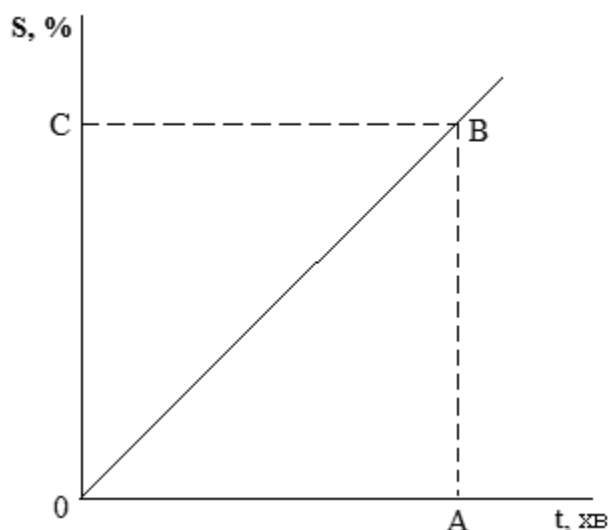


Рис. 1.1. Кінетична залежність глибини полімеризації від часу $S = f(t)$:

Потім перерахувати швидкість полімеризації ($v_{\text{пол}}$) в моль/л·с, використавши формулу (2.2):

$$v_{\text{пол}}, \text{ моль/л с} = \frac{[M], \text{ моль/л} \cdot v_{\text{пол}}, \% / \text{хв}}{60 \cdot 100} \quad (2.2)$$

де $[M]$ – концентрація мономеру при певній температурі (див. Додаток Б).

7. Знайти порядок реакції за ініціатором, побудувавши графічну залежність $\lg \vartheta_{\text{пол}} = f(\lg[In])$, де $[In]$ - концентрація ініціатора. Порядок за ініціатором дорівнює тангенсу куту нахилу відповідної лінійної залежності.

8. На підставі отриманих експериментальних даних про швидкість полімеризації розрахувати швидкість ініціювання ($\vartheta_{\text{ін}}$), використовуючи рівняння:

$$\vartheta_{\text{ін}} = \frac{K_o \cdot \vartheta_{\text{пол}}^2}{K_p^2 \cdot [M]^2}$$

Для розрахунку використовують дані K_p , K_o з додатку Б.

Константу швидкості ініціювання ($K_{\text{ін}}$) розраховують за рівнянням:

$$K_{\text{ін}} = \frac{v_{\text{ін}}}{[In]}$$

9. Перевірити справедливість рівняння щодо залежності швидкості полімеризації від концентрації ініціатора:

$$v_{\text{пол}} = \frac{K_p}{K_o^{1/2}} K_{\text{ін}}^{1/2} [In]^{1/2} [M] \quad (2.3)$$

де K_p , K_o , $K_{\text{ін}}$ – константи росту, обриву, ініціювання, відповідно.

$[In]$, $[M]$ – концентрації ініціатора та мономера, відповідно, в моль/л.

4. Розрахувати значення енергії активації реакції полімеризації, виходячи з кінетичних даних при двох температурах.

Розрахунок енергії активації полімеризації ($E_{\text{пол}}$) і енергії ініціювання ($E_{\text{ін}}$) проводиться з використанням рівняння Арреніуса за формулою:

$$E_{\text{пол}} = \frac{2,3 \cdot R \cdot \lg \frac{v_{\text{пол}2}}{v_{\text{пол}1}} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

де: $v_{\text{пол}1}$ і $v_{\text{пол}2}$ – швидкості полімеризації (моль/л·с) при температурах T_1 і T_2 відповідно, а $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

Енергія активації ініціювання ($E_{\text{ін}}$) розраховується за подібною формулою при однакових концентраціях ініціатора, але замість значень $v_{\text{пол}}$ використовують константи швидкостей ініціювання ($K_{\text{ін}}$, л/моль·с), які відповідають температурам T_2 і T_1 .

Проводиться зіставлення експериментально знайденої величини енергії ініціювання ($E_{\text{ін}}$) і розрахованої за формулою:

$$E_{\text{пол}} = \left(E_p - \frac{1}{2} E_{\text{об}} \right) + \frac{1}{2} E_{\text{ін}}$$

Якщо відомо, що для полімеризації вінілових мономерів

$$\left(E_p - \frac{1}{2} E_{\text{об}} \right) = 5,0 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = 20 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Питання для самостійного рішення:

1. Зіставити значення енергії активації полімеризації і енергії активації ініціювання. Інтерпретувати їх відмінність.

2. Пояснити збільшення швидкості полімеризації з підвищенням температури.

3. Як змінюється ступінь полімеризації зі збільшенням концентрації ініціатора, а також з підвищенням температури.

4. Як розрахувати енергію активації полімеризації мономера, виходячи з основного кінетичного рівняння полімеризації.

Лабораторна робота 2.2. Полімеризація метилметакрилату в розчинниках

Мета роботи: Провести радикальну полімеризацію метилметакрилату в різних розчинниках і оцінити їх вплив на молекулярну масу.

Обладнання та реактиви: круглодонні колби зі шліфом об'ємом 100 мл – 3 шт, зворотні кулькові холодильники – 3 шт, склянки хімічні об'ємом 100 і 250 мл, порцелянові чашки – 3 шт, віскозиметр діаметром 0,65 мм, секундомір, термостат, вакуум-сушильна шафа, шпатель, годинникове скло; мономер – метилметакрилат (свіжоперегнаний), ініціатори – пероксид бензоїлу або азоізобутіронітріл, розчинники – бензен, чотирихлористий карбон, розчинник-647, хлороформ (або толуен), осаджувач – петролейний етер.

Порядок роботи.

1. Проведення радикальної полімеризації метилметакрилату (ММА) в різних розчинниках
2. Визначення виходу полімеру
3. Визначення характеристичної в'язкості розчинів отриманих полімерів і розрахунок їх молекулярних мас.

Методика роботи.

1. У склянку об'ємом 100 мл поміщають 30 г ММА і 0,3 г ініціатора.
2. Отриманий розчин ділять на три рівні частини і завантажують в три круглодонні колби.
3. Потім в кожен колбу наливають по 40 г одного з розчинників (тетрахлорид карбону, бензен, розчинник-647), з'єднують їх із зворотними холодильниками і поміщають в термостат при 70°C. Реакцію ведуть протягом трьох годин.
4. Після закінчення реакції колби охолоджують і полімери осаджують петролейним етером в 5 - 7 кратному надлишку в скляному стакані об'ємом 250 мл. Отримані полімери фільтрують і поміщають в порцелянові чашки і сушать в вакуум-сушильній шафі до постійної маси.
5. Віскозиметричні вимірювання (див. роботу 5.3) проводять в розчині хлороформу (або толуену) при 20°C при різних концентраціях полімерів (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125 г/дл). Характеристичну в'язкість $[\eta]$ визначають з графічної залежності $\eta_{\text{пит}}/C = f(C)$ шляхом графічного екстраполювання на вісь ординат до нульової концентрації. Молекулярну масу полімеру визначають за формулою $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 0,63 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$ (в толуені $K = 0,71 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,73$). Результати вимірювань вносять в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Форма запису результатів

Розчинник	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}$	Вихід полімеру, %

Завдання: Написати схеми реакцій всіх елементарних стадій процесу полімеризації метилметакрилату, ініційованого азоізобутіронітрілом (пероксидом бензоїлу). Пояснити вплив природи розчинника на вихід полімеру і його молекулярну масу.

Запитання для самоконтролю:

1. З якою метою проводять полімеризацію в розчиннику?
2. Чи впливає розчинник на елементарні стадії радикальної полімеризації?
3. Способи проведення полімеризації в розчиннику.
4. Які ініціюючі системи застосовують при полімеризації в розчиннику?
5. Переваги та недоліки проведення полімеризації в розчиннику

Лабораторна робота 2.3. Емульсійна полімеризація метилметакрилату

Мета роботи: вивчити кінетику емульсійної полімеризації на прикладі синтезу поліметилметакрилату; побудувати графік залежності виходу полімеру від тривалості реакції і розрахувати швидкість процесу; визначити вихід полімеру.

Обладнання та реактиви: реакційна установка; лабораторний автотрансформатор (ЛАТР); електроплитка; штатив; воронка Бюхнера; колба Бунзена; вакуумний насос; фільтри; годинникове скло; ваги технічні; ММА, очищений від інгібітору; дистильована вода – дисперсійне середовище; персульфат амонію (натрію, калію) – ініціатор; олеат калію – емульгатор; концентрована хлоридна кислота, хлорид натрію або крижана оцтова кислота – електроліти для коагуляції полімеру; індикаторний папір.

Синтез здійснюється в установці (рис. 2.1). Установка являє собою 3-х горловинну колбу 1 на 250см³, забезпечену гідравлічним затвором 2, мішалкою 3, термометром 4 і зворотним (кульковим) холодильником 5. Температура в колбі підтримується за допомогою водяної бані, яка нагрівається електроплиткою. Вся установка закріплюється на штативі. Мішалка приводиться в обертання електродвигуном, швидкість обертання регулюється ЛАТР.

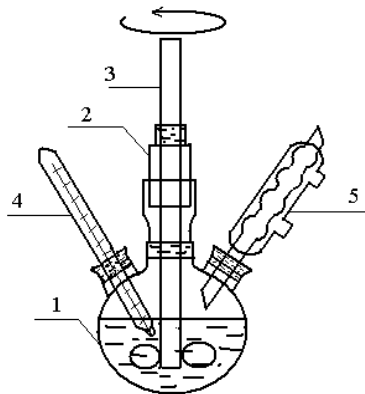


Рис.2.1. Установка для проведення полімеризації в емульсії.

Варіанти завдань і дозування компонентів (даються викладачем) представлені в табл. 2.4.

Порядок роботи:

1. Ознайомитися з принципом роботи установки для проведення емульсійної полімеризації.
2. Залити водний розчин емульгатора, потім – розчин ініціатора в мономері згідно заданому варіанту в колбу.
3. Потім слідувати згідно з вказівками, викладеними в методиці:
 - визначення вмісту залишкового мономера,
 - розрахувати вихід полімеру,
 - побудувати кінетичну криву полімеризації $S = f(t)$ і розрахувати швидкість процесу.

Таблиця 2.4

Дозування компонентів

Компоненти	Номер варіанту			
	1	2	3	4
Метилметакрилат, мл	50	50	50	50
Вода дистильована, мл	100	100	100	100
Персульфат амонію (калію, натрію), г	0,5	0,6	0,6	0,7
Олеат калію (мило), г	1	1	1	1
Хлоридна кислота, мл	15	–	–	15
Хлорид натрію (10 – 15% розчин), мл	–	50	–	–
Оцтова кислота крижана, мл	–	–	10	–

Методика проведення роботи і обробка результатів.

Частина 1.

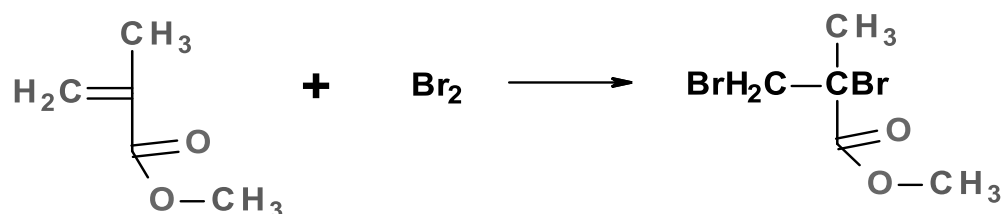
Робота включає наступні стадії: приготування розчинів емульгатора і ініціатора, виділення полімеру, видалення емульгатора, висушування і розрахунок виходу продукту.

У реакційній колбі при інтенсивному перемішуванні готують розчин емульгатора в воді, до нього додають ініціатор, попередньо розчинений у невеликій кількості води, потім доливають мономер і підвищують температуру до $80 \pm 1^\circ\text{C}$. Реакційна суміш набуває молочно-білого забарвлення. При цій температурі полімеризацію здійснюють на протязі і 2,5-3 години. По завершенні реакції в колбу при перемішуванні вводять електроліт для коагуляції полімеру – хлоридну кислоту або хлорид натрію. Осаджений полімер відфільтровують на воронці Бюхнера і промивають до відсутності в ньому слідів електроліту: в разі використання кислоти – до нейтральної реакції промивних вод, при коагуляції розчином солі – до відсутності осаду на годинному склі після випаровування промивних вод.

Крижана оцтова кислота розчиняє полімер. У зв'язку з цим її додають до латексу по краплях до отримання прозорого розчину, з якого ПММА осаджують водою і багаторазово промивають на воронці Бюхнера до нейтральної реакції.

Отриманий полімер сушать до постійної маси, визначають вихід по відношенню до мономеру і аналізують на вміст залишкового мономера шляхом визначення бромного числа методом Кноппа.

Бромне число (БЧ) характеризується кількістю броду (г), який приєднався до 100 г аналізованої речовини. БЧ теоретичне розраховують за рівнянням реакції:



Вміст вільного мономера X в% визначають за формулою:

$$X = \frac{\text{БЧ}_{\text{експериментальне}}}{\text{БЧ}_{\text{теоретичне}}} \cdot 100$$

Результати дослідів звести в табл. 2.5

Таблица 2.5

Форма запису результатів

Номер досл	Загрузка									Температура, °C	Тривалість полімеризації, хв	Вихід полімеру		Характеристика полімеру	
	Мономер			Ініціатор			Емульгатор					г	%	[η]	мол. маса
	вес. ч	г	моль/ л	вес. ч	г	моль/ л	вес. ч	г	моль/ л						

Вихід полімеру (в%) розраховують за формулою: $S = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{м}}} \cdot 100$,

де $m_{\text{п}}$ – маса полімеру в пробі, г; $m_{\text{м}}$ – маса мономера в пробі, розрахована за вихідної концентрації мономера, г.

Частина 2.

Для вивчення кінетики процесу полімеризації через кожні 20 – 30 хв відбирають проби по 3 мл, визначають концентрацію полімеру і вихід S (%) в окремих пробах латексу.

Для визначення концентрації полімеру беруть в плоскодонну пробірку ($d = 20$ мм; $l = 60$ мм) наважку близько 2 г латексу, зважену на аналітичних вагах, і доливають туди ж невеликими порціями 10-кратний об'єм 96%-ого етанолу для коагуляції полімеру. Полімер виділяється у вигляді пухкого осаду. Для повного його виділення пробірку закривають пробкою і добре перемішують її вміст. Кінцем коагуляції вважають отримання прозорого розчину. Після цього розчин зливають, полімер віджимають скляною паличкою і виймають з пробірки. Для видалення залишкової в ньому рідини виокремлений полімер поміщають на попередньо зважене годинникове скло і сушать в сушильній шафі при температурі 130°C протягом 10 хв, до постійної ваги. Обчислюють вміст полімеру (в%) по відношенню до взятої кількості латексу.

Оформлення результатів роботи (частина 2)

Отримані експериментальні дані записати в табл. 2.6

Таблиця 2.6

Форма запису результатів

№ проб и	Час відбор у проби	Маса пробірки (г)	Маса пробірк и з пробко ю	Маса проби (г)	Маса полімер у (г)	Вміст полімеру в латексі(%)	Вихід полімер у на мономер S , (%)

За даними таблиці побудувати кінетичні криві виходу полімера від часу полімеризації і розрахувати швидкість процесу.

Запитання для самоконтролю:

1. Які особливості процесу емульсійної полімеризації. Провести порівняння з блочною полімеризацією: механізм процесу, швидкість процесу, молекулярні маси утворених полімерів.
2. Роль емульгатора в топомімі емульсійної полімеризації.
3. Способи застосування полімерів, отриманих емульсійною полімеризацією.

4. Переваги та недоліки емульсійної полімеризації.

Лабораторна робота 2.4. Суспензійна полімеризація

Мета роботи: синтезувати полістирол або поліметилметакрилат за допомогою способу суспензійної полімеризації; визначити вихід полімеру.

Обладнання та реактиви: установка для суспензійної полімеризації; водяна баня; колба Бунзена; воронка Бюхнера; чашка Петрі або годинникове скло; стирол або метилметакрилат (свіжоперегнаний) – 20-40 мл; дистильована вода – 40 мл; пероксид лаурилу або динітрилу азо-біс-ізомасляної кислоти – відповідно до варіанту; стабілізатор.

Зібрати прилад відповідно до рис. 2.1.

Отримати варіант роботи у викладача (див. стор. 24)

Методика проведення роботи і обробка результатів.

1. У склянці (або пробірці) розчиняють 0,34г ПВС в 60 г дистильованої води при нагріванні до 60°C.

2. Водний розчин ПВС, охолоджений до кімнатної температури, заливають в 2-х – 3-х горловинну колбу на 250 мл, забезпечену мішалкою і зворотним холодильником.

3. Потім окремо в мономері розчиняють ініціатор: ПЛ або ДАК. Розчин ініціатора в мономері виливають в колбу.

4. Вмикають мішалку, пускають воду в холодильник і опускають колбу в водяну баню. При інтенсивному перемішуванні піднімають температуру до 80°C і проводять полімеризацію при заданому режимі. Швидкість мішалки регулюють так, щоб мономер розбивався на окремі краплі (згодом гранули). Встановлену на початку процесу постійну швидкість мішалки необхідно підтримувати протягом усього процесу полімеризації, не допускаючи зупинки мішалки щоб уникнути коалісценсії крапель мономера, що полімеризується, і утворення безформної грудки полімеру. В термостаті рекомендується підтримувати задану температуру, не допускаючи перегріву.

Варіанти робіт по полімеризації стиролу і метилметакрилату в суспензії (вага в г)

Компоненти	Номер варіанта			
	1	2	3	4
Стирол (СТ)	10	–	10	–
Метилметакрилат (ММА)	–	10	–	10
Вода дистильована	60	60	25	25
Пероксид лаурилу (ПЛ)	0,5	0,5	–	–
Полівініловий спирт (ПВС)	0,34	0,34	0,5	0,5
Динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (АІБН)	–	–	0,1	0,1

Про повноту реакції можна судити по випадінню гранул ПСТ на дно колби, внаслідок більшої щільності в порівнянні з мономером при короткочасній зупинці мішалки. Готовий продукт фільтрують, промивають, просушують і зважують. Промивання здійснюють дистильованою водою, використовуючи воронку Бюхнера і колбу Бунзена. Промиті гранули переносять у зважену чашку Петрі і сушать при 50°C до постійної ваги. Розраховують вихід полімеру.

Запитання для самоконтролю:

1. У чому полягає схожість і відмінність блокової і суспензійної полімеризації?
2. Принципи підбору речовин для стабілізації крапель мономера при суспензійній полімеризації.
3. Методи переробки полімерів, отриманих суспензійною полімеризацією.
4. Недоліки та переваги суспензійної полімеризації.

3. ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ

Поліконденсація – це процес утворення полімерів з мономерів, що містять мінімум дві функціональні групи. На відміну від полімеризації цей процес супроводжується виділенням низькомолекулярних сполук (H_2O , HCl , NH_3 та ін). У зв'язку з цим поліконденсація, як правило, є оборотним процесом. Під впливом різних факторів його рівновага зсувається вправо.

Способи проведення поліконденсації

При використанні біфункціональних мономерів здійснюють лінійну полімеризацію, у випадку три і поліфункціональних мономерів реалізується тривимірна поліконденсація. Поліконденсаційні полімери мають підвищені фізико-механічні характеристики в порівнянні з полімеризаційними продуктами.

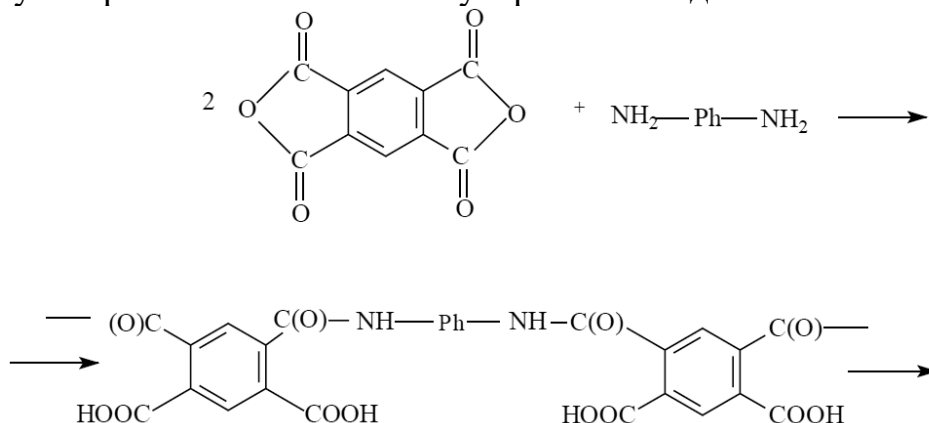
Лінійну поліконденсацію проводять в розплаві, в розчині, на межі поділу фаз ("міжфазна поліконденсація"), а також в твердому стані.

Поліконденсацію в розплаві зазвичай проводять при $200\text{--}280^\circ\text{C}$ в атмосфері інертного газу. На кінцевій стадії в реакторі створюють високий вакуум, що дозволяє досягти найбільш повного видалення низькомолекулярних сполук, що виділяються в реакції. Поліконденсація в розплаві – основний промисловий метод лінійної поліконденсації. Його перевагою є можливість отримання високомолекулярного полімеру з досить високою швидкістю і під час відсутності розчинника; недоліком – необхідність отримання розтопу полімеру, що важко або неможливо для високоплавких полімерів. Поліконденсацію в розплаві застосовують для отримання поліамідів, поліестерів і ін. При поліконденсації в розчині відпадає необхідність отримувати розплав полімеру. Однак менші швидкості реакцій, велика ймовірність утворення циклічних продуктів і труднощі видалення низькомолекулярних продуктів реакції обмежують застосування цього методу. Оборотної поліконденсації в розчині в промисловості використовують рідко. Навпаки, необоротна поліконденсація в розчині знаходить в останні роки все більш широке застосування в промислових процесах.

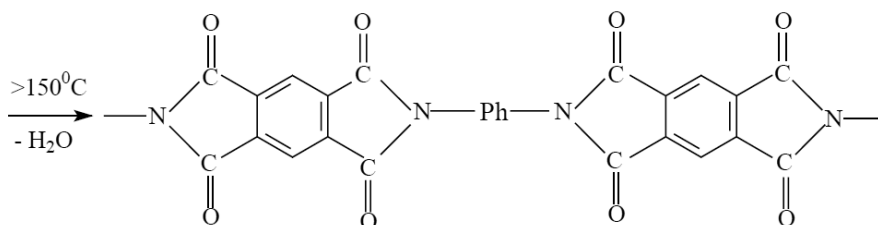
Різновидом подіконденсації в розчині слід вважати міжфазну необоротну поліконденсацію, при якій полімер утворюється на кордоні розділу двох рідких фаз, щл змішуються. Наприклад: 1) водного розчину гліколю або діаміну; 2) розчину хлорангідриду двоосновних кислот в органічних розчинниках. Взаємодія мономера відбувається швидко при низьких температурах і практично необоротно; крім того, хлористий водень, що виділяється, відразу ж зв'язується з розчинним у водній фазі гідроксидом натрію. Подача компонентів в зону реакції регулюється швидкістю їх дифузії до кордону розділу фаз, тому відпадає необхідність дотримання стехіометричного співвідношення вихідних компонентів. При поліконденсації на кордоні розділу фаз утворюються полімери високої молекулярної маси. Іншою перевагою методу є можливість отримання високоплавких полімерів. Цим методом отримані поліестери, поліаміди, поліуретани, полісечовини і ін. Застосовуючи міжфазну поліконденсацію, можна поєднати отримання полімеру і виробництво з нього виробів: волокон, плівок.

До числа недоліків методу відноситься невисока чистота і неоднорідність по молекулярним масам одержуваних полімерів.

Тривимірна поліконденсація. Сутність методу поліконденсації в цьому випадку визначається тим, що кінцевий продукт реакції не піддається ніякій переробці, окрім механічної. На першій стадії реакції отримують високомолекулярні плавкі лінійні продукти, які потім зшивають з отриманням тривимірного нерозчинного полімеру. Другу стадію, зазвичай, поєднують з виготовленням виробів або покриттів. Прикладом може служити отримання поліпіромелітиміда з піромелітового діангідриду і *n*-фенілендіаміну; на першій стадії отримують розчинні високомолекулярні поліамідокислоти:



Перед другою стадією з плавкої і розчинної поліамідокислоти формують вироби у вигляді плівок, покриттів, волокон, за участю яких потім проводять другу стадію – імідизації в твердій фазі при температурах вище 150 °С:



Полімери, отримані тривимірною поліконденсацією, характеризуються високими температурами плавлення.

Лабораторна робота 3.1. Поліконденсація фталевого ангідриду і гліцерину в розплаві

Мета роботи: вивчення кінетики поліконденсації гліцерину і фталевого ангідриду шляхом визначення кислотного числа.

Обладнання та реактиви: фарфоровий стакан, скляна воронка, повітряна баня, електроплитка, термометр, скляна паличка, колби конічні на 100 мл (3 шт.), Піпетка, бюретка, циліндр, шпатель, груша, вата; фталевий ангідрид – 5,5 г, гліцерин безводний – 2,5 мл, розчинник-647 – 75 мл, 0,5 н розчин КОН; фенолфталейн;

Порядок роботи:

На технічних терезах зважують 5,5 г фталевого ангідриду. Піпеткою відбирають 2,5 мл гліцерину. Фталевий ангідрид і гліцерин змішують в

фарфоровий стакан. Його поміщають на повітряну баню і прикривають опрокинутою скляною лійкою. Суміш нагрівають на повітряній бані до 170-180°C і підтримують цю температуру протягом реакції.

Поки досягається необхідна температура, на технічних вагах зважують три конічні колби. У процесі синтезу поліестеру відбирають проби реакційної суміші, в яких визначають кислотне число. Першу пробу відбирають відразу ж після розплавлення фталевого ангідриду при 170-180°C з інтервалом 15 хвилин відбирають 4 – 6 проб.

Фталевий ангідрид при нагріванні перегоняється і кристалізується на стінках холодної воронки, тому перед відбором проби його зчищають в реакційну посудину і ретельно перемішують реакційну суміш. Проби відбирають в попередньо зважені колби.

Методика проведення роботи і обробка результатів. (роботу проводити в витяжній шафі!!)

Визначення кислотного числа

Наважку близько одного грама синтезованого поліестеру розчиняють в розчиннику 647 об'ємом 25 мл. Безпосередньо перед титруванням додають невелику кількість води до утворення незникаючої каламуті. Розчин титрують 0,5 н спиртовим розчином КОН у присутності фенолфталеїну. Розраховують кислотне число, тобто число міліграм КОН, необхідне для нейтралізації карбоксильних груп, що містяться в одному грамі досліджуваної речовини:

$$K = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{g}$$

a – об'єм 0,5 н спиртового розчину КОН, витраченого на титрування полімеру, мл; T – титр 0,5 н спиртового розчину КОН; g – наважка речовини, г

$$T = \frac{N \cdot M}{1000 \text{ г/мл}}$$

N – нормальність спиртового розчину КОН; M – молярна маса КОН.

Завдання.

1. Написати рівняння реакцій, що відбуваються.
2. За отриманими експериментальними даними побудувати кінетичну криву К.Ч. = f (t). Густина гліцерину = 1,26 г / см³.

Запитання для самоконтролю:

1. У чому відмінність в отриманні полімерів поліконденсацією і полімеризацією? Навести конкретні приклади.
2. Вказати вимоги, що пред'являються до мономерів, які використовують для здійснення поліконденсації.
3. У яких випадках можна реалізувати процес поліконденсації до повної конверсії мономерів.
4. Охарактеризуйте фізико-механічні властивості поліконденсаційних і полімеризаційних процесів.

Лабораторна робота 3.2. Синтез лінійних поліестерів поліконденсацією фталевого ангідриду і етиленгліколю

Мета роботи: визначення кислотного числа при протіканні поліконденсації і побудові кінетичної кривої $K.Ч. = f(t)$; розрахувати молекулярну масу і ступінь полімеризації продуктів, що утворюються з часом і побудувати їх залежність від часу.

Обладнання та реактиви: Фарфоровий стакан ємністю 200-250 см³; скляна воронка; термометр ртутний від 0 до 300⁰С; електроплитка з піщаною або повітряною банею; колби конічні на 100 см³; контактний термометр (до 300⁰С) з термореле; бюретки на 25 см³; фталевий ангідрид – 14,8 г (0,1 моль); етиленгліколь – 6,4 г (0,1 моль); 0,1 н. спиртовий розчин гідроксиду калію; спиртовий розчин фенолфталеїну; спиртово-бензенова суміш (1: 1) – 100 см³

Порядок роботи

1. проводять поліконденсацію фталевого ангідриду і етиленгліколю;
2. в ході поліконденсації визначають кислотне число і розраховують молекулярну масу утвореного полімеру;
3. за отриманими даними будують залежність молекулярної маси поліестеру і К.Ч. від тривалості реакції.

Методика проведення роботи і обробка результатів.

У попередньо зважений фарфоровий стакан поміщають 6,4 г етиленгліколю. Потім в стакан поміщають 14,8 г фталевого ангідриду. Перемішують вміст і щільно закривають склянку перевернутою скляною лішкою. Встановлюють стакан з сумішшю мономерів на піщану або повітряну баню. Через отвір у воронці опускають в стакан термометр і закріплюють його на штативі. Включають електроплитку і нагрівають вміст колби до температури 130⁰С, яку підтримують протягом 1-1,5 годин. У міру нагрівання вихідна суміш перетворюється в однорідну, клейку масу. Потім температуру реакційної суміші піднімають до 180⁰С і витримують при цій температурі протягом 3-4 годин. Сиропоподібна маса при цьому поступово перетворюється на в'язку смолу, що твердне при охолодженні.

У процесі синтезу поліестеру відбирають одночасно по дві проби реакційної суміші для визначення кислотного числа К.Ч. (методики визначення наведені нижче). Першу пробу відбирають відразу після плавлення фталевого ангідриду при 130⁰С, наступні з інтервалом 30 хв. Так як фталевий ангідрид при нагріванні перегоняється і кристалізується на стінках склянки, то перед відбором проб його необхідно зчищати і ретельно перемішувати з реакційною сумішшю. Процес закінчують після відбору 5-6 проб реакційної маси і будують кінетичну криву $K.Ч. = f(t)$.

За величиною кислотного числа К.Ч. розраховують молекулярну масу і ступінь полімеризації $\bar{P}$ поліестеру і будують залежність молекулярної маси від часу поліконденсації. Отримані дані заносять в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

**Дані контролю процесу поліконденсації фталевого ангідриду і
етиленгліколю**

№ п/п	Час від початку дослідів, год	Наважка полімеру, г	Об'єм 0,1 н КОН, який пішов на титрування, см ³	Кислотне число	Молекулярна маса, $\bar{M}_n$	Ступінь полімеризації $\frac{P}{R}$

Визначення кислотного числа і молекулярної маси:

Кислотне число відображає концентрацію карбоксильних груп і характеризується кількістю мг КОН, необхідним для нейтралізації карбоксильних груп, що містяться в полімері масою 1 г.

Визначення К.Ч. засноване на взаємодії карбоксильних груп ортофталевої кислоти, що утворюється в результаті лужного гідролізу ангідридних груп.

У конічні колби ємністю 100 см³, попередньо зважені на аналітичних вагах, відбирають наважку реакційної суміші масою 0,2-0,3 г, які зважують з точністю до 0,0002 г. До проб додають по 20-30 см³ спиртово-бензенової суміші (1:1). Після повного розчинення проб до них додають 3-4 краплі фенолфталеїну і титрують вміст колб 0,1 н спиртовим розчином КОН до появи рожевого забарвлення. Паралельно ставлять контрольний дослід (без наважки) для визначення вмісту кислотних груп у розчиннику.

Кислотне число К.Ч. визначають за формулою

$$K.Ч. = \frac{(V_p - V_k) \cdot T \cdot 1000}{m},$$

Де V_p і V_k – об'єми 0,1 н розчину КОН, витраченого на титрування проби з наважкою полімеру і контрольної проби, см³; T – титр 0,1 н розчину КОН, г/см³; m – наважка полімеру, м.

Число 1000 в формулі служить для вираження концентрації розчину КОН в мг на 1 г полімеру.

Титр ($T_{\text{КОН}}$) 0,1 н розчину КОН обчислюють за формулою

$$T_{\text{КОН}} = \frac{E(\text{КОН}) \cdot K \cdot N(\text{КОН})}{1000}$$

де $E(\text{КОН})$ – маса г-екв гідроксиду калію (56,1), г/моль; K – поправковий коефіцієнт концентрації лугу для приведення його до точно 0,1 н розчину; $N(\text{КОН})$ – нормальність лугу, моль/л.

За кінцевий результат приймають середнє арифметичне значення кислотних чисел К.Ч., отриманих аналізом двох паралельних проб.

За величиною кислотного числа визначають середню молекулярну масу полімеру $\bar{M}_n$, за формулою:

$$\bar{M}_n = \frac{E(\text{КОН})1000}{\text{К.Ч.}},$$

Знаючи молекулярні маси полімеру $\bar{M}_n$ і мономерної ланки ($M_{\text{ланки}}$), знаходять середній ступінь полімеризації $\bar{P}$ поліестеру

$$\bar{P} = \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{ланки}}}.$$

Після визначення молекулярної маси поліестеру, що досягається при різній тривалості процесу, будують залежність її значень від часу поліконденсації.

Завдання:

1. Привести коротку методику роботи, рецептуру і необхідні розрахунки.
2. Представити рівняння реакції поліконденсації фталевого ангідриду і етиленгліколю.
3. Побудувати графічну залежність молекулярної маси поліестеру від часу поліконденсації і зробити необхідний перші висновки про характер поліконденсації.

Запитання для самоконтролю:

1. На конкретних прикладах вказати принципову відмінність між процесами полімеризації і поліконденсації.
2. У виробництві деяких синтетичних матеріалів використовується поліконденсація дикарбонових кислот з етиленгліколем $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Скласти рівняння хімічної реакції, виразивши формулу дикарбонової кислоти в загальному вигляді $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
3. Відобразити основні властивості і області застосування складних поліестерів.
4. Переваги і недоліки способів поліконденсації.

4. КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

Радикальну кополімеризацію зазвичай ініціюють тими ж способами, що і радикальну гомополімеризацію. Елементарні стадії радикальної кополімеризації протікають за тими ж механізмами, що й при гомополімеризації.

Розглянемо кополімеризацію двох мономерів. Припускаючи, що активність зростаючих радикалів визначається лише типом кінцевої ланки, при описанні кінетики реакції слід враховувати чотири елементарні реакції росту ланцюга:

Реакція росту	Швидкість реакції росту
$\sim R_1 + M_1 \rightarrow \sim R_1$	$k_{11}[R_1][M_1]$
$\sim R_1 + M_2 \rightarrow \sim R_2$	$k_{12}[R_1][M_2]$
$\sim R_2 + M_1 \rightarrow \sim R_1$	$k_{21}[R_2][M_1]$
$\sim R_2 + M_2 \rightarrow \sim R_2$	$k_{22}[R_2][M_2]$

де M_1 – мономер 1-го типу; $\sim R_2$ – макрорадикал, що закінчується ланкою M_2 , k_{12} – константа швидкості приєднання M_2 мономера до $\sim R_1$ радикалу.

Кінетична обробка наведеної реакційної схеми в квазістаціонарному наближенні дозволяє встановити зв'язок між складом кополімерів і складом вихідної суміші мономерів. У квазістаціонарному стані концентрації радикалів $\sim R_1$ і $\sim R_2$ – постійні, тобто швидкості перехресного росту ланцюга рівні між собою:

$$k_{12}[R_1][M_2] = k_{21}[R_2][M_1] \quad (4.1)$$

Швидкості перетворення мономерів при кополімеризації описуються рівняннями

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1][M_1] + k_{21}[R_2][M_1]$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[R_2][M_2] + k_{12}[R_1][M_2]$$

Для відношення швидкостей цих реакцій отримаємо:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[R_1][M_1] + k_{21}[R_2][M_1]}{k_{22}[R_2][M_2] + k_{12}[R_1][M_2]}$$

виключаючи з цього рівняння стаціонарні концентрації радикалів $[R_1]$ і $[R_2]$ за допомогою умови квазістаціонарності (4.1), отримаємо вираз:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])}$$

тут $r_1 = k_{11}/k_{12}$ і $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – так звані *константи кополімеризації*. Величини r_1 і r_2 представляють собою відношення констант швидкостей приєднання до даного радикалу «свого» і «чужого» мономерів. Значення r_1 і r_2 залежать від хімічної природи реагуючих мономерів. На початкових стадіях перетворення, коли без великої помилки можна вважати концентрації мономерів $[M_1]$ і $[M_2]$ постійними, склад кополімеру буде визначатися рівнянням

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (4.2)$$

Де $[m_1]$ і $[m_2]$ – концентрації мономерних ланок у макромолекулі.

Залежність складу кополімерів від складу суміші мономерів зручно характеризувати діаграмою складу мономерної суміші – склад кополімеру (рис. 4.1). Форма отриманих кривих 1-4 залежить від значень r_1 і r_2 . При цьому можливі наступні випадки: 1) $r_1 = r_2 = 1$, тобто, для всіх співвідношень концентрацій мономерів в реакційній суміші, склад кополімеру дорівнює складу вихідної суміші; 2) $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, тобто для всіх співвідношень до концентрацій мономерів у вихідній суміші кополімер збагачений ланками M_1 ; 3) $r_1 < 1$, $r_2 > 1$, тобто для всіх вихідних співвідношень концентрацій мономерів кополімер збагачений ланками M_2 ; 4) $r_1 < 1$ і $r_2 < 1$, тобто при малих вмістах M_1 у вихідній суміші мономерів кополімер збагачений ланками M_1 , а при великих – ланками M_2 . В останньому випадку спостерігається схильність до чергування в кополімері ланок M_1 і M_2 , яка тим більше, чим ближче до нуля значення r_1 і r_2 . Випадок, $r_1 > 1$ і $r_2 > 1$, якому повинна відповідати тенденція до роздільної полімеризації мономерів в суміші, на практиці не реалізується.

Константи r_1 і r_2 можуть бути визначені експериментально. Знання їх дає змогу передбачити склад кополімеру і розподіл мономерних ланок у ланцюгах при будь-якому співвідношенні мономерів в суміші. Значення r_1 і r_2 при радикальній кополімеризації і, отже, склад кополімеру зазвичай слабо залежать від природи розчинника і мало змінюються з температурою.

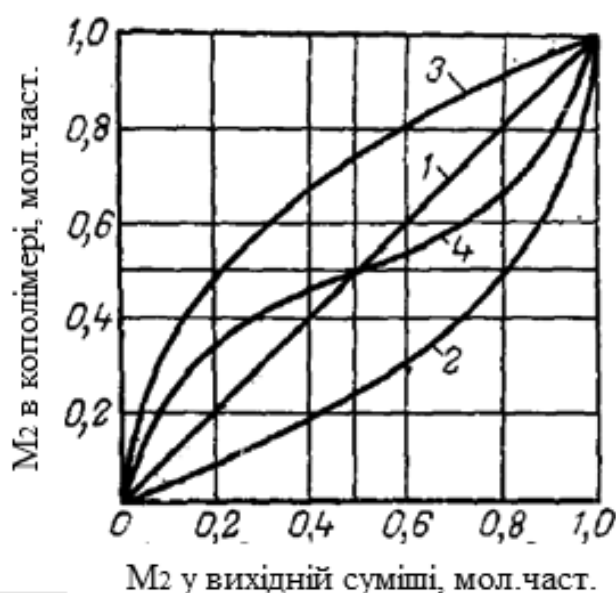


Рис. 4.1. Залежність складу кополімеру від складу суміші мономерів

Розгляд констант r_1 і r_2 в рамках теорії ідеальної радикальної реакційної здатності призводить до висновку, що $r_1 = r_2 = 1$, тобто константи швидкостей приєднання одного з мономерів до обох радикалів в однакове число разів більше констант швидкостей приєднання іншого мономера до цих радикалів. Для ряду

систем ця умова добре виправдовується на практиці. У таких випадках мономерні ланки обох типів розташовуються в макромолекулах випадково. Однак для багатьох систем $r_1 \cdot r_2 < 1$, відхилення пов'язані з впливом полярних і просторових чинників, які обумовлюють тенденцію мономерних ланок M_1 і M_2 до чергування в макромолекулах. У табл. 4.1 в якості прикладів наведені значення констант кополімеризації і їх добутоків для деяких пар мономерів.

Таблиця 4.1

Константи радикальної кополімеризації деяких мономерів

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
Стирол	Бутадієн	0.80	1.40	1.12
Стирол	Метилметакрилат	0.52	0.46	0.24
Стирол	Вінілацетат	55.00	0.01	0.55
Стирол	Малеїновий ангідрид	0.01	0	0
Вінілацетат	Вінілхлорид	0.23	1.68	0.39
Метилакрилат	Вінілхлорид	9.00	0.083	0.75

Схема «Q – e». Облік полярних факторів був зроблений в рамках напіємпіричної схеми, так званої схеми «Q – e», в якій прийнято, що

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp\{-e_1^2\}$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp\{-e_1 e_2\}$$

де P і Q – параметри, відповідні енергіям спряження в мономері і радикалі, відповідно до теорії ідеальної радикальної реакційної здатності; e_1 і e_2 – величини, що враховують поляризацію мономерів і радикалів.

Тоді

$$r_1 = Q_1 / Q_2 \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

І аналогічно

$$r_2 = Q_2 / Q_1 \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\}$$

Використовуючи цю схему, можна оцінити відносну реакційну здатність мономерів і роль полярних факторів для великого числа пар мономерів, що кополімеризуються. За стандартний мономер зазвичай приймають стирол зі значеннями $Q = 1$, $e = -0.8$. При кополімеризації стиrolу з іншими мономерами останні характеризуються своїми значеннями Q і e , що дає можливість передбачити поведінку цих мономерів в реакціях кополімеризації з іншими мономерами, для яких також встановлено значення Q і e . Хоча схема «Q – e» поки не має повного теоретичного обґрунтування, практично вона виявилася дуже корисною. Значення Q і e більшості мономерів зібрані в довідковій літературі.

Лабораторна робота 4.1. Кополімеризація стиролу з метакриловою кислотою і аналіз складу утвореного полімеру

Мета роботи: синтез кополімеру стиролу з метакриловою кислотою і ідентифікація та визначення складу полімеру.

Обладнання та реактиви: мономер – стирол перегнаний (густина 0,909 г/см³) і метакрилова кислота (МАК) перегнана (густина 1,015 г/см³), ініціатор – динітрil азобісізомасляної кислоти (АІБН), розчинники – діоксан або диметилформамід, осаджувач – петролейний етер, титрант – 0,1 н спиртовий розчин гідроксиду калію, індикатор – спиртовий розчин фенолфталеїну.

Пробірки об'ємом 15-20 см³ з пришліфованими пробками (2 шт.); термостат з контактним термометром і термореле; бюкс об'ємом 50 см³; склянки хімічні об'ємом 100 см³ (2 шт.); чашки Петрі (2 шт.); колби конічні на 100 або 250 см³; воронка (1 шт.); скляні палички (2 шт.); ваги аналітичні; шпатель, годинникове скло; піпетки об'ємом 20 см³; мірні циліндри; бюретки об'ємом 25 см³.

Порядок роботи

1. Приготувати розчини мономерів з ініціатором із заданою концентрацією.
2. Провести кополімеризацію блоковим способом при температурі 70°C.
3. Висадити отриманий кополімер.
4. Провести очистку кополімеру і розрахувати загальний вихід кополімеру.
5. Визначити склад карбоксильних груп в кополімері.
6. Розрахувати склад кополімеру і внести отримані експериментальні дані в таблицю.

Методика проведення роботи і обробка результатів.

На аналітичних вагах в бюксі зважують ініціатор з розрахунку 0,5-1% від суми мас мономерів. Мольне співвідношення СТ:МАК складають 2:1. Закривають бюкс і струшують вміст до повного розчинення ініціатора в суміші мономерів.

Після розчинення ініціатора в суміші мономерів вміст бюкса розливають порівну в дві пробірки, закривають їх пробками і поміщають в термостат із заданою температурою (60-70°C).

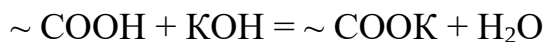
Після закінчення певного часу, зазначеного викладачем, вміст пробірок при перемішуванні скляною паличкою висаджують етером.

Кополімер, що випав, відокремлюють від рідини, висушують в попередньо зваженій чашці Петрі до постійної маси і визначають вихід кополімеру. Для визначення складу кополімеру від висушеного продукту відбирають проби для визначення в ньому кількості карбоксильних груп.

Від підсушеного кополімеру відбирають наважку для визначення його складу. Вміст в кополімері ланок метакрилової кислоти і стиролу знаходять за кількістю виявлених в кополімері карбоксильних груп.

Визначення вмісту карбоксильних груп в кополімері

Визначення ґрунтується на взаємодії карбоксильних груп ланок метакрилової кислоти по полімерному ланцюгу з лугом:



Конічні колби для титрування попередньо зважують на аналітичних вагах з точністю до $\pm 0,0002$ г. В ці колби відбирають і зважують на аналітичних вагах наважку досліджуваного кополімеру масою $\sim 0,1 - 0,2$ г. До наважки доливають 20 см^3 розчинника і перемішують вміст до повного розчинення кополімеру. Щоб уникнути випадіння осаду при титруванні використовують спиртовий розчин луку.

Потім в колби додають кілька крапель фенолфталеїну і титрують вміст $0,1$ н спиртовим розчином КОН до появи рожевого забарвлення. Паралельно ставлять контрольний дослід (без наважки кополімеру) для визначення фонового вмісту кислотних груп у розчиннику.

За кількістю луку, що витратили на титрування, визначають вміст карбоксильних груп $[\sim \text{COOH}]$ в масових % в досліджуваному кополімері за такою формулою:

$$[\text{COOH}] = \frac{(V_P - V_K) K \cdot 0,0045 \cdot 100}{m}$$

де V_P і V_K – об'єми $0,1$ н розчину КОН, витраченого на титрування проби з наважкою кополімеру і контрольної проби, см^3 ; K – поправковий коефіцієнт $0,1$ н спиртового розчину КОН; $0,0045$ – кількість $\sim \text{COOH}$ -груп, що відповідає 1 см^3 точно $0,1$ н розчину КОН, $\text{г} / \text{см}^3$; m – наважка кополімеру, яку взяли на титрування, г .

За кінцевий результат приймають середнє арифметичне значення аналізу двох проб.

Обробка результатів

Вміст ланок метакрилової кислоти в кополімері $[\text{MAK}_{\text{мас}}]$ в % (масових) визначається шляхом перерахунку по знайденому вмісту карбоксильних груп за формулою:

$$[\text{MAK}_{\text{мас}}] = \frac{[\text{COOH}] M_{\text{MAK}}}{M_{\text{COOH}}}$$

де M_{MAK} – маса ланки метакрилової кислоти, г/моль ; M_{COOH} – маса карбоксильної групи COOH , г/моль ; $[\text{COOH}]$ – знайдений вище вміст карбоксильних груп в кополімері, %.

Вміст ланок стиролу в кополімері $[\text{СТ}_{\text{мас}}]$ в % (масових) дорівнюватиме:

$$[\text{СТ}_{\text{мас}}] = 100 - [\text{MAK}_{\text{мас}}]$$

Склад кополімера в мольних частках проводять за формулами

$$[\text{MAK}_{\text{мол}}] = \frac{\frac{[\text{MAK}_{\text{мас}}]}{M_{\text{MAK}}}}{\frac{[\text{MAK}_{\text{мас}}]}{M_{\text{MAK}}} + \frac{[\text{СТ}_{\text{мас}}]}{M_{\text{СТ}}}}$$

$$[\text{СТ}_{\text{мол}}] = 1 - [\text{MAK}_{\text{мол}}]$$

За вмістом ланок стиролу $[СТ_{\text{мол}}]$ і метакрилової кислоти $[МАК_{\text{мол}}]$, вираженого в мольних частках, знаходять мольне співвідношення цих мономерів в кополімері: $[СТ_{\text{мол}}]:[МАК_{\text{мол}}]$.

Отримане співвідношення порівнюють з мольним співвідношенням мономерів у вихідній суміші і роблять висновки про активність мономерів в реакції кополімеризації.

Розділивши мольну частку відповідного мономера в кополімері на час τ протікання кополімеризації, розраховують швидкість кополімеризації по кожному з мономерів.

Отримані результати заносять в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Узагальнені експериментальні дані процесу кополімеризації стиролу і метакрилової кислоти

№ П/П	Співвідношення СТ: МАК у вихідній суміші	Час кополімеризації	Вихід кополімеру		Вміст COOH -груп в кополімері	Вміст ланок МАК в кополімері		Вміст ланок СТ в кополімері		Співвідношення СТ: МАК в кополімері	Швидкість полімеризації, мольні долі/хв по ланкам	
			г	%	%	мас. %	мольні долі	мас. %	мольні долі		МАК	СТ

Запитання для самоконтролю:

1. З якою метою здійснюють процес кополімеризації мономерів різної природи?
2. Як кількісно оцінюють реакційну здатність мономерів вступати в реакцію кополімеризації?
3. Практичні аспекти застосування кополімеризації?

Лабораторна робота 4.2. Кополімеризація стиролу з метилметакрилатом і аналіз складу полімеру методом ІЧ-спектроскопії

Мета роботи: вивчення кінетики кополімеризації стиролу і метилметакрилату методом дилатометрії. Ідентифікація складу утвореного кополімеру методом ІЧ-спектроскопії.

Обладнання та реактиви: мономері – стирол і ММА, ініціатор – ПБ, осаджувач – CCl_4 , термостат, дилатометри, ІЧ-спектрометр IR-20, колби, піпетки, чашки Петрі.

Порядок роботи.

1. Приготування розчинів із заданим об'ємним співвідношенням мономерів.
2. Вивчення кінетики кополімеризації методом дилатометрії.
3. Висадження кополімеру і визначення його складу методом ІЧ-спектроскопії.

Методика проведення роботи і обробка результатів.

Вивчають кінетику кополімеризації СТ і ММА дилатометричним методом. У колби наливають по 3 мл суміші мономерів СТ і ММА в об'ємному співвідношенні 1:1; 3:1; 1:3. У кожну колбу вносять по 0,1г ПБ, що відповідає 0,05 моль/л. Отриманими розчинами заповнюють три дилатометри. Дилатометри заповнюють на 2/3 градуйованою піпеткою і поміщають в термостат (температура 60-70°C).

Завдання:

1. Визначити швидкість полімеризації.
2. Розрахувати глибину полімеризації за формулою:

$$S = \frac{\Delta V \cdot 100}{g \cdot a},$$

де $S, \%$ – глибина полімеризації;

g, g – наважка суміші мономерів в дилатометрі;

a – константа, що враховує густини мономерів і полімерів при температурі полімеризації.

$$a = \frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p}$$

З урахуванням об'ємної частки:

$$a = \left(\frac{1}{d_{СТ}} - \frac{1}{d_{ПСТ}} \right) \cdot \varphi_{СТ} + \left(\frac{1}{d_{ММА}} - \frac{1}{d_{ПММА}} \right) \cdot \varphi_{ММА}$$

де $\varphi_{СТ}$ – об'ємна частка стиролу в суміші, $\varphi_{ММА}$ – об'ємна частка ММА в суміші. Значення $\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p}$ наведені в додатку Б.

Осад, що випав звільняють від розчинника декантацією і висушують в чашці Петрі до постійної маси (докладний опис наведений в роботі 2.1)

При розрахунку кінетики кополімеризації величини обчислюють з урахуванням об'ємних часток мономерів у вихідній суміші мономерів.

Приклад. Кополімеризація при 70°C; склад вихідної суміші: СТ:ММА = 3: 1.

Отже, $\frac{3 \cdot 0,211 + 1 \cdot 0,283}{4} = 0,229$.

Експериментальні дані записують в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Форма запису результатів

Співвідношення СТ:ММА	T _{пол} , С	τ, хв	V, мл	S, %	ν _{пол} , %/хв	Δ V, мл

По графічній залежності S – τ визначаємо швидкість полімеризації %/хв. Після досягнення глибини полімеризації 15% дилатометри охолоджують до кімнатної температури і вміст повільно виливають при перемішуванні в стакан з осаджувачем 50 мл. Осад з полімеру декантують. Зразки з полімеру поміщають на чашки Петрі і сушать до постійної маси в сушильній шафі.

Після завершення реакції виділяють і аналізують кополімери по ІЧ-спектрам.

Визначення складу кополімерів.

Для визначення складу кополімерів готують 1% розчини кожного кополімеру в CCl₄ (1 г кополімеру на 100 мл розчинника). Розчин наносять на пластинку NaCl, CCl₄ видаляють в потоці нагрітого повітря. Пластинку з плівкою кополімеру поміщають в ІЧ-спектрометр і ведуть запис в області 1400-1900 см⁻¹.

За ІЧ-спектром визначають оптичну густину D смуг поглинання карбонільної групи: $D = \lg \frac{T_0}{T_v}$, де T₀,% – пропускання базисної лінії; T_v,% – пропускання смуги поглинання в тах.

Аналогічно визначається поглинання ароматичного кільця в блоці ПС при D₁₄₆₀. Співвідношення мольних часток мономерів в кополімері знаходять за формулою:

$$\frac{C_{СТ}}{C_{ММА}} = K \frac{D_{1460}}{D_{1730}},$$

де C_{СТ} і C_{ММА} – молярні частки мономера в кополімері;

D₁₄₆₀ і D₁₇₃₀ – оптична щільність смуг поглинання відповідних груп (ароматичного кільця і естерних груп).

K – константа для СТ / ММА = 2,04; для ММА / СТ = 0,5.

Експериментальні дані записують в табл. 4.4.

Приклад: СТ : ММА = 3:1

Приклад розрахунку концентрації мономерів [M₁] і [M₂] у вихідній суміші в мольних частках по відомим співвідношенням мономерів в об'ємних частках.

$$[M_1] = \frac{3 \cdot 0,0087}{3 \cdot 0,0087 + 1 \cdot 0,0094} = 0,74$$

$$[M_2] = \frac{1 \cdot 0,0094}{3 \cdot 0,0087 + 1 \cdot 0,0094} = 0,26$$

Розрахувати теоретично очікуване відношення мольних часток мономерів в кополімері m_1/m_2 алежно від їх співвідношення в вихідній суміші і реакційної здатності мономерів по диференціальним рівнянням кополімеризації:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]}$$

Зіставити експериментальні дані, знайдені за рівнянням складу кополімерів з теоретичними.

Таблиця 4.4

Форма запису результатів

Співвідношення мономерів; об'ємні частки (1:1; 1:3; 3:1)	Вміст мономерів у вихідній суміші; мольні частки	$\frac{D_{1460}}{D_{1730}}$	Вміст мономерних ланок у кополімері, визначений методом ІЧ-спектроскопії	Вміст мономерних ланок у кополімері; розрахований за рівнянням складу кополімеру

СТ: $d_1 = 0,909$ г/см³; $M_1 = 104$ г/моль; $r_1 = 0,52$; $d_1/M_1 = 0,0087$ моль/см³.

ММА: $d_2 = 0,936$ г/см³; $M_2 = 100$ г/моль; $r_2 = 0,46$; $d_2/M_2 = 0,0093$ моль/см³.

Запитання для самоконтролю:

1. За яких умов може бути застосовано рівняння складу кополімеру Майо-Льюїса?
2. Як характеризують активність мономерів, які беруть участь в процесі кополімеризації?
3. Практичне застосування схеми Алфея-Прайса при реалізації кополімеризації мономерів різної природи.
4. У чому полягає обмеження схеми Алфея-Прайса?

5. РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Процес розчинення полімерів істотно відрізняється від розчинення низькомолекулярних сполук. Він починається з того, що більш рухливі молекули розчинника проникають в межмолекулярний простір полімеру.

Цей процес поглинання полімером низькомолекулярної рідини, що супроводжується збільшенням маси, об'єму полімеру і зміною конформації його макромолекул називається *набуханням*.

Набухання є повільним процесом, оскільки пов'язано з подоланням міжмолекулярних сил в полімері, що залежать від його молекулярної маси.

Друга стадія процесу полягає в дифузії макромолекул в об'ємі розчинника завдяки зниженню вандервальсовських сил тяжіння між ними. Строго кажучи, це відповідає утворенню істинного розчину.

У деяких випадках набухання полімерів не супроводжується розчиненням, має місце, так зване обмежене набухання. Воно обумовлено існуванням між макромолекулами хімічних зв'язків, що ускладнює їх поділ і перехід в розчин.

У випадку полімерів лінійної будови при зміні умов (температури, концентрації) процес можна прискорити з метою досягнення другої стадії – розчинення, обумовленого дифузією малорухомих макромолекул в об'єм розчинника з утворенням гомогенного розчину.

Взаємодія полярних полімерів з полімерними низькомолекулярними розчинниками під час набухання супроводжується великим тепловим ефектом, а на другій стадії – тепловим ефектом рівним нулю.

Набухання неполярних ВМС в неполярних низькомолекулярних рідинах не пов'язане з істотними тепловими ефектами, оскільки воно відбувається в основному за рахунок зміни ентропії системи. Здатність полімерів до набухання характеризують ступенем набухання (α), що визначають як кількість рідини, що поглинув полімер, віднесена до одиниці маси або об'єму полімеру:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (5.1)$$

де m (V) – маса (об'єм полімеру) після набухання, m_0 (V_0) – маса (об'єм полімеру) до набухання.

Кінетичні криві набухання різних полімерів показані на рис. 5.1.

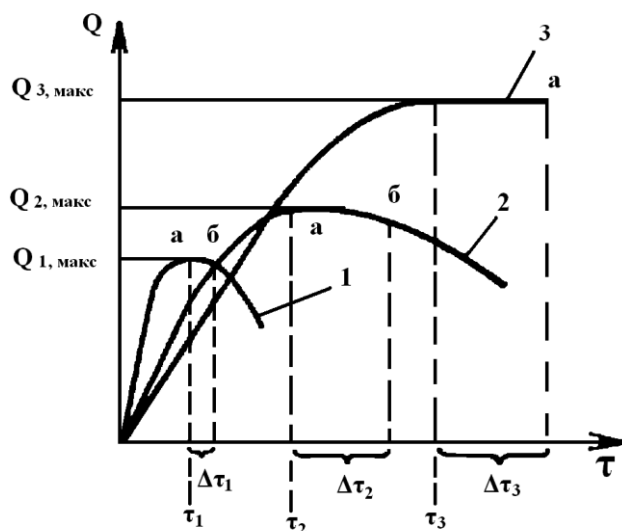


Рис. 5.1. Кінетичні криві набухання полімерів: 1 – необмежено набухають або з невисокою молекулярною масою; 2 – з високою молекулярною масою або розгалужені; 3 – обмежено набухають з високою молекулярною масою і сильною міжмолекулярною взаємодією (Q – кількість розчинника, що поглинув полімер).

Швидкість набухання залежить від швидкості дифузії розчинника в полімер. Вона може бути оцінена по збільшенню маси зразка полімера протягом заданого часу. Швидкість набухання також характеризується кутом нахилу кривої залежності ступеня набухання від часу до осі абсцис: чим більше α , тим вище швидкість. Як видно з рис. 5.1, починаючи з певного часу, ступінь набухання для обмежено набухаючих полімерів стає постійною.

У загальному випадку, швидкість набухання полімеру визначається швидкістю дифузії і підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку:

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_{\max} - Q_t) \quad (5.2)$$

Де k – константа набухання (хв^{-1}); $Q_{\max}$ – максимальна кількість розчинника, що поглинув полімер; Q_t – кількість розчинника, що поглинув полімер до певного часу t .

Константа k , що характеризує здатність речовини до набухання, виходить після інтегрування рівняння швидкості набухання полімеру:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_t} \right) \quad (5.3)$$

Процес набухання можна вивчити періодично зважуючи набухаючу речовину (ваговий метод) або вимірюючи з часом об'єм розчинника, що залишився після набухання (об'ємний метод).

Аналіз характеру зміни ступеня набухання в різних умовах дозволяє отримати попередні відомості про структуру полімеру і його фізико-механічні властивості. Форма кінетичних кривих набухання залежить від структури полімеру, ступеня термодинамічної спорідненості полімеру до розчинника.

Розчини полімерів являють собою справжні системи, для яких характерні термодинамічна стійкість і оборотність. З колоїдними розчинами їх зближує повільність дифузії, нездатність проникати крізь напівпроникні мембрани, тобто властивості, обумовлені високою молекулярною масою розчиненої речовини, довжиною молекули.

Оскільки, при утворенні ідеальних розчинів зміни ентальпії об'єму системи не відбувається, то $\Delta H_{\text{зміш}} = 0$ і $\Delta V_{\text{зміш}} = 0$. Зміна ентропії змішування залежить від мольної частки (N) розчиненої речовини $\Delta S_{\text{зміш}} = -R \ln N$. Реальні розчини ($\Delta V_{\text{зміш}} \neq 0$) поділяються на атермічні ($\Delta H_{\text{зміш}} = 0$), в яких розчинення відбувається за рахунок ентропійного фактору, і регулярні, в яких $\Delta H_{\text{зміш}} \neq 0$, а ентропія змішування дорівнює ентропії змішування ідеального розчину.

Так як розчини полімерів є істинними, їх утворення супроводжується зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG . Згідно з другим законом термодинаміки ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), самовільне розчинення полімеру можливе при зменшенні вільної енергії ($\Delta G < 0$). Тому цей процес реалізується в наступних випадках:

1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$: розчинення супроводжується зростанням ентропії і виділенням тепла (розчинення екзотермічне). У цьому випадку енергія взаємодії між різнорідними молекулами більше, ніж між однорідними. Це спостерігається при розчиненні жорстколанцюгових полімерів (ефірів целюлози, поліметилметакрилата і ін.)

2) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$: розчинення проходить з екзотермічним ефектом, але супроводжується зменшенням ентропії. Воно має місце при розчиненні полярних полімерів в полярних розчинниках. Ентропія зменшується за рахунок іммобілізації розчинника в сольватних оболонках макромолекул. При досягненні певної температури відбувається розшарування системи (нижня критична

температура розшарування¹ / НКТР), що характерно для розчинення поліакрилової кислоти, полівінілового спирту у воді та ін.

3) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$: розчинення відбувається за рахунок зростання ентропії і супроводжується поглинанням тепла (ендотермічне розчинення). Це спостерігається в разі гнучколанцюгових полімерів і неполярних розчинників. При зниженні температури в таких системах спостерігається розшарування: вони мають верхню критичну температуру розшарування (ВКТР), що характерно для розчинення полібутадієна, поліізопрену в бензені і ін.

4) $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$: розчинення відбувається за рахунок зростання ентропії і супроводжується нульовим тепловим ефектом (атермічне розчинення). Це спостерігається при розчиненні полімеру в його гідрованому мономері (наприклад, поліізобутилен в ізооктані, полівінілацетат в етилацетаті).

Таким чином, за умови $|\Delta H| > |T\Delta S|$, відбувається розчинення полімеру. Якщо $|\Delta H| < |T\Delta S|$, спостерігається обмежене набухання (целюлози – в воді, агар-агару – в воді і ін.). Обмежене набухання завжди пов'язане з великими негативними значеннями ΔS .

Проникнення молекул розчинника в полімер супроводжується поступовим розривом міжмолекулярних зв'язків між ланцюгами і утворенням нових, сольватаційних контактів між розчинником і макромолекулами. Сольватаційна взаємодія істотно змінює здатність полімерних ланцюгів до конформаційних переходів, тобто впливає на їх рівноважну гнучкість.

За величиною термодинамічної спорідненості до полімеру всі розчинники згідно Флорі-Хаггінса поділяються на «добрі» і «погані». Для термодинамічно «добрих» розчинників характерне утворення досить потужних сольватних оболонок навколо макромолекул завдяки чому розміри молекулярних клубків збільшуються, а можливість конформаційних переходів макромолекули (її гнучкість) зменшується. У термодинамічно «поганому» розчиннику внутрішня взаємодія переважає над взаємодією «полімер – розчинник», і макромолекула прагне згорнутися в порівняно щільний клубок.

Таким чином, в реальних розчинах ВМС в рівновазі завжди знаходяться макромолекули і їх асоціати. Тому розчини полімерів виявляють одночасно ряд властивостей, характерних як для колоїдних розчинів (наприклад, розсіювання світла), так і для істинних (гомогенність, стійкість).

Критерієм термодинамічної стійкості системи є підпорядкування правилу фаз Гіббса. Графічним виразом підпорядкування системи правилу фаз є фазова діаграма (діаграма стану), яка для двокомпонентної системи «полімер – розчинник» має вигляд кривої розчинності в координатах «температура – склад». У будь-якій точці фазової діаграми властивості системи не залежать від способу досягнення рівноваги (зміна температури або концентрації).

Основні типи фазових діаграм наведені в табл. 5.1. Заштрихована область на діаграмах відповідає двофазній гетерогенній системі, світла область –

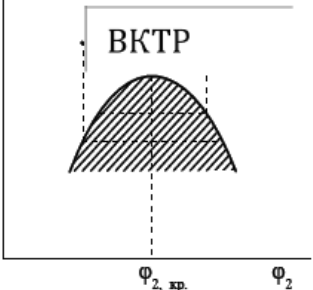
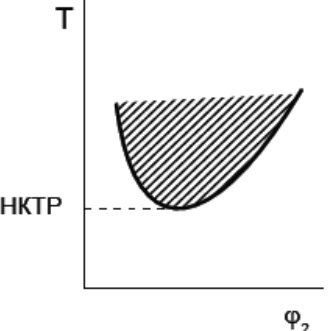
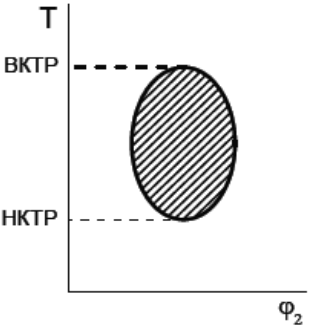
¹ Фазові діаграми з нижньої (НКТР) і верхньої (ВКТР) критичними температурами розшарування розглянуті нижче.

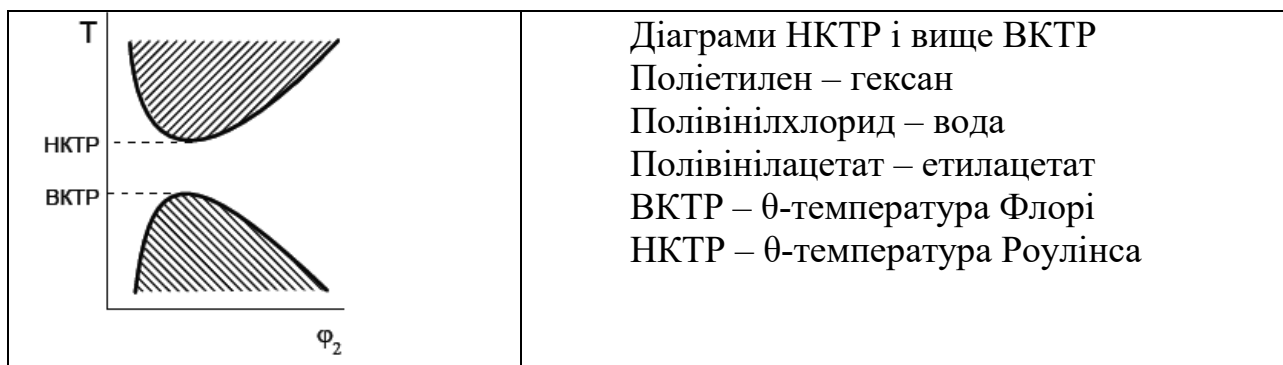
однофазній гомогенній, в якій полімер повністю розчиняється в даному розчиннику. Максимуми і мінімуми на кривій розчинності (критичні точки) визначають нижню (НКТР) і верхню (ВКТР) критичні температури розчинення.

При пошуку «хорошого» розчинника для конкретного полімеру корисно використовувати *параметр розчинності*. В даному випадку використовується принцип «подібне розчиняється в подібному». При розчиненні полімеру повинні бути розірвані зв'язки між однорідними молекулами і утворені нові, при цьому енергія взаємодії «сегмент–молекула розчинника» повинна бути близькою до значень енергії взаємодії «сегмент – сегмент» і «молекула розчинника – молекула розчинника».

Таблиця 5.1.

Діаграми фазової рівноваги «ВМС – розчинник»

Тип діаграми	Приклади систем «полімер – розчинник»
	Діаграма з ВКТР ацетат целюлози – хлороформ поліізобутилен – бензен полістирол – циклогексан
	Діаграма з НКТР поліетиленоксид – вода метилцелюлоза – вода нітрат целюлози – етиловий спирт
	Замкнені криві розчинності з ВКТР і НКТР Поліпропіленоксид – вода



Лабораторна робота 5.1. Отримання ізотерми розчинності «полімер–розчинник»

Самовільне утворення розчинів полімерів (необмежене або обмежене набування) супроводжується зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу, з утворенням термодинамічно стійкої системи. Численні експериментальні дані свідчать про сталість концентрацій таких розчинів, отже, ці розчини володіють деякими ознаками істинних розчинів. Однак основним доказом термодинамічної стійкості розчинів полімерів є підпорядкування їх правилу фаз Гіббса.

Правило фаз – це основний закон рівноваги сформульований Гіббсом для гетерогенних систем. Правило фаз встановлює взаємозв'язок між числом фаз (r), числом компонентів у системі (n) і числом її ступенів свободи (Φ):

$$\Phi = n + 2 - r$$

Компоненти системи – це індивідуальні речовини, найменше число яких достатньо для утворення всіх фаз даної термодинамічної системи.

Число ступенів свободи показує, скільки термодинамічних змінних, що визначають стан системи (тиск, температура і ін.), можна змінювати довільно, не викликаючи зміни числа фаз в системі, тобто не порушуючи її рівноваги. Правило фаз може бути застосовано тільки до рівноважних оборотних систем і, навпаки, застосовність правила фаз є критерієм оборотності і термодинамічної стійкості системи.

У конденсованих системах (системи, в яких компонент знаходяться тільки в рідкому і твердому стані) зміна тиску майже не позначається на властивостях, тому тиск можна вважати постійним, і рівняння набуває вигляду:

$$\Phi = n + 1 - r$$

Відповідно до рівняння, двокомпонентна однофазна конденсована система має два ступені свободи (стан системи визначається температурою і концентрацією одного з компонентів).

При наявності двох фаз ($r=2$) конденсована двокомпонентна система має одну ступінь свободи. Це означає, що зміна температури викликає зміну концентрації обох фаз.

Мета роботи: визначити склад насичених розчинів «полімер–розчинник» при різних температурах і побудувати криву розчинності (ізотерми розчинності).

Обладнання та реактиви: термостат, термометри, секундомір, пробірки з пришліфованими пробками, ваги, циліндри, розчини полістиролу, полівінілового спирту, циклогексан.

Завдання.

Варіанти систем

№ варіанту	Розчин	ВКТР *	НКТР **
1	полістирол – циклогексан	30 °С	180-210 °С
2	полівініловий спирт – вода	70 °С	240 °С

*ВКТР – верхня критична точка розчинення, **НКТР – нижня критична точка розчинення

Порядок і методика проведення роботи:

1. Отримати пробірки із сумішами полімеру і розчинника з різним складом.
2. Нагріти пробірки в термостаті до повного розчинення полімеру в розчиннику (до утворення прозорого гомогенного розчину), періодично збовтуючи розчин.
3. В термостат, попередньо нагрітий до температури вище ВКТР на 10 градусів, перенести пробірки, і витримавши їх в термостаті 10 хв, почати їх охолоджувати зі швидкістю 2 градуси за 10 хвилин.
4. Помутніння розчинів оцінювати візуально кожні 5 хвилин: за температуру фазового розшарування прийняти ту температуру, при якій розчин стає повністю непрозорим.
5. Результати експерименту записати в табл. 5.2.
6. За даними таблиці побудувати фазову діаграму – залежність температури фазового переходу від масової частки полімеру в розчині ω .

Таблиця 5.2.

Форма запису результатів

Полімер – _____ Розчинник – _____

№ пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
Концентрація полімеру С, г / л										
Масова частка полімеру, ω , %										
Температура помутніння, Т _{помут.} , °С										

Запитання для самоконтролю:

1. Що є основним доказом термодинамічної стійкості розчинів високомолекулярних сполук?
2. Назвіть компоненти і фази вивченої вами системи.
3. Чим відрізняються дві частини діаграми, розділені лінією граничної розчинності?

4. Яка температура називається температурою фазового розшарування?

5. Використовуючи правило фаз Гіббса, визначте число ступенів свободи для обох областей діаграми. Які параметри можна змінювати в системі для реалізації ступенів свободи?

Лабораторна робота 5.2. Визначення середніх молекулярних мас і побудова кривих ММР методом молекулярних моделей

Мета роботи: використовуючи скляні палички однакового діаметра і різної довжини, як моделі макромолекул, з різним ступенем полімеризації розрахувати молекулярні маси (середньочислові, середньомасові, середньов'язкісні) і побудувати диференціальну криву молекулярно-масового розподілу (табл. 5.3)

Таблиця 5.3

Види макромолекул (ММ) та їх формули

Види ММ	Формула	Характеристика членів формули
Середньочислова молекулярна маса $\bar{M}_n$	$\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i$ (5.4)	n_i – мольна (числова) частина фракції «i» M_i – молекулярна маса фракції «i»
Середньомасова молекулярна маса $\bar{M}_w$	$\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i$ (5.5)	w_i – масова частка фракції «i»
Середньов'язкісна молекулярна маса $\bar{M}_\eta$	$\bar{M}_\eta = \sum (w_i \cdot M_i^\alpha)^{1/\alpha}$ (5.6)	α – показник ступеню в рівнянні Марка-Хаувінка, яке пов'язує характеристичну в'язкість $[\eta]$ з молекулярною масою. $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ – рівняння Марка-Хаувінка (K і α взяти з таблиці додатка В).
Z - і $(Z+1)$ – середні молекулярні маси $\bar{M}_z$ і $\bar{M}_{z+1}$	$\bar{M}_z = \frac{\sum w_i \cdot M_i^2}{\sum w_i \cdot M_i}$ $\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum w_i \cdot M_i^3}{\sum w_i \cdot M_i^2}$ (5.7)	M_i – молекулярна маса фракції «i» w_i – масова частка фракції «i»

Між наведеними молекулярними масами існує наступний взаємозв'язок:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w < \overline{M}_z < \overline{M}_{z+1}$$

При кінетичних розрахунках значно простіше користуватися не середніми молекулярними масами, а середніми ступенями полімеризації, які позначаються символом $\overline{P}$. Будь-який ступінь полімеризації виходить діленням відповідної молекулярної маси на молекулярну масу мономерної ланки M , наприклад, $\overline{P}_n = \overline{M}_n/M$; $\overline{P}_w = \overline{M}_w/M$ і т.д.

Методика роботи: студент отримує набір скляних паличок з однаковим діаметром, але різної довжини, які моделюють макромолекули полімеру. Палички фракціонують по довжині, яка відповідає ступеню полімеризації зазначеного викладачем полімеру.

Наприклад: палички моделюють ПС, а 1 мм відповідає ступеню полімеризації 10, тобто десяти стирольним ланкам; тоді паличка довжиною 20 мм відповідає макромолекулі ПС з молекулярною масою $10 \cdot 104 \cdot 20 = 20800$). Довжина паличок кожної фракції усереднюється і кожна фракція зважується. Молекулярна маса, маса фракції і число паличок (молекул) фракції записується в табл. 5.4.

Таблиця 5.4.

Фракційний склад полімеру

«і» фракції	Середня довжина палички	Кількість паличок у фракції	маса фракції m_i	P_i	M_i	w_i	n_i

P_i –ступінь полімеризації і-тої фракції, яка розраховується як добуток довжини палички-молекули фракції «і» в мм на задану викладачем ступінь полімеризації, яка припадає на довжину 1 мм.

M_i – молекулярна маса фракції «і», яка розраховується як добуток P_i на молекулярну масу елементарних ланок полімеру, заданого викладачем.

Масова частка w_i розраховується як відношення маси і-тої фракції до суми мас всіх фракцій:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (5.8)$$

Чисельна (мольна) частка розраховується двома способами:

а) як відношення числа паличок молекул і-тої фракції (N_i) до їх загальної кількості в усіх фракціях ($\sum N_i$):

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (5.9)$$

б) як кількість молей і-тої фракції (тобто w_i/M_i), поділена на кількість всіх молей фракцій:

$$n_i = \frac{w_i/M_i}{\sum w_i/M_i} \quad (5.10)$$

При підстановці залежності 5.10 в рівняння 5.4 можна отримати більш зручний вираз для $\bar{M}_n$:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum \frac{w_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (5.11)$$

Необхідно пам'ятати, що усереднення молекулярних мас має сенс тільки для полідисперсних полімерів. Для монодисперсних полімерів, до яких відносяться більшості біополімерів і тільки деякі синтетичні, будь-яке з наведених вище усереднень (крім $\bar{M}_n$), дає однаковий результат, тобто:

$$\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z = \bar{M}_{z+1} \quad \text{або} \quad \bar{P}_n = \bar{P}_w = \bar{P}_z = \bar{P}_{z+1}$$

Ступінь дисперсності полімерів прийнято оцінювати співвідношенням $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \geq 1$, яке називають коефіцієнтом полідисперсності, рівний одиниці тільки для монодисперсних полімерів. Чим більше одиниці це співвідношення, тим більшу неоднорідність по молекулярним масам мають його макромолекули.

Про об'єктивну картину дисперсності макромолекул полімера по молекулярним масам дає диференціальна крива молекулярно-масового розподілу (ММР), наведена на рис 5.2.

На кривій позначені точки, які відповідають різним середнім молекулярним масам. Площа, яка обмежена кривою ММР і абсцисою, дорівнює 1. Таку криву визначають за даними табл. 5.4.

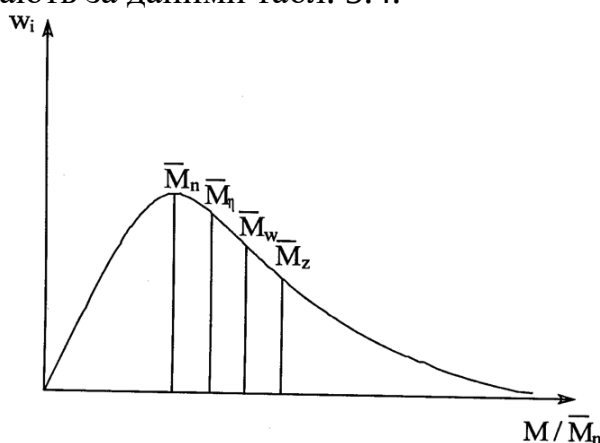


Рис. 5.2. Диференціальна крива ММР

Лабораторна робота 5.3. Визначення молекулярних мас полімерів методом віскозиметрії

Молекулярна маса є найважливішою кількісною характеристикою високомолекулярних речовин. Однак, внаслідок великих розмірів молекул цих

речовин, звичайні методи її визначення (за густиною пари, за підвищенням температури кипіння, за зниженням температури замерзання) застосовувати не можна. Найкращі результати дає осмометричний метод і метод визначення молекулярної маси за допомогою ультрацентрифуги.

Для визначення молекулярної маси лінійних полімерів широке застосування знайшов метод віскозиметрії. Він заснований на здатності лінійних макромолекул підвищувати в'язкість розчинів тим помітніше, чим вища молекулярна маса розчиненої речовини. Розчини високомолекулярних речовин в потрібних розчинниках є істинними розчинами, для яких характерні термодинамічна стійкість і оборотність.

Штаудингер вперше запропонував наступну залежність між питомою в'язкістю і молекулярною масою розчиненого полімеру:

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = K \cdot \overline{M};$$

Так як визначення в'язкості пов'язане з деякими труднощами, на практиці її значення замінюють значеннями часу протікання розчинника і розчину полімеру однакового об'єму. У зв'язку з чим:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{відн}} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1$$

де t – час протікання розчинника, t_0 – час протікання розчину даної концентрації;

$\eta_{\text{пит}}$ – питома в'язкість; η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника;

M – молекулярна маса розчиненого полімеру.

K – константа, характерна для даного полімераналогічного ряду в даному розчиннику при певній температурі.

C – концентрація розчину, виражена в г / 100 мл розчинника.

Величину $\eta_{\text{пит}}/C$ називають приведеною в'язкістю. Це відносне збільшення в'язкості, віднесене до одиничної концентрації розчину. Відповідно до цього рівняння, приведена в'язкість речовини з даною молекулярною масою не повинна залежати від концентрації. Однак така закономірність спостерігається для дуже розбавлених розчинів. Тому в загальному випадку значення приведеної в'язкості екстраполюють до нульової концентрації, отримуючи характеристичну в'язкість:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}$$

Характеристична в'язкість розчину полімера пов'язана з його молекулярною масою рівнянням Марка-Хаувінка-Штаудінгера:

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

де K та α – коефіцієнти, які залежать від природи і фракційного складу полімера, температури, природи розчинника.

Мета роботи: визначення молекулярної маси лінійних полімерів методом віскозиметрії.

Обладнання та реактиви: полімери – полістирол, поліметилметакрилат, полівініловий спирт; розчинники – бензен, толуен, дистильована вода, віскозиметр, піпетки, груша гумова, колби плоскодонні об'ємом 50 мл, штатив з лапкою, термостат, секундомір

Порядок роботи:

1. Отримати вихідний розчин з відомою концентрацією полімеру в певному розчиннику (табл. 5.5). Всі розчини необхідно оберегти від випаровування. Питома в'язкість розчинів визначається за допомогою віскозиметра. При вимірах необхідно дотримуватися умови сталості температури в усіх дослідах з точністю $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

2. Попередньо висушений віскозиметр поміщають в термостат, прогрітий до температури, для якої відомі значення K і α і закріплюють таким чином, щоб вимірювальний резервуар (верхня і нижня мітки) знаходився в рідині термостату.

Таблиця 5.5

Варіанти розчинів для визначення молекулярної маси лінійного полімеру

Полімер	Розчинник	$C_{\text{вих. полімеру, г / дл}}$
полівініловий спирт	вода	3 г / дл
полістирол	бензен	1,0 - 2,0 г / дл
поліметилметакрилат	бензен	1,0 - 2,0 г / дл

2. Вимірюють кілька разів час протікання чистого розчинника і розраховують середнє значення t_0 . З цією метою за допомогою лабораторної груші, з'єднаної силіконовим шлангом через фільтр для очищення з віскозиметром, заповнюють вимірювальний резервуар розчинником вище верхньої мітки за допомогою секундоміру фіксують час протікання розчинника від верхньої до нижньої мітки (значення часу не повинно відрізнятися більш, ніж на 0,2 с).

3. Аналогічно вимірюють час протікання заздалегідь приготовлених розчинів об'ємом 10-20 мл з чотирма різними концентраціями полімеру, застосовуючи метод разбавлення.

4. Після закінчення експерименту віскозиметр промивають кілька разів розчинником і висушують.

Методика проведення роботи і обробка результатів.

Отримані дані заносять в табл. 5.6. Потім будують графічну залежність $\eta_{\text{пит}}/C = f(C)$ (рис. 5.3).

Таблиця 5.6.

Форма запису результатів

$C_{\text{р-ну, г/100 мл}}$	$t, \text{сек}$	$\eta_{\text{відн}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{пит}} = \eta_{\text{відн}} - 1$	$\eta_{\text{сп}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}$	$[\eta], \text{дл/г}$

Якщо по осі ординат відкладати величини $\eta_{\text{пит}}/C$, отримані дослідним шляхом, для розбавлених розчинів одного і того ж полімеру, а по осі абсцис – значення відповідних концентрацій, виражених в г/100 мл розчинника, то для більшості сильно розбавлених розчинів полімерів виходить пряма лінія. Відрізок, що відсікається цією прямою на осі ординат, і відповідає значенню характеристичної в'язкості (рис.5.3).

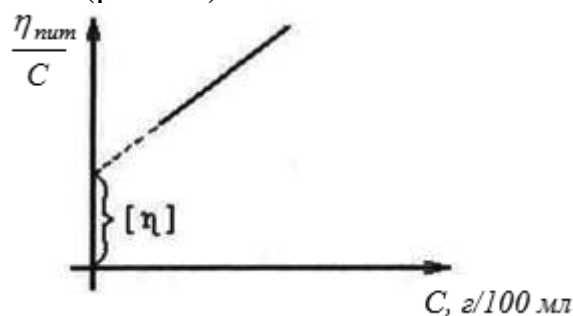


Рис. 5.3. Залежність приведеної в'язкості розчинів полімерів від концентрації.

Рівняння Марка-Хаувінка-Штаудінгера виконується лише для макромолекул лінійної будови. Константа α - величина, яка враховує ступінь згорнутості макромолекул в розчині (гнучкість ланцюга). Для жорстких макромолекул, схожих на негнучні палички, $\alpha \sim 1$; більш гнучкі полімерні молекули, які по формі наближаються до шароподібної, мають значення $\alpha \sim 0,5$; для сильно заряджених молекул поліелектролітів - $\alpha \sim 2$. К- константа, характерна для кожного полімергомологічного ряду та певого розчинника.

Екстраполяцією знаходять значення характеристичної в'язкості і розраховують молекулярну масу полімеру з урахуванням К і α .

Значення констант К і α для різних полімерів і розчинників наведені в Додатку В.

Запитання для самоконтролю:

1. Який кількісний зв'язок між в'язкістю розчинів полімерів і їх молекулярними масами?
2. Фізичний сенс в'язкості.
3. Фактори, що враховують природу розчинника і форму макромолекул при визначенні молекулярної маси полімерів методом віскозиметрії.
4. Межі застосування методу віскозиметрії при визначенні молекулярних мас.

Лабораторна робота 5.4. Кінетика набухання лінійних і зшитих полімерів

Здатність полімеру набухати в тих чи інших розчинниках характеризується ступенем набухання α . Вона являє собою кількість розчинника поглиненого полімером масою 1 г на даній стадії набухання при певній температурі і виражається в частках (або %) від її почткової маси.

Процес набухання високомолекулярних речовин відбувається в часі і з певною швидкістю. Вимірюючи ступінь набухання через певні проміжки часу ваговими або об'ємним методами, можна досліджувати кінетику набухання.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\% = \frac{V\rho}{m_0} 100\%$$

де m , m_0 – маса набряклого і вихідного зразків полімеру, г;

V – об'єм розчинника, що поглинувся, см^3 ;

ρ – густина розчинника г/см^3 .

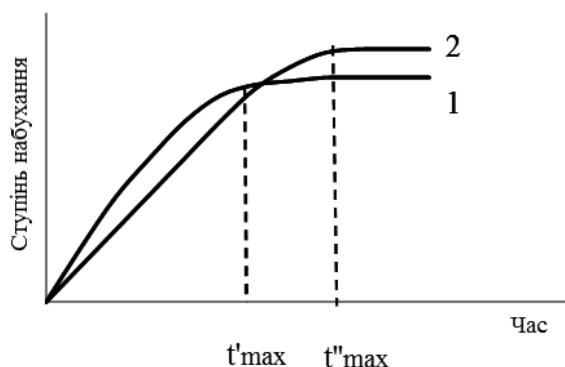
При обмеженому набуханні розрахунок α проводять для граничного, максимального набухання при заданій температурі.

Ступінь набухання полімеру можна розраховувати за об'ємом розчинника, що поглинувся:

$$\alpha' = \frac{V - V_0}{V_0}$$

де V і V_0 – об'єм вихідного і набряклого полімеру.

Графічна залежність (рис. 5.4) α від часу t характеризується кінетичною кривою з початковим підйомом, який переходить через деякий час t_{max} , в пряму, паралельну осі абсцис.



t'_{max} , t''_{max} – час досягнення максимального набухання, після чого α не змінюється. Максимальний ступінь набухання спостерігається тільки у разі обмеженого набухання.

Рис.5.4. Залежності ступеню набухання полімеру від часу.

Кінетику процесу набухання полімеру можна досліджувати вимірюючи ступінь набухання через певні проміжки часу ваговим або об'ємним методами.

Швидкість набухання полімерів підпорядковується рівнянню.

$$\frac{dQ}{d\tau} = K(Q_{\max} - Q),$$

де Q – кількість розчинника, поглиненого полімером масою 1 г за час τ , (мл); $Q_{\max}$ – максимальна кількість розчинника, поглиненого зразком полімеру (граничне набухання).

Константа швидкості набухання полімеру розраховується за рівнянням, що нагадує рівняння реакції першого порядку:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q}$$

За процесом набухання полімеру можна спостерігати, періодично зважуючи зразки, або, вимірюючи об'єм розчинника, що залишився після набухання (об'ємний метод) в часі.

Константу швидкості набухання полімеру знаходять графічним методом. Побудувавши графічну залежність $\lg \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q}$ від τ , отримують кінетичну криву процесу набухання та за тангенсом кута нахилу прямолінійної ділянки розраховують значення константи швидкості набухання зразка.

Мета роботи: визначити зміну ступеня набухання лінійних і зшитих полімерів в розчинниках різної природи в часі і розрахувати константи швидкості їх набухання.

Обладнання та реактиви: Прилад для вимірювання набухання об'ємним методом, секундомір, пінцет, ножиці, ваги, циліндр, зразки полімерів з різним ступенем зшивання, розчинники – бензен, толуен, гептан, ксилол, гексан та ін.

Порядок і методика проведення роботи:

1. Ознайомитися з принципом роботи приладу (рис. 5.5). Прилад являє собою градуйовану трубку, з одного боку якої припаяний закритий резервуар В, а з іншого – резервуар А зі шліфом.

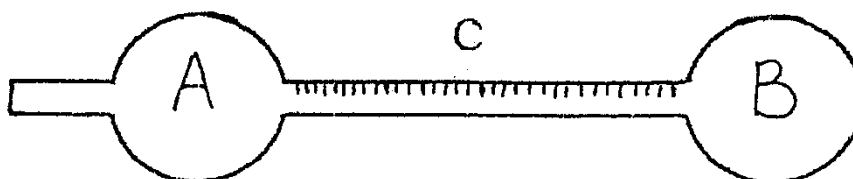


Рис. 5.5. Прилад для вимірювання набухання полімерів

Набухання визначається в ньому за різницею між об'ємом рідини, узятим для досліду, і об'ємом непоглиненої рідини.

2. Відкалібрувати шкалу приладу, визначити ціну поділки приладу.
3. Зразок полімеру зважити на аналітичних вагах і визначити величину m_0 (масу зразка полімеру до набрякання).
4. Прилад встановити вертикально, помістити зразок в резервуар А, заповнити розчинником, в якому буде проходити процес набухання.

5. Довести кількість розчинника до верхньої позначки, закрити прилад. Відмітити рівень розчинника в градуйованій трубці С. Після чого прилад щільно закрити шліфом і повернути в горизонтальне положення так, щоб розчинник повністю покрив зразок полімеру, поміщений в резервуар А, включити секундомір для відліку часу.

6. Через певні проміжки часу (в залежності від умов досліду) визначити об'єм розчинника, що поглинається. Для цього необхідно встановити прилад у вертикальне положення. Коли вся рідина стече з резервуара А в резервуар В, відмітити положення меніска в трубці С. Зменшення об'єму відповідає кількості поглиненого розчинника.

7. Результати досліду записати в відповідні стовбчики табл. 5.7.

Завдання і обробка результатів.

Дослідити кінетику набрякання зразків каучуку і гуми; розрахувати ступінь набухання для кожного взятого відрізка часу і побудувати графік залежності ступеня набрякання від часу; графічним способом знайти константу швидкості набрякання.

Варіанти робіт.

Варіант 1. Вивчення кінетики набухання полімерів різної природи.

Дослідженню представлені два зразки полімерів. Визначити кількість поглиненого розчинника через певні інтервали часу і зафіксувати максимальний об'єм його поглинання. Отримані експериментальні дані записують в наступну табл. 5.7, на їх основі будують графічну залежність ступеня набухання від часу.

Таблиця 5.7

Експериментальні дані процесу набухання полімеру в розчиннику

Умови: розчинник _____, полімер _____

маса зразка _____, температура набухання _____

№ п / п	τ , хв	V, мл	ΔV	$Q = \frac{\Delta V}{m}$	$\frac{Q_{max}}{Q_{max} - Q}$	$\lg \frac{Q_{max}}{Q_{max} - Q}$

ΔV – кількість поглиненої рідини (в одиницях об'єму);

m – маса зразка полімеру (в грамах).

За отриманими експериментальними даними розрахувати ступінь набухання для кожного взятого зразка і побудувати графік залежності ступеня набрякання від часу. Графічним способом знайти константу швидкості набрякання.

Варіант 2. Визначення середньої молекулярної маси відрізків ланцюгів $\overline{M}_c$ між вузлами хімічного зшивання зразка з сітчастою структурою на підставі даних вивчення кінетики набухання полімеру в розчинниках різної природи.

Дослідженню представлені два зразки того ж полімеру і розчинники різної природи (мінімум два).

Таблиця 5.8

Експериментальні дані процесу набухання полімеру в розчиннику.

Умови: розчинник _____, полімер _____,

маса зразка _____, температура набухання _____

t, хв	Сумарна кількість рідини, що поглинулася			$Q = \frac{\Delta V}{t}$	$\frac{Q_{max}}{Q_{max} - Q}$	$\lg \frac{Q_{max}}{Q_{max} - Q}$
	мл	г	α (% від m_0)			
5						
10						

$t_{max} =$ _____, $Q_{max} =$ _____, $k_{cp} =$ _____, $k_{граф} =$ _____

Наприклад, полімер – гума, розчинники – толуен, гептан, ксилол, гексан та ін. Визначити кількість поглиненого розчинника і через певні інтервали часу зафіксувати максимальний його об'єм поглинання, згідно з вище описаною методикою. Отримані експериментальні дані необхідно внести в табл. 5.8 і побудувати графічну залежність ступеню набухання від часу.

1. Перерахувати об'єм поглиненої рідини в грами, враховуючи густину розчинника.

2. Визначити ступінь набухання зразка полімеру в різних розчинниках.

3. Розрахувати значення константи швидкості набухання графічним методом.

4. Розрахувати число складових ланок p_c .

Для цього визначають максимальний об'єм поглиненого розчинника V_∞ в стані рівноваги, досягнутий в кінці досліду (результат останнього виміру), і розраховують об'ємну частку полімеру ϕ в набряклому зразку за формулою:

$$\phi = \frac{m_0 / \rho}{m_0 / \rho + V_\infty}$$

де m_0 – маса зразка досліджуваної гуми, г; ρ – густина гуми, яку приймаємо рівною 0,91-0,97 г / см³; V_∞ – максимальний об'єм розчинника з урахуванням рівноважного стану, см³.

На підставі отриманих даних вирахувати середню молекулярну масу відрізків ланцюгів $\overline{M_c}$ між сусідніми вузлами хімічного зшивання в досліджуваному зразку із сітчастою структурою.

Середня молекулярна маса відрізків ланцюгів $\overline{M}_c$ визначається за рівнянням Флорі на підставі взаємозв'язку між параметром сітки $\overline{M}_c$ і об'ємною часткою полімеру в набряклому зразку ϕ :

$$M_c = - \frac{\rho V_P (\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2})}{\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2}$$

де ρ – густина гуми, г/см³; ϕ – об'ємна частка полімеру в набряклому зразку; V_P – парціальний молярний об'єм розчинника, см³ (парціальний молярний об'єм розчинника розраховується за молекулярною масою і густиною октану, допускаючи, що усереднена молекулярна маса суміші вуглеводнів в бензині приблизно дорівнює молекулярній масі октану); χ – параметр взаємодії полімеру і розчинника (параметр Флорі-Хаггінса), рівний $\sim 0,40$ для системи «суміш вуглеводнів (бензин) – гума» на основі синтетичного полібутадієнового каучуку.

Розрахувавши M_c , визначають число складових ланок n_c , замкнених у відрізках між вузлами зшивання (ступінь полімеризації відрізків між вузлами зшивання), допускаючи, що досліджуваний зразок гуми отриманий вулканізацією полібутадієнового каучуку.

5. Провести аналогічний досвід, використовуючи інший розчинник.

6. Порівняти значення максимального ступеня набрякання і константи швидкості набухання гуми (полімеру) в різних розчинниках і пояснити відмінності.

Запитання для самоконтролю:

1. У чому полягає відмінність процесу розчинення високомолекулярних сполук від низькомолекулярних?
2. З яких стадій складається процес набухання?
3. Фактори, що впливають на процес розчинення полімерів.
4. Види набухання полімерів.
5. Кількісні характеристики набухання полімерів.
6. Розрахувати ступінь набухання казеїну в воді, якщо його об'єм на певний момент часу збільшився в 3 рази.

Лабораторна робота 5.5. Визначення коефіцієнта набухання і розмірів макромолекул методом віскозиметрії

Закономірності перебігу розчинів полімерів встановлені при допущенні, що макромолекулярні клубки є непроникними для розчинника, тобто *незворушними*. Дане припущення має місце при так званих θ -умовах. Умови, в яких поведінка розчину полімеру підпорядковується законам для ідеальних розчинів, називаються θ -умовами: θ -температура, θ -розчинник і т.д.

Під терміном *незворушний розмір* макромолекули розуміють такий розмір реального ланцюга з

довжиною $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ або радіусом $(\bar{R}_g^2)_\theta^{1/2}$, який мав би безтілесний ланцюг тієї ж довжини і гнучкості, що і реальний у відсутності міжмолекулярних взаємодій.

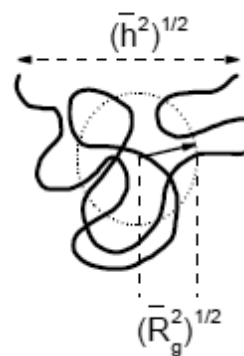


Рис. 5.6. Розміри макромолекули

Це означає, що полімерний клубок із розчинником, який в ньому міститься, розглядається в першому наближенні як сферична частинка з радіусом, рівним радіусу інерції клубка (рис.5.6). Незворушні розміри макромолекул в розчині залежать тільки від хімічної будови ланцюга (числа і довжин зв'язків, валентних кутів і т.д.) і можуть служити мірою термодинамічної гнучкості макромолекули. У розчинниках, в яких переважають взаємодії полімер – розчинник («гарний» розчинник), відбувається набухання макромолекулярного клубка і, як наслідок, збільшення його об'єму.

Відношення розміру макромолекули в «гарному» розчиннику до незворушного розміру в θ -умовах показує у скільки разів змінилися розміри макромолекули при збільшенні взаємодій полімер – розчинник називається *коефіцієнтом набухання макромолекули* α .

Для в'язкості розбавлених розчинів полімерів з непроникними для розчинника клубками застосовується формула А. Ейнштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi \quad (5.12)$$

де φ – об'ємна частка розчиненої речовини; 2,5 – коефіцієнт, що враховує гідродинамічну взаємодію жорсткої сферичної частинки з середовищем.

П. Флорі і Т. Фокс, використовуючи рівняння Ейнштейна, встановили залежність між характеристичною в'язкістю і розміром макромолекули:

$$[\eta]_\theta = \Phi \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} \quad (5.13)$$

де Φ – постійна Флорі, рівна $2,84 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ в системі СГС, і, в першому наближенні, яка не залежить від властивостей полімеру; $\bar{h}_\theta^2$ – відстань між кінцями ланцюга; M – середня молекулярна маса. У «гарних» розчинниках рівняння Флорі-Фокса має вигляд:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (5.14)$$

де α – коефіцієнт набухання макромолекулярних клубків. Таким чином, використовуючи віскозметричний метод, можна визначити коефіцієнт набухання макромолекулярного клубка:

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} = \alpha^3 \quad (5.15)$$

Мета роботи: визначити коефіцієнт набухання макромолекулярного клубка, незворушні розміри макромолекули і величину статистичного сегмента за результатами вимірювання часу протікання розчинів полімера в хорошому і θ -розчинниках.

Обладнання та реактиви: віскозиметр Оствальда, секундомір, циліндри на 10 мл, скляні палички, розчини полімерів, розчинники.

Полімер	θ -розчинник	«Гарний» розчинник
Полібутілметакрілат (ПБМА)	Ізопропанол	Метилетилкетон

Порядок роботи:

1. Визначити час перебігу розчинів полімеру різних концентрацій в θ - і «гарному» розчинниках, як описано в роботі 5.3 (порядок роботи з віскозиметром).

2. На одному графіку побудувати дві залежності наведеної в'язкості від концентрації розчинів у доброму і θ -розчиннику і визначити значення характеристичних в'язкостей.

3. За формулою (5.13) визначити незворушний розмір макромолекули.

4. За формулою (5.15) розрахувати коефіцієнт набухання макромолекулярного клубка.

5. За результатами експерименту оцінити вплив природи розчинника на розміри макромолекули полімеру.

Запитання для самоконтролю:

1. Що розуміють під терміном «незворушний розмір макромолекули»? Від чого залежить цей параметр?

2. Що називається θ -умовами? Як можна визначити θ -температуру?

3. У чому відмінність між «гарним» розчинником і θ -розчинником для конкретного полімеру?

4. За яких умов справедливе рівняння Ейнштейна і Флорі-Фокса.

6. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Лабораторна робота 6.1. Вивчення механічних властивостей полімерних плівок і процесів релаксації

Мета роботи: отримання за допомогою розривної машини кривих *напруження – деформація* і *релаксація напруги – час* для лінійних і зшитих полімерів в режимі навантаження – розвантаження в залежності від швидкості зміни деформації. Визначення напруги і деформації розриву полімерних зразків.

Обладнання та реактиви: розривна машина виробництва ВНР, мікрометр, лінійка, ножиці; плівки поліетилену (ПЕ), полівінілхлориду (ПВХ), каучуку і зшитого каучуку (гума) товщиною 0,1-0,3 мм.

Порядок і методика проведення роботи:

1. Вирізати ножицями зразки полімерів у вигляді плівок довжиною 40-50 мм і шириною 8-10 мм.

2. Виміряти параметри зразків в мм: мікрометром – товщину плівок (d_0), лінійкою – довжину (l_0) і ширину (m_0) зразків.

3. Включити прилад в мережу.

4. Піднявши ручку на правій стійці приладу, підвести затискачі для зразка на мінімальну відстань і зупинити пересування, поставивши ручку приладу в середнє положення.

5. Закріпити зразок плівки в затискачах за допомогою відповідних гвинтів.

6. Включити прилад на розтягнення зразка, натиснувши ручку приладу вниз до відмови.

7. Записати показання приладу з заданим інтервалом часу (30 сек) або подовженням (10 мм):

а) подовження зразка Δl (у мм) за допомогою металевої лінійки та приладу;

б) загальна сила F (у кг), прикладена до зразка в кожен відліковий момент часу за шкалою приладу.

Обробка результатів:

Отримані експериментальні дані внести в табл. 6.1.

Таблиця 6.1.

Експериментальні дані вивчення механічних властивостей полімерних плівок

Зразок _____, довжина (l_0) = _____,
ширина (m_0) = _____, товщина (d_0) = _____

№ п/п	Δl	F, кг	$\sigma = \frac{F}{S_0}$	$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$

σ – умовне напруження, яке дорівнює відношенню докладеного навантаження F (в кг) до площі поперечного перерізу зразка S_0 (в мм²) до його розтягування.

$$\sigma = \frac{F}{S_0}; \quad S_0 = d_0 \cdot m_0; \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

ε – відносне подовження, яке дорівнює відношенню зміни довжини зразка Δl до первісної довжини зразка l_0 .

Завдання 1.

За отриманими даними побудувати графічну залежність $\sigma = f(\varepsilon)$. Виходячи з отриманої залежності розрахувати модуль пружності (Модуль Юнга)

Завдання 2.

По кривим *навантаження – деформація* визначають напругу розриву σ_p і деформацію розриву ε_p для аморфних полімерів – межі вимушеної еластичності і напруги. Проаналізувати ці значення для полімерів різного типу і пояснити їх в залежності від просторової структури макромолекул.

Завдання 3.

Отримати залежність *напруга – деформація* високоеластичних полімерів в режимі навантаження – розвантаження (петля гістерезиса). При включенні прямого, а потім зворотного ходу машини, записати результати в таблицю і побудувати криву *напруга – деформація з петлею гістерезиса*. Площа, обмежена петлею гістерезиса, являє собою різницю між роботою, витраченою при розтягуванні зразка A_1 і роботою, отриманою при розвантаженні A_2 . Коефіцієнт механічних втрат χ визначають за такою формулою:

$$\chi = \frac{\Delta A}{A_1}$$

Площа петлі гістерезиса визначається планіметром або розрахунковим шляхом на міліметровому папері.

Завдання 4.

Отримання кривих *релаксації напруги* зшитих і лінійних аморфних полімерів, визначення *часу релаксації* полімерів. Зразок розтягують до певного подовження за завданням викладача (40-80%). За шкалою навантажень приладу спостерігають і заносять в таблицю зміну навантаження в інтервалах 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 хв. Будують графічну залежність *напруга – час* для постійної величини деформації ε . Визначають графічно *час релаксації* τ до досягнення рівноважного значення напруги в залежності від просторової структури макромолекул.

Запитання для самоконтролю:

1. У чому полягає фізичний сенс модуля пружності (модуля Юнга) матеріалу. Як розрізняються модулі пружності волокон, пластмас, і каучуків?
2. Які види деформації застосовують для вивчення фізико-механічних властивостей полімерів?
3. Дати термодинамічну інтерпретацію деформації полімерів, що знаходяться в високоеластичному стані.
4. За допомогою яких моделей можна приблизно описати поведінку реальних полімерних матеріалів.

5. Суть методу термомеханічних кривих для аморфних полімерів. Дати характеристику склоподібного, високоеластичного і в'язкотекучого стану.

6. Який фізичний стан властивий тільки для полімерів?

7. ПОЛІМЕРАНАЛОГІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Лабораторна робота 7.1. Естерифікація полівінілового спирту оцтовим ангідридом

Мета роботи: синтез полівінілацетату шляхом естерифікації полівінілового спирту.

Обладнання та реактиви: полівініловий спирт ПВС (2,25 г/3,7 г), оцтовий ангідрид (30 мл), ацетат натрію (2,25 г/3,7 г), розчинник-647, тетрахлорид карбону, 1 н розчин NaOH, фенолфталеїн, метилоранж, 0,5 н розчин HCl; колба круглодонна місткістю 100 мл, зворотний холодильник, водяна баня, електрична плитка, стакан ємністю 500 мл, скляна паличка, чашка Петрі, колба Бунзена, лійка Бюхнера, циліндр 50 мл, піпетка 10 мл, бюретки, маленька воронка.

Порядок і методика проведення роботи:

У круглодонну колбу ємністю 100 мл, зі зворотним холодильником, поміщають полівініловий спирт масою 2,25 г, оцтовий ангідрид об'ємом 30 мл, ацетат натрію масою 2,25 г і нагрівають протягом 1,5-2 годин на водяній бані, а потім на електричній плитці до повного розчинення полімеру. Отриманий розчин полівінілацетату тонкою цівкою при безперервному перемішуванні виливають в велику склянку, наповнену на $\frac{3}{4}$ гарячою водою. Розчин доливають порціями по 5-10 мл. Висаджений полімер знімають зі скляної палички в чашку Петрі. Потім полімер промивають водою на воронці Бюхнера до нейтральної реакції промивних вод за метилоранжем. Для повного видалення оцтової кислоти промитий полімер розчиняють в невеликій кількості розчиннику-647 і осаджують його теплою водою. Отриманий полімер подрібнюють і сушать при 50-60°C.

Завдання.

1. Визначити вихід отриманого полімеру і вміст ацетатних груп в ньому.
2. Написати схему проведеного полімерного перетворення.

Обробка результатів:

Аналіз вихідного полівінілового спирту

Наважку полівінілового спирту масою 0,5 г поміщають в колбу місткістю 100 мл, зі зворотним холодильником і розчиняють в дистильованій воді об'ємом 30-40 мл при нагріванні на водяній бані. Розчин нейтралізують розчином лугу. Для цього вливають 1 н розчину NaOH об'ємом 10 мл і кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 30 хвилин. Охолоджений розчин титрують 0,5 н розчином HCl в присутності фенолфталеїну.

Аналіз полівінілацетату

Визначають розчинність вихідного полівінілового спирту та отриманого кополімеру в розчинниках різної природи. З цією метою невелику кількість

полімеру (0,1-0,2 г) поміщають в пробірки і додають в кожну з них по 3-5 см³ відповідного розчинника (розчинник-647, вода, тетрахлорид карбону). Потім протягом 0,5-1 години спостерігають за змінами, що відбуваються з полімерами. Результати записують в табл 7.1.

Таблиця 7.1

Форма запису результатів

полімер	вода	розчинник-647	тетрахлорид карбону
ПВС			
Кополімер ПВС–ПВА			

Визначення вмісту ацетатних груп. Метод заснований на лужному омиленні ацетатних груп в кополімері з подальшим титруванням надлишку луку хлоридною кислотою.

У круглодонну колбу поміщають 0,3-2 г подрібненого і висушеного ПВА, зваженого з точністю до 0,0002 г і доливають з бюретки 50см³ 0,5 н. розчину гідроксиду натрію. До колби приєднують холодильник закритий зверху пробкою з хлоркальцієвою трубкою і нагрівають на киплячій водяній або піщаній бані протягом 5-6 годин. Після охолодження вміст колби титрують в присутності фенолфталеїну 0,5 н. розчином хлоридної кислоти до зникнення малинового забарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід. За результатами аналізу двох проб приймають середнє значення.

Вміст ацетатних груп X в % розраховують за формулою:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0295 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

де a – об'єм кислоти, який пішов на титрування при аналізі вихідного полівінілового спирту, мл; b – об'єм кислоти, який пішов на титрування при аналізі полівінілацетату, мл; 0,0295 – кількість ацетатних груп, що відповідає 1мл 0,5 н розчину HCl, m – маса полімеру.

У разі, якщо наважки полівінілацетату і полівінілового спирту, взяті для аналізу, різні, формулу (1) перетворюють, розбивши на дві частини:

$$X_1 = \frac{a \cdot 0,0295 \cdot 100}{m_a} \qquad X_2 = \frac{b \cdot 0,0295 \cdot 100}{m_b},$$

де m_a – наважка полівінілового спирту;

m_b – наважка полівінілацетату.

Тоді $X = X_1 - X_2$.

За результатами аналізу розраховують вміст в кополімері вінілацетатних ланок X (%) за формулою:

$$X = \frac{(a-b) \cdot 0,043 \cdot 100}{m}, \quad (2),$$

,

де 0,043 – кількість вінілацетату, відповідного об'єму точно 0,5 н розчину хлоридної кислоти, г

Питання для самоконтролю:

1. Практичні аспекти застосування полімераналогічних перетворень.
2. Класифікація макромолекулярних реакцій.
3. Чому полівініловий спирт можна отримати тільки шляхом полімераналогічних перетворень?
4. Принципи отримання лікарських препаратів пролонгованої дії.
5. Які матеріали технічного призначення отримані методом полімераналогічних перетворень на основі целюлози? Навести схеми відповідних перетворень.

Лабораторна робота 7.2. Гідроліз поліакриламід у різних концентраціях лугу і полімеру

Мета роботи: визначити швидкість гідролізу поліакриламід у різних концентраціях лугу і полімеру, розрахувати порядок реакції гідролізу по гідролізуючому агенту і полімеру.

Обладнання та реактиви: водний розчин поліакриламід 1%-й, дистильована вода, розчини гідроксиду натрію концентрацією 0,05 і 5М, розчин хлоридної кислоти 0,1 М; установка для проведення гідролізу полімерів, електромеханічна мішалка, термостат, шприц на 2см³ з довгою голкою, рН-метр зі скляним і хлорсрібним електродами, магнітна мішалка, стакан ємністю 100 см³, бюретка на 20 см³, мірна колба ємністю 50 см³.

Порядок роботи:

1. Проведення лужного гідролізу поліакриламід (ПАА) у різних концентраціях лугу (концентрація полімеру постійна) і полімеру (концентрація лугу постійна);
2. Визначення хімічного складу продуктів гідролізу у пробах реакційної суміші;
3. Визначення порядку реакції лужного гідролізу поліакриламід по лугу і полімеру.

Методика проведення роботи:

У реакційну посудину поміщають (рис. 7.1) 50 мл 1%-го водного розчину поліакриламід і термостатують його при 50°C. Після досягнення у реакційному середовищі заданої температури додають 2,5 мл розчину гідроксиду натрію, приймаючи цей момент за початок процесу. Реакцію проводять при вказаній температурі протягом 2 год, відбираючи проби по 2 мл для потенціометричного визначення ступеня гідролізу реакції, а наступні через кожні 15 хв протягом першої години та через 30 хвилин протягом другої години.

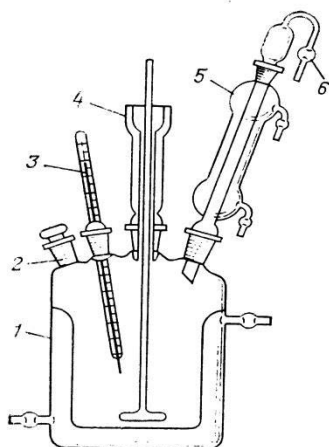


Рис. 7.1. Установка для проведення реакції гідролізу полімеру. 1 – реактор, 2 – пробовідбірник, 3 – термометр, 4 – мішалка з затвором, 5 – холодильник, 6 – хлоркальцієва трубка.

Методика потенціометричного визначення ступеня гідролізу поліакриламід

Для визначення ступеня гідролізу полімеру пробу реакційної суміші поміщають в бюкс, що містить 50 мл дистильованої води і проводять потенціометричні титрування на рН-метрі.

На підставі даних потенціометричного титрування визначають ступінь гідролізу (С.Г.) полімеру – вміст ланок акрилату натрію (АН) в макромолекулах гідролізованого поліакриламід (у % (мол.)):

$$\text{С.Г.} = \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0.001}{\frac{c V_1}{100} - (V - V_0)N \cdot 23 \cdot 0.001} \cdot 100$$

де V і V_0 – об'єм розчину гідроксиду натрію, що пішов на титрування робочої і контрольної проб, мл; N – концентрація розчину гідроксиду натрію, моль/л; c – концентрація полімеру в пробі, г; V_1 – об'єм відібраної проби, мл.

Аналогічні досліди проводять так само при різних концентраціях гідроксиду натрію. Для цього в 50 мл 1%-го розчину поліакриламід в реакційну посудину вводять по 1,5; 1,0; 0,5 мл 5 М розчину гідроксиду натрію.

Результати кожного досліду вносять в табл. 7.2.

Обробка результатів

На підставі отриманих даних будують кінетичні криві зміни С.Г. при різних концентраціях гідроксиду натрію. За тангенсом кута нахилу дотичної, проведеної до початкової ділянки кривої, з віссю абсцис визначають початкову швидкість гідролізу v .

Результати розрахунків для чотирьох дослідів вносять в табл. 7.3.

Таблиця 7.2

Форма запису результатів

№	Час відбору проб, хв	[NaOH] при гідролізі, моль / л	Кількість доданого луку, мл	С.Г., % (мол.)

Таблиця 7.3

Форма запису результатів

№	[NaOH] , моль/л	lg [NaOH]	ν , % (мол.) / хв	lg ν
1				
2				
3				
4				

На підставі отриманих даних будують залежність $\lg \nu = f(\lg [\text{NaOH}])$ за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис визначають порядок реакції гідролізу поліакриламід у за гідроксидом натрію.

Для визначення порядку реакції за полімером проводять досліди при заданій концентрації гідроксиду натрію і змінній концентрації полімеру. Для цього розведенням вихідного 1%-го розчину поліакриламід дистильованою водою готують по 50 мл 0,75, 0,5 і 0,25% розчини полімеру, ретельно перемішують магнітною мішалкою і додають в кожен розчин по 2,5 мл 5 М розчину NaOH. Отримані результати вносять в табл.7.4.

Таблиця 7.4

Форма запису результатів

№	Час відбору проб, хв	[ПАА] при гідролізі, моль/л	Кількість доданого лугу, мл	С.Г., % (мол.)

На підставі отриманих даних будують кінетичні криві зміни С.Г полімеру при чотирьох різних концентраціях полімеру. По кожній кінетичній кривій визначають початкову швидкість гідролізу.

Далі проводять логарифмування і результати записують в табл. 7.5.

Таблиця 7.5

Форма запису результатів

№	[ППА], моль/л	lg [ПАА]	ν , % (мол.) / хв	lg ν
1				
2				
3				
4				

Порядок реакції по поліакриламіді знаходять із залежності $\lg v = F(\lg [\text{ПАА}])$ по тангенсу кута нахилу прямої до осі абсцис.

Питання для самоконтролю:

1. Принципи дії полімераналогічних іонообмінних смол в області їх застосування.
2. Описати механізм вулканізації каучуків при отриманні композиційних матеріалів.
3. В яких випадках деструкція полімерів використовується в практичних цілях.
4. Методи структурування полімерів.
5. Принцип Флорі і особливості протікання макромолекулярних реакцій.

8. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Лабораторна робота 8. Електрофізичні характеристики металонаповнених полімерних композитів

Вимірювання електрофізичних характеристик електропровідних полімерів та композитів дозволяє здійснювати контроль над процесами їх формування та проводити оцінку їх експлуатаційних характеристик. Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) з високим (30-45% об.) вмістом металевих наповнювачів крім високої електропровідності мають також високу теплопровідність і трибостійкість. Задовільною вважається об'ємна електропровідність порядку $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Хоча це значення в 1 млн разів менше порівняно з електропровідністю металів і сплавів, цього достатньо, наприклад, для з'єднання клейових мікросхем в електроніці. В якості наповнювача використовують порошки міді, нікелю, заліза, кобальту. Для особливо відповідальних операцій використовують порошки срібла, золота, платини. Відсутність оксидної плівки дозволяє підняти електропровідність у 10-50 разів при тієї ж кількості наповнювача.

Мета роботи: Вивчити кінетику формування та визначити електропровідність металонаповненого ПКМ.

Обладнання та реактиви: дискові електроди, вимірювач опору цифровий, термометр цифровий, повітряний термостат, центрифуга ЦУМ-1, термостат водяний, катетометр КМ-6, плоский пікнометр, шпатель, аналітичні ваги, поліпропіленові стаканчики на 100 мл, поліетиленові пробірки картон (щільність 180 г/м^2), епоксидна смола ЕД-20, поліетиленполіамін (ПЕПА), нікель карбонільний (НК), вазелінове масло, карбонат кальцію, мідний дріт 2 мм.

Порядок і методика проведення роботи:

1. Готуємо циліндричні електроди (діаметр 40 мм) - поліруємо робочу поверхню карбонатом кальцію та протираємо вазеліновим маслом. Вирізаємо з картону кільце із зовнішнім діаметром 40 мм та внутрішнім 30 мм. Для видалення

надлишків прорізаємо щілину 2-3 мм. Вирізаємо з фольги 2 диски діаметром 50 мм.

2. У поліпропіленовому стаканчику зважуємо 4 г ЕД-20 та 1 г ПЕПА. Перемішуємо та додаємо 5 г НК. Перемішуємо, заливаємо в поліетиленовий циліндр і встановлюємо в центрифугу. Балансуємо та центрифугуємо 2-3 хв при 8000 об/хв. Обрізаємо верхню частину циліндра, видаляємо шпателем верхній шар. Переносимо отриману пасту в зібрану комірку, притискаємо верхній електрод грузом в 1 кг і підключаємо комірку до вимірювача опору.

3. Вимірюємо опір кожні 15 хв до досягнення постійного значення.

4. Встановлюємо комірку в холодний повітряний термостат, закріплюємо на ній термопар цифрового термометра і включимо термостат. Фіксуємо значення опору у разі підвищення температури кожні 10°C до досягнення 130°C.

5. Виймаємо комірку і фіксуємо значення опору при її охолодженні до 30°C через кожні 10°C.

6. Розбираємо комірку, дістаємо зразок і визначаємо його густину, вимірюючи об'єм за допомогою пікнометра, заповненим вазеліновим маслом, поміщеним у водяний термостат при 30°C. Для калібрування пікнометра використовуємо мідний дріт. Масу зразка та дроту визначаємо з точністю до 1 мг.

Обробка результатів:

Для визначення ступеня наповнення приймаємо щільність епоксидної матриці 1,2 г/см³, НК 4,2 г/см³.

Щільність композиту: $d = \frac{\text{маса}}{\text{об'єм}}$ г/см³

Ступінь напруги: $\phi = \frac{\text{зміна опору}}{\text{початковий опір}} \cdot 100\%$

Будуємо графіки:

1. Графік залежності логарифму електропровідності ($\lg \sigma$, Ом⁻¹ · см⁻¹) від часу затвердіння (τ , хв.) при 20°C.

2. Графік залежності логарифму електропровідності ($\lg \sigma$, Ом⁻¹ · см⁻¹) від температури (Т, °С) при затвердінні (1) та охолодженні (2).

Робимо висновок про електропровідність, оптимальний температурний режим формування та ступеня наповнення отриманого зразка.

Питання для самоконтролю:

1. Як можна пояснити різницю значень електропровідності одного і того ж зразка при нагріванні та охолодженні?

2. Чому густина нікелевого наповнювача майже вдвічі менша порівняно з табличним значенням густини нікелю?

3. Як можна пояснити, що електричний струм проходить через металеві частинки, що стикаються, які покриті шаром оксиду, що є ізолятором?

4. Підвищення вмісту металевого наповнювача не дозволяє суттєво збільшити твердість ПКМ. Як тоді можна пояснити значне збільшення стійкості до стирання високонаповнених металами ПКМ?

5. Як значно підвищити електропровідність нікельнаповненого композиту, не збільшуючи при цьому об'ємний вміст металу?

ЛІТЕРАТУРА

1. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Семенюк Н.Б. Теоретичні основи хімії та технології полімерів : підручник. Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2014. 336 с.
2. Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук : навч. посібник. Київ : Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2014. 122 с.
3. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія високомолекулярних сполук : підручник. Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. 460 с.
4. Барбаш В. А., Дейкун І. М. Хімія рослинних полімерів : навч. посібн. Київ : Каравела, 2018. 440 с.
5. Castro E.A., Haghi A. K., Mercader A. G., Sivakumar P. M., Thomas S. Materials Science of Polymers : Plastics, Rubber, Blends, and Composites. – CRC Press LLC ; Oakville, 2015. 380 p.
6. John W. Nicholson. The Chemistry of Polymers. Royal Society of Chemistry, 2006. 191 p.
7. Анісімов Ю.М., Савін С.М. Полімерні композиційні матеріали. Одержання, властивості та застосування. Одеса : Вид. ОІВУ, 2006. 68 с.
8. Анохін В.В. Хімія і фізико-хімія полімерів. Київ : Вища школа, 1981. 372 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Ідентифікація полімерів за характером впливу полум'я та високої температури

№	Полімер	Поведінка в полум'ї	Характеристика полум'я	Характер горіння	Поведінка при піролізі	Запах продуктів термічного розкладання
1	Поліетилен (ПЕ)	Горить і після видалення з полум'я	Блакитне з жовтою верхівкою, світиться	Невелика кількість кіптяви, розплав капає	Плавиться, на стінках пробірки конденсується рідина, застигає при охолодженні	Палаючого парафіну
2	Поліпропілен (ПП)	Та сама	Та сама	Та сама	Та сама	Палаючого парафіну, але більш ароматичний
3	Полівінілацетат (ПВА)	Та сама	Жовте з іскрами	Невелика кількість кіптяви	Розкладається з утворенням рідких продуктів	Оцтової кислоти
4	Поліакрилати (ПА)	Та сама	Блакитне, світиться	Та сама	Плавиться, розкладається	Гострий, різко ароматичний
5	Полиметилметакрилат (ПММА)	Та сама	Синє	Невелика кількість кіптяви, горить з потріскуванням	Плавиться, пузириться при розкладанні	Сильний квітковий-плодовий
6	Полістирол (ПСТ)	Та сама	Оранжево-жовте, світиться	Багато кіптяви, при підпалюванні спалахує, горить легко	Плавиться, на стінках конденсується рідина	Квітковий(стиролу)
7	Триацетат целюлози	Та сама	Жовте	Легкий дим, горить легко	Плавиться, випускає білий дим, кипить і обвуглюється	Оцтової кислоти
8	Целюлоза целофан	Та сама	Та сама	Та сама	Розкладається	Паленого паперу
9	Нітрат целюлози	Та сама	Яскраве, світиться	Спалахує, горить швидко, з розбрикуванням іскор, без диму і кіптяви	Розкладається з виділенням бурих оксидів нітрогену	Оксидів нітрогену
10	Поліетилен-терефталат (ПЕТФ)	Та сама	Жовте, світиться	Трохи кіптяви	Плавиться, мутніє, розкладається на стінках утворюється білий наліт	Солодкуватий
11	Поліуретан	Та сама	Синювате з жовтими краями	Легкий дим	Розкладається	Гострий
12	Полімери і кополімер вінілхлориду	Горить, але при видаленні з полум'я гасне	Зелене з блакитною верхівкою	Трохи білого диму	Розм'якшується, розкладається з виділенням білого диму	Дуже різкий (хлороводню)

Залежність концентрації стиролу, значень співвідношення констант елементарних стадій $K_p/K_o^{1/2}$, швидкості термоініціювання, різниці зворотних величин щільності мономера (d_m) і полімеру (d_n) від температури

Температура, °C	[M], моль/л	$K_p/K_o^{1/2} \cdot 10^2$	Швидкість термopolімеризації, % / год	$1/d_m - 1/d_n$
0	8,870	0,3 090		
50	8,440	1,625		0,197
60	8,360	2,010	0,10	0,204
65	8,320	2,250		
70	8,280	2,600		0,211
73,5	8,250	2,900	0,33	
75	8,240	2,950		0,216
80	8,200	3,500		0,218
85	8,150	4,080	0,96	0,224
90	8,113	4,890		
95	8,070	5,100	1,86	0,232
105	7,989	6,550		
110	7,947	7,200	5,97	
135	7,760	12, 16		

Залежність концентрації метилметакрилату, значення елементарних констант росту (K_p) і (K_o) обриву ланцюга, різниці зворотних величин густини мономера (d_m) і полімеру (d_n) від температури

Температура, °C	[M], моль/л	K_p , л/моль·с	$K_o \cdot 10^{-6}$, л/моль·с	$1/d_m - 1/d_n$
20	9,4396			0,243
30	9,2798			0,251
40	9,1699	322	22,5	0,259
50	9,0600	410	24,0	0,268
60	8,9601	515	25,5	0,275
70	8,8603	640	27,5	0,283
80	8,7504	800	35	0,291

Залежність концентрації вінілацетату, значення елементарних констант росту (K_p) і (K_o) обриву ланцюга, різниці зворотних величин щільності мономера (d_m) і полімеру (d_p) від температури

Температура, °C	[M], моль/л	K_p , л/моль·с	$K_o \cdot 10^{-6}$, л/моль·с	$1/d_m - 1/d_p$
20	10,68	944	54	0,240
40	10,54	1874	90	0,252
60	10,35	3719	149	0,252
70	10,23	5137	188	0,254
80	10,17	5996	210	0,258

Додаток В

Значення констант K і α для полімерів і розчинників різної природи від температури

Полімер	Розчинник	$K \cdot 10^4$	α	Температура °C,
ПСТ	толуен	1,18	0,72	25
	бензен	1,06	0,74	25
		1,23	0,72	20
		0,94	0,76	25
ПММА				
ПВС	вода	3,00	0,50	25
		5,95	0,23	20

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ.....	5
1. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРІВ.....	7
Лабораторна робота 1. Ідентифікація полімерних матеріалів.....	7
2. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ КІНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ.....	10
Лабораторна робота 2.1. Дослідження кінетичних параметрів радикальної полімеризації вінілових мономерів в блоці.....	16
Лабораторна робота 2.2. Полімеризація метилметакрилату в розчинниках....	20
Лабораторна робота 2.3. Емульсійна полімеризація метилметакрилату	21
Лабораторна робота 2.4. Суспензійна полімеризація.....	25
3. ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ	27
Лабораторна робота 3.1. Поліконденсація фталевого ангідриду і гліцерину в розплаві.....	28
Лабораторна робота 3.2. Синтез лінійних поліестерів поліконденсацією фталевого ангідриду і етиленгліколю	30
4. КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ.....	33
Лабораторна робота 4.1. Кополімеризація стиролу з метакриловою кислотою і аналіз складу утвореного полімеру	36
Лабораторна робота 4.2. Кополімеризація стиролу з метилметакрилатом і аналіз складу полімеру методом ІЧ-спектроскопії.....	39
5. РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК.....	41
Лабораторна робота 5.1. Отримання ізотерми розчинності «полімер– розчинник»	46
Лабораторна робота 5.2. Визначення середніх молекулярних мас і побудова кривих ММР методом молекулярних моделей	48
Лабораторна робота 5.3. Визначення молекулярних мас полімерів методом віскозиметрії.....	50
Лабораторна робота 5.4. Кінетика набухання лінійних і зшитих полімерів....	54
Лабораторна робота 5.5. Визначення коефіцієнта набухання і розмірів макромолекул методом віскозиметрії.....	58
6. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ	61
Лабораторна робота 6.1. Вивчення механічних властивостей полімерних плівок і процесів релаксації	61
7. ПОЛІМЕРАНАЛОГІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ.....	63
Лабораторна робота 7.1. Естерифікація полівінілового спирту оцтовим ангідридом.....	63
Лабораторна робота 7.2. Гідроліз поліакриламід у при різних концентраціях лугу і полімеру.....	65
8. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.....	68
Лабораторна робота 8. Електрофізичні характеристики металонаповнених полімерних композитів.....	68
ЛІТЕРАТУРА.....	70
ДОДАТКИ.....	71
ДЛЯ НОТАТОК.	74

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

Методичні вказівки до лабораторного практикуму
та завдання для самостійної роботи
для студентів факультету хімії та фармації

Укладачі

Савін Сергій Миколайович
Марцинко Олена Едуардівна

В авторській редакції

Підписано до друку 03.07.2023 р. Формат 60х84/16.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 4,41. Наклад 15. Замовлення № _____.
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво та друк: ОЛДІ+
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1
Свідоцтво ДК № 7642 від 29.07.2022 р.

Тел.: +38 (098) 559-45-45,
+38 (095) 559-45-45, +38 (093) 559-45-45
Для листування: 65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1
E-mail: office@oldiplus.ua

