

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Е.Н.Перекрестова

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рекомендовано Ученым советом Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности «Химия»

Оренбург
ИПК ГОУ ОГУ
2011

УДК 547

ББК 24.7

П 27

Рецензент – доцент, кандидат технических наук Е.Г. Владимирова

П 27

Перекрестова, Е.Н.

Высокомолекулярные соединения: учебное пособие / Е.Н.

Перекрестова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2011. – 114 с

Учебное пособие к лабораторному практикуму состоит из введения, трех разделов и 22 лабораторных работ по синтезу высокомолекулярных соединений. Учебное пособие к лабораторному практикуму включает теоретическое изложение материала, описание методики проведения опытов, контрольные вопросы, тестовые контрольные вопросы по каждой теме и библиографический список для самоподготовки.

Учебное пособие предназначено для выполнения лабораторного практикума по дисциплине «Высокомолекулярные соединения», для студентов специальности 020101 – Химия, 020100 – Химия (бакалавриат), 020208 - Биохимия

УДК 547

ББК 24.7

© Перекрестова Е.Н., 2011

© ГОУ ОГУ, 2011

Содержание

Введение	6
1 Синтез полимеров.....	7
1.1 Теоретическая часть.....	7
1.1.1 Общие закономерности реакции цепной полимеризации.....	7
1.1.1.1 Радикальная полимеризация.....	10
1.1.1.2 Кинетика радикальной полимеризации.....	13
1.1.1.3 Влияние технологических факторов на процесс радикальной полимеризации.....	15
1.1. 2 Ионная полимеризация.....	18
1.1. 2. 1 Катионная полимеризация	19
1.1. 2.2 Анионная полимеризация.....	23
1.1.3 Способы осуществления реакции полимеризации.....	25
1.1.4 Поликонденсация.....	28
1.2 Экспериментальная часть.....	32
1.2.1 Полимеризация метилметакрилата в массе.....	32
1.2.2 Полимеризация метилметакрилата в различных растворителях.....	34
1.2.3 Эмульсионная полимеризация метилметакрилата.....	36
1.2.4 Получение полиметилметакрилата суспензионным методом.....	37
1.2. 5 Получение полистирола в массе при различных концентрациях инициатора.....	39
1.2. 6 Полимеризация стирола суспензионным методом.....	42
1.2. 7 Сополимеризация стирола с акриловой кислотой.....	44
1.2. 8 Получение полистирола методом катионной полимеризации.....	46
1.2.9 Получение полиэфира на основе фталевого ангидрида и этиленгликоля.....	48
1.2. 10 Получение карбамидоформальдегидных олигомеров полимеризацией фталевого ангидрида с карбамидом.....	49
1.2. 11 Получение полиэфира на основе фталевого ангидрида и	

глицерина.....	51
1.2. 12 Получение фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде.....	53
1.2.13 Получение анилиноформальдегидной, глифталевой и пентафталевой смол.....	55
2 Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров.....	58
2.1 Теоретическая часть.....	58
2.1.1 Молекулярная масса высокомолекулярных соединений.....	58
2.1.2 Молекулярно-массовые характеристики полимеров.....	63
2.2 Экспериментальная часть.....	70
2.2.1 Определение молекулярной массы полимера до и после облучения ультрафиолетовым светом.....	70
2.2.2 Оценка полидисперсности макромолекул полимера вискозиметрическим методом.....	71
2.2.3 Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.....	72
2.2.4 Определение параметров K и a уравнения Марка-Куна-Хаувинка	75
3 Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции.....	76
3.1 Теоретическая часть.....	76
3.1.1 Химические превращения полимеров.....	76
3.2 Экспериментальная часть	81
3.2. 1 Алкоголиз поливинилацетата.....	81
3.2.2 Аминолиз полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом.....	85
3.2.3 Щелочной гидролиз полиакриламида и акриламида.....	86
3.2.4 Щелочной гидролиз полиакриламида при различных температурах.....	88
3.2.5 Прививка винилацетата к полиметилметакрилату.....	90
4 Контрольные тестовые вопросы по теме:.....	92

4.1 Синтез полимеров.....	92
4.2 Химические превращения полимеров.....	97
4.3 Физико-химические свойства растворов полимеров.....	102
4.4 Физико-химические свойства полиэлектролитов.....	105
4.5. Физико-механические свойства полимеров.....	109
4.6 Структура полимеров.....	111
Список использованных источников.....	114

Введение

Важнейшим звеном учебного процесса являются лабораторные занятия, так как в значительной степени определяют теоретическую и практическую подготовку будущего специалиста. Уровень подготовки инженера-химика во многом определяется знаниями технологических параметров, влияющих на реакционный процесс, умением управлять этими параметрами для получения полимерного продукта с заданными техническими характеристиками, определенными в технических условиях на продукт.

При выполнении лабораторных работ студенты должны провести полимеризацию соответствующих мономеров разными способами, провести необходимый количественный анализ мономеров, полимеров и побочных продуктов реакции. Рассчитать молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом, молекулярно-массовое распределение полимера, определить некоторые физико-химические показатели полимеров. Модулируя условия промышленного синтеза полимеров, студенты получают возможность самостоятельно проследить за воздействием технологических параметров процесса на его эффективность и свойства готового продукта.

Задача данных методических указаний – развить у студента умение управлять технологическим процессом, основываясь на знании физико-химических и технологических основ процесса, связи свойств получаемых полимеров с их химическим строением, молекулярной массой, полидисперсностью.

Для интерпретации полученных результатов, студенты должны опираться на знания, полученные при изучении курса «Высокомолекулярные соединения», выстраивая логическую связь при обсуждении полученных результатов: условий синтеза – строение полимера - свойства полимера.

1 Синтез полимеров

1.1 Теоретическая часть

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

1.1.1 Общие закономерности реакции цепной полимеризации

Полимеризацией называется реакция соединения молекул мономера, протекающая за счет раскрытия кратных связей и не сопровождающаяся выделением побочных продуктов. Схему реакции полимеризации в общем виде можно представить уравнением



где M — молекула мономера;

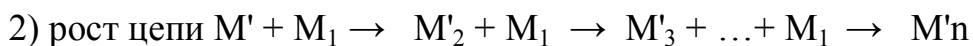
(M)_n, — макромолекула, состоящая из n мономерных звеньев;

n — степень полимеризации.

Молекулы мономера, включенные в состав макромолекул, становятся ее мономерными звеньями. Элементарный состав макромолекул (без учета концевых групп) не отличается от состава мономера.

Полимеризация характерна для соединений с кратными связями, число и характер которых в молекуле мономера могут быть различными. Полимеризация всегда сопровождается понижением степени насыщенности реагирующих веществ, уменьшением общего числа молекул и увеличением их среднего молекулярного веса. Возможна также полимеризация насыщенных соединений циклического строения, содержащих в цикле гетероатом. В этих случаях при полимеризации происходит размыкание цикла и образование гетероцепного линейного полимера.

Процесс полимеризации состоит из трех элементарных реакций: образования активного центра, роста цепи и обрыва цепи. Эти реакции могут осуществляться разными способами, но во всех случаях наблюдается следующая принципиальная схема процесса:



где M - молекула мономера;

M' - активный центр;

$M'_2, M'_3, \dots, M'n$ - растущий радикал;

P_n - молекула полимера.

Механизм полимеризации определяется химической природой растущих радикалов, являющихся промежуточными продуктами полимеризации. Если эти частицы достаточно стабильны и характеризуются значительной продолжительностью жизни, полимеризация называется ступенчатой. Если же промежуточные продукты нестабильные — коротко живущие частицы, то полимеризация называется цепной.

Молекулярный вес или конечная степень полимеризации макромолекулы, образующейся в результате цепной полимеризации, нарастает почти мгновенно.

Термодинамическая возможность полимеризации определяется изменением изобарно-изотермического потенциала системы

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S = \Delta Z^\circ + R T \ln K, \quad (1.1)$$

где ΔH - изменение теплосодержания системы (тепловой эффект с обратным знаком);

ΔS - изменение энтропии;

T - абсолютная температура;

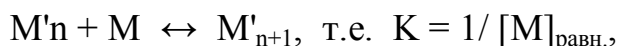
R - газовая постоянная;

K - константа равновесия мономер \rightleftharpoons полимер;

ΔZ° - стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала при полимеризации, отнесенное к чистому жидкому мономеру и к полимерным цепям в раз-

бавленном растворе мономера.

Полимеризация осуществляется при $\Delta Z < 0$. В равновесии $\Delta Z = 0$, поэтому $R T \ln K = -\Delta Z^\circ$, откуда следует, что при достаточно большом молекулярном весе образующегося полимера равновесие в системе определяется константой равновесия K элементарной реакции роста цепи



где $[M]_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация мономера в системе с допущением, что K не зависит от n .

Отсюда следует, что

$$R T \ln[M]_{\text{равн}} = \Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1.2)$$

Полученное уравнение показывает, что заметные выходы полимера могут быть получены при

$$\Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ < 0, \quad (1.3)$$

где ΔH° - стандартное изменение энтальпии при полимеризации (стандартный тепловой эффект с обратным знаком);

ΔS° - стандартное изменение энтропии.

При полимеризации по кратным связям энтропия всегда уменьшается. Расчеты и измерения для ряда мономеров показывают, что в этом случае ΔS° составляет от 105 Дж/(моль·К) до 30 Дж/(моль·К)

Из вышесказанного следует, что равновесие при полимеризации и, следовательно, термодинамическая возможность ее осуществления не связаны со способами инициирования и конкретным механизмом процесса.

В полимеризации могут одновременно участвовать два или несколько различных мономеров. Такую полимеризацию называют совместной или сополимеризацией.

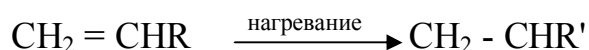
В зависимости от химической природы активных центров, участвующих в полимеризации, различают радикальную и ионную полимеризацию. Методы возбуждения и механизм этих видов цепной полимеризации различны. При радикальной полимеризации активными центрами реакции являются свободные радикалы. Это электронейтральные частицы, имеющие один или два поперечных электрона и об-

разующиеся при распаде перекисей, азо- и diaзосоединений, при передаче мономеру дополнительной энергии нагреванием, световым или радиационным облучением. При ионной полимеризации активными центрами являются ионы - положительно или отрицательно заряженные частицы, образующиеся при распаде катализаторов (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4) щелочные и щелочноземельные металлы, кислоты и металлоорганические соединения. Поэтому ионная полимеризация называется также каталитической полимеризацией.

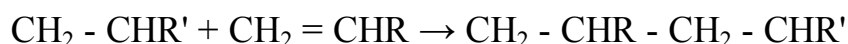
1.1.1.1 Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация всегда протекает по цепному механизму и состоит из следующих реакций: инициирование (образование свободных радикалов), рост цепи, обрыв цепи. В зависимости от способа образования свободных радикалов различают термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную полимеризацию.

При термической полимеризации свободные радикалы возникают под действием тепла за счет раскрытия кратных связей мономера



и последующего взаимодействия такого бирадикала с молекулой мономера



Термическая полимеризация протекает крайне медленно, и скорость ее резко зависит от температуры. Впоследствии бирадикалы превращаются в полимерные монорадикалы.

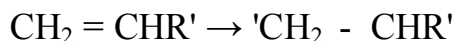
При фотохимической полимеризации молекула мономера поглощает квант световой энергии и переходит в возбужденное состояние



где $h\nu$ - энергия одного кванта света, равная произведению постоянной Планка h на частоту колебания ν .

В результате мономолекулярного превращения возбужденная молекула образует

бирадикал



Поскольку образование активных центров фотополимеризации протекает в результате прямого поглощения квантов энергии, фотополимеризация может проводиться при температурах, при которых полимеризация, инициируемая другими методами, не протекает. При фотохимической полимеризации бирадикалы также превращаются в полимерные монорадикалы.

При радиационной полимеризации образование свободных радикалов происходит при действии на мономер ионизирующих излучений (γ -лучей, рентгеновых лучей, ускоренных электронов, нейтронов, α -частиц и т. д.).

Наиболее распространенной является инициированная полимеризация, при которой свободные радикалы образуются в результате термического гомолитического распада нестойких веществ (инициаторов), введенных в среду мономера. К таким веществам относятся органические перекиси и гидроперекиси, неорганические перекиси, озониды, некоторые азо- и диазосоединения и др. Количество применяемого при полимеризации инициатора невелико и колеблется в пределах от 0,1 до 1 процента от веса мономера. Энергия активации, характеризующая инициирование, обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициатора. Для большинства инициаторов эти величины лежат в пределах от 105 Дж/моль до 146 Дж/моль. Поэтому, достаточно высокие скорости инициирования могут быть достигнуты при температуре выше 50 °С. При высоких температурах инициированная, полимеризация может происходить без введения инициаторов, за счет разложения небольших количеств перекисных примесей, образующихся при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей.

Для радикальной полимеризации при нормальных и пониженных температурах используют окислительно-восстановительное инициирование, происходящее за счет окислительно-восстановительной реакции в среде, содержащей мономер. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, являющиеся промежуточными продуктами при окислительно-восстановительных реакциях. Типичный при-

мер окислительно-восстановительной реакции — взаимодействие перекиси водорода с ионами двухвалентного железа

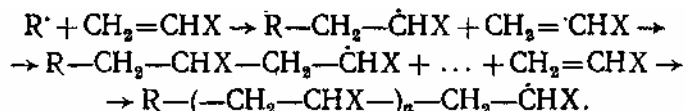


Радикал OH' , присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную полимеризацию.

Особенностью окислительно-восстановительного инициирования является очень низкая энергия активации (от 50 Дж/моль до 84 Дж/моль).

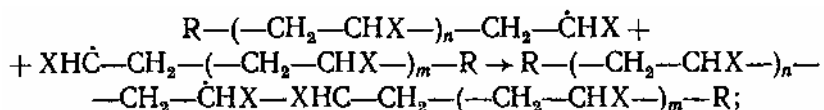
Реакция роста цепи при радикальной полимеризации состоит из последовательного ряда элементарных актов взаимодействия свободного радикала с молекулами мономера. Причем растущая цепь сама является свободным радикалом с возрастающим в процессе реакции молекулярным весом.

В результате реакции роста цепи π -связь превращается в σ -связь, сопровождающуюся выделением тепла за счет разности энергий π - и σ -связей, т. е.

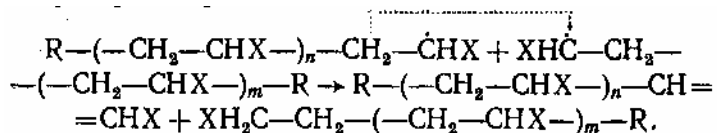


Энергия активации реакции роста цепи лежит в пределах от 13 Дж/моль до 42 Дж/моль¹⁰.

Реакция обрыва цепи приводит к исчезновению в системе активных радикалов и может происходить при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации



или диспропорционирования



При диспропорционировании молекула полимера имеет на одном конце двойные связи. Энергия активации обрыва цепи обычно не превышает 6 Дж/моль.

Для радикальной полимеризации весьма характерны реакции передачи цепи, сущность которых состоит в обрыве растущего радикального атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате этого радикал

превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Передача цепи может осуществляться через молекулы мономера, растворителя, полимерные молекулы, уже успевшие образоваться в реакционной системе. В последнем случае образуются разветвленные макромолекулы.

Цепи обрываются так же при взаимодействии радикалов с ингибиторами, представляющими малоактивные стабильные свободные радикалы. Которые сами не инициируют полимеризацию, но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами, либо вещества, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами или растущими макромолекулами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. В качестве ингибиторов используются многие хиноны, ароматические ди- и тринитросоединения, молекулярный кислород, сера, металлы переменной валентности.

Путем введения в полимеризующуюся систему веществ, через которые легко осуществляется передача цепи, можно регулировать средний молекулярный вес полимера. Такие вещества называются регуляторами. В качестве регуляторов применяют хлорированные углеводороды (четырёххлористый углерод, тетрахлорэтилен и др.), меркаптаны, тиогликолевую кислоту и другие (в количестве от 2 % до 6 % от веса мономера).

1.1.1.2 Кинетика радикальной полимеризации

Кинетика радикальной полимеризации несколько отличается, ввиду зависимости ее одновременно от многочисленных факторов, от кинетики классической цепной реакции. Рассмотрим начальную стадию цепной полимеризации с некоторыми допущениями, а именно: реакционная способность радикала не зависит от его размера; общая скорость исчезновения мономера равна скорости его вхождения в полимерные цепи только в результате актов роста; концентрация промежуточных продуктов радикального характера остается постоянной, т. е. рассматриваем полимеризующуюся систему в «квазистационарном состоянии».

Введем обозначения:

$[n]$ - стационарная концентрация активных центров;

k_1 - константа скорости обрыва цепи;

k_2 - константа скорости роста цепи;

k_3 - константа скорости реакции образования активных центров;

$[M]$ - концентрация мономера;

$[I]$ - концентрация инициатора.

Принимая, что V_a - скорость образования активных центров равна $V_{обр.}$ - скорости обрыва цепи в результате взаимодействия двух растущих радикалов, получаем

$$V_{обр.} = k_1 [n]^2 = V_a \quad (1.5)$$

Реакция роста цепи V_p осуществляется путем взаимодействия активного центра с молекулой мономера, поэтому

$$V_p = k_2 [n] [M] \quad (1.6)$$

Суммарная скорость полимеризации v в условиях стационарного течения процесса равна скорости роста цепи

$$V = V_p = k_2 [n] [M] \quad (1.7)$$

Подставляя в уравнение (1.7) выражение для $[n]$ из уравнения (1.5), получим

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} [M] \sqrt{v_a} \quad (1.8)$$

Средняя степень полимеризации образующегося полимера определяется отношением скоростей реакции роста и обрыва цепи. Учитывая уравнения (1.5) и (1.6), получим:

$$P = \frac{v_p}{v_{обр.}} = \frac{k_2 [n] [M]}{k_1 [n]^2} = \frac{k_2 [M]}{k_1 [n]} \quad (1.9)$$

Подставляя значение $[n]$ из уравнения (1.5), получаем

$$P = \frac{k_2[M]}{\sqrt{k_2\sqrt{v_i}}} \quad (1.10)$$

Так как скорость образования активных центров

$$v_a = k_3 [I] \quad (1.11)$$

получаем

$$v = \frac{k_2\sqrt{k_3}}{k_1} [M] \sqrt{[I]} \quad (1.12)$$

Принимая $[M]$ постоянной и заменив все постоянные величины одной константой K , получаем

$$v = K \sqrt{[I]} \quad (1.13)$$

Таким образом, суммарная скорость полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

Подставив значение v_a из выражения (1.11) в уравнение (1.10), считая величину $[M]$ постоянной и выражая все постоянные величины константой K' , получаем

$$P = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{k_3\sqrt{[I]}}} = K \frac{1}{\sqrt{[I]}} \quad (1.14)$$

Следовательно, средняя степень полимеризации изменяется обратно пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

1.1.1.3 Влияние технологических факторов на процесс радикальной полимеризации

Механизм большинства реакций цепной полимеризации гораздо сложнее рассмотренной простейшей схемы, но он показывает влияние различных факторов на течение и результаты конкретных реакций цепной полимеризации.

Влияние температуры. С повышением температуры увеличиваются скорости всех химических реакций, в том числе скорости элементарных реакций процесса

полимеризации: реакции образования активных центров v_a реакции роста v_p и обрыва цепи $v_{обр}$. Но скорость реакции обрыва цепи, как видно из уравнения (1.4), возрастает более чем скорость роста цепи, так как величина $[n]$ в квадрате. Поэтому относительное повышение v_a с возрастанием температуры значительно превышает относительное изменение скорости реакции роста и обрыва, что ведет к уменьшению средней степени полимеризации образующегося полимера \bar{P} .

Зависимость суммарной скорости полимеризации и молекулярного веса образующегося полимера от температуры показана на рисунках 1.1 и 1.2.

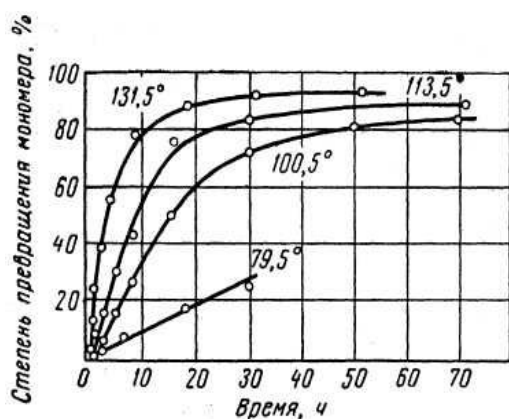


Рисунок. 1.1- Кинетика полимеризации стирола при различных температурах

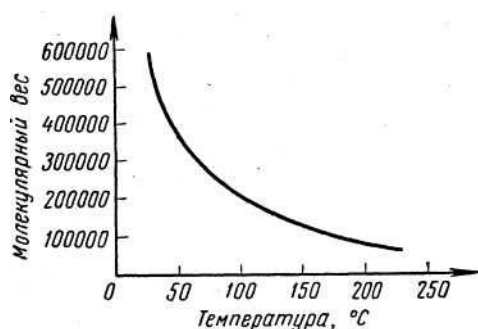


Рисунок 1.2 - Зависимость молекулярного веса полиметилметакрилата от температуры полимеризации

Влияние концентрации инициатора. С повышением концентрации инициатора

число свободных радикалов, образующихся при его распаде, возрастает, что приводит к увеличению числа активных центров, следовательно, к возрастанию суммарной скорости полимеризации и уменьшению молекулярного веса образующегося полимера. Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации инициатора показана на рисунке 1.3.

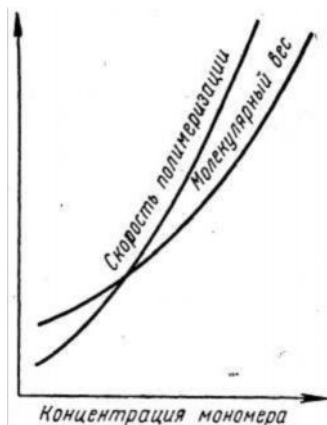


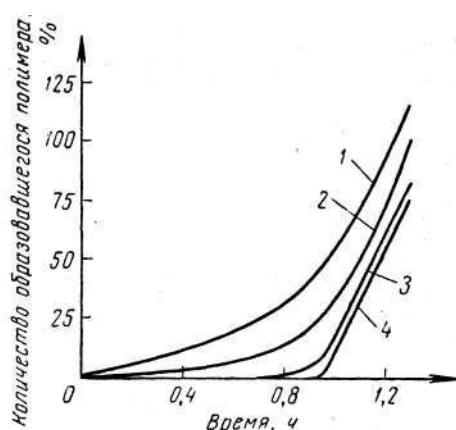
Рисунок 1.3 - Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации инициатора

Влияние концентрации мономера. При проведении полимеризации в среде растворителя суммарная скорость полимеризации и молекулярный вес образующегося полимера увеличиваются с повышением концентрации мономера. Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации мономера показана на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 - Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации мономера

Влияние концентрации ингибиторов. При введении веществ, которые взаимодействуют с возникающими активными центрами или растущими цепями, происходит замедление или полное прекращение реакции полимеризации. Эти вещества можно разделить на ингибиторы, которые полностью прекращают реакцию, и замедлители, которые замедляют ее (рисунок 1.5). К ним относятся многоатомные фенолы, ароматические амины, ароматические нитросоединения, а также сера, йод и ряд солей органических кислот.



- 1 - незаторможенная полимеризация;
- 2 - полимеризация в присутствии замедлителя;
- 3,4 - полимеризация в присутствии ингибитора.

Рисунок 1.5 - Влияние ингибиторов на процесс полимеризации

Влияние давления. Давление порядка нескольких десятков атмосфер практически не влияет на процесс полимеризации. Но высокое и сверхвысокое давление (3000—5000 ат и выше) значительно ускоряет полимеризацию, но не уменьшает молекулярный вес образующегося полимера.

1.1.2 Ионная полимеризация

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, которые в отличие от инициаторов не расходуются в процессе полимеризации и не входят в состав

полимера. В отличие от радикальной полимеризации, протекающей путем передачи по цепи непарного электрона, ионная полимеризация идет с образованием либо иона карбония, либо карбаниона с последующей передачей по цепи положительного или отрицательного заряда. Поэтому различаю катионную и анионную полимеризации.

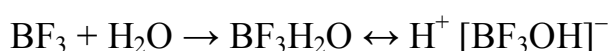
Стройной теории ионной полимеризации пока еще нет, поэтому рассмотрим только общие возможные схемы этого процесса.

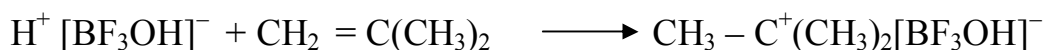
1.1.2.1 Катионная полимеризация

Катионная полимеризация. В катионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электронодонорные заместители у двойной связи, например, изобутилен, α -метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен и др.

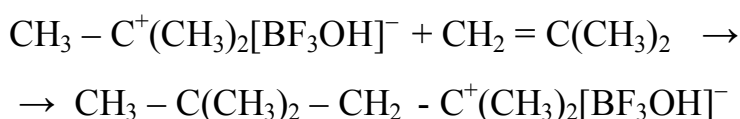
С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров к катионной полимеризации возрастает. Кроме того, в катионную полимеризацию могут вступать некоторые карбонилсодержащие соединения (по связи C=O), например, формальдегид, некоторые гетероциклические мономеры с раскрытием цикла, например, окиси олефинов. Катализаторами катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения. Типичными катализаторами являются протонные кислоты ($H_2SO_4, HClO_4$ и др.), а также апротонные кислоты (кислоты Льюиса) такие как $BF_3, SnCl_4, TiCl_4, AlBr_3, FeCl_3$ и др. При катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса в большинстве случаев необходимы сокатализаторы: вода, протонные кислоты, спирты, галогеналкилы, эфиры и др., образующие комплексы с катализаторами.

Инициирование на примере катионной полимеризации изобутилена в присутствии BF_3 и небольших количеств воды (сокатализатора) можно представить следующим образом

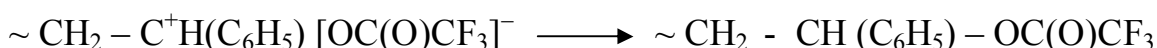




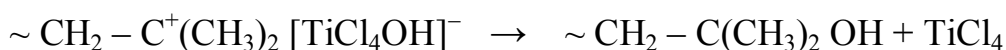
В результате возникает активный катион карбония и соответствующий анион (противоион), который в средах с невысокой диэлектрической проницаемостью остается в непосредственной близости от катиона, образуя с ним ионную пару. Рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к катиону



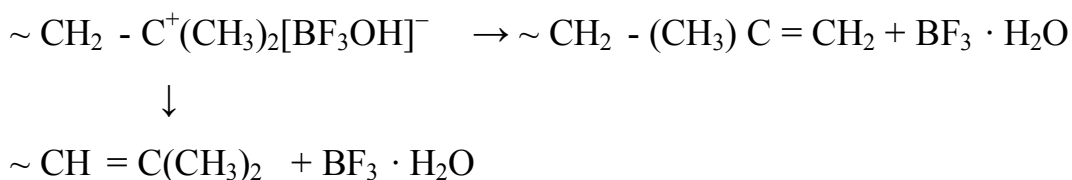
Обрыв цепи при катионной полимеризации - явление редкое. В отличие от радикальной полимеризации реакции обрыва цепи при катионной полимеризации имеет первый порядок относительно концентрации активных центров. Для некоторых систем гибель активных центров наступает в результате взаимодействия макрокатиона с противоионом, либо за счет перехода ионной связи в ковалентную, что наблюдается, например, при полимеризации стирола, катализируемой CF_3COOH



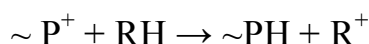
либо за счет присоединения анионного фрагмента противоиона к растущему карбокатиону



В системе изобутилен — VF_3 ограничение длины образующихся макромолекул происходит главным образом в результате передачи цепи, которая может осуществляться переносом протона от растущего макроиона к противоиону



Роль передающего агента может также играть мономер или растворитель. Кроме того, передача цепи может происходить переносом ионов H- или CH₃ - по схеме



Единой кинетической схемы для описания скорости катионной полимеризации и молекулярных масс получаемых полимеров не существует, поскольку практически каждая конкретная система мономер—катализатор—растворитель характеризуется индивидуальными кинетическими закономерностями. Общим для большинства катионных систем является то, что скорость процесса пропорциональна концентрации катализатора в первой степени, а молекулярная масса не зависит от концентрации катализатора в отличие от радикальной полимеризации. Эти закономерности можно легко отнять, рассмотрев следующую кинетическую схему. Если положить, что реакция инициирования и ограничения цепей при катионной полимеризации происходит согласно приведенным выше уравнениям, и нет передачи цепи на растворитель, то выражения для скоростей соответствующих элементарных стадий имеют вид:

- инициирование $V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{I}]$;

- рост цепи $V_p = k_p [P_n^+][M]$;

- обрыв цепи $V_o = k [P_n^+]$;

- передача цепи $V_n = k_n [P_n^+][M]$,

где $[\text{I}]$ – концентрация катализатора;

$[\text{M}]$ – концентрация мономера;

$[P_n^+]$ – концентрация активных центров.

Предположим, что выполняется условие квазистационарности, т.е. $V_{\text{ин}} = V_o$ получаем для скорости полимеризации

$$V_p = \frac{k_{\text{ин}} k}{k_o} [M][I]$$

и для среднечисловой степени полимеризации

$$\overline{Pn} = \frac{V_o}{V_o + V_n} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\overline{Pn}} = \frac{k_o}{k_p[M]} + \frac{k_n}{k_p}$$

Из этих соотношений следует, что скорость полимеризации пропорциональна $[I]$, а молекулярная масса образующегося полимера от $[I]$ не зависит.

Суммарная энергия активации процесса равна $E_{общ} = E_{ин} + E_p - E_o$. Энергия активации обрыва цепи E_o , происходящего, например, по рассмотренным выше реакциям, нередко может оказаться больше, чем сумма $E_{ин} + E_p$, тогда $E_{общ} < 0$, т.е. скорость реакции и молекулярная масса возрастают при понижении температуры в отличие от радикальной полимеризации. Такое, в частности, наблюдается при катионной полимеризации изобутилена.

Влияние среды в ионной полимеризации сводится в основном к стабилизации тех или иных форм образующихся ионизованных составляющих активного центра и к изменению реакционной способности активных центров. Стабилизация заряженных активных центров молекулами растворителя существенна при самом их возникновении, поскольку при этом компенсируются энергетические потери на гетеролитический разрыв химических связей при образовании иницирующих ионов. Изменение реакционной способности активных центров в различных средах происходит за счет влияния полярности среды, специфической сольватации, сокаталитического действия растворителя. В катионной полимеризации среди этих факторов доминирующим является полярность среды. Обычно, при увеличении полярности среды катионной полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера возрастают. Так при полимеризации, в системе стирол— SnCl_4 —растворитель скорость реакции возрастает примерно в 100 раз, а молекулярная масса — в 5 раз при переходе от бензола ($\epsilon = 2,3$) к нитробензолу ($\epsilon = 36$).

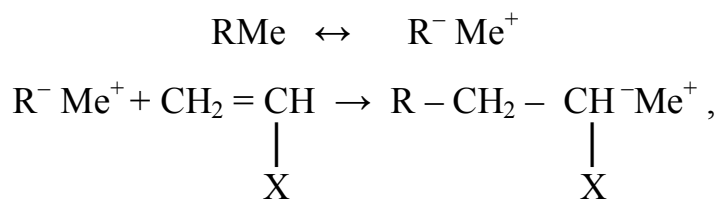
В ряде случаев решающую роль играет не только полярность растворителя, но и его сольватирующая способность. Молекулы растворителя, способные к комплексообразованию с молекулами возбудителя, могут сильно изменить, а в некоторых случаях совершенно подавить его активность. Так, о-нитротолуол и этиловый спирт

имеют близкую диэлектрическую проницаемость, однако в среде спирта, в отличие от реакции в о-нитротолуоле катионная полимеризация не идет.

1.1.2.2 Анионная полимеризация

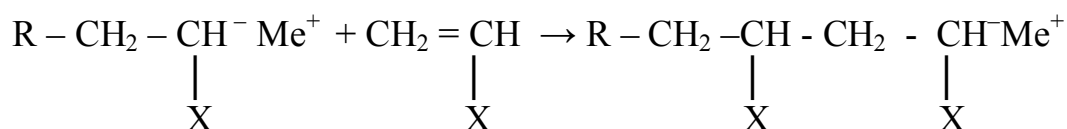
Анионная полимеризация. В анионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электроноакцепторные заместители у двойной связи, например, цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, акриловые и метакриловые эфиры, и др. Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать окиси олефинов, лактоны, лактамы, некоторые карбонилсодержащие соединения, например, альдегиды (по связи C=O) и др. Катализаторами анионной полимеризации служат электронодонорные соединения. Типичными катализаторами служат амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке и в других сольватирующих электроны растворителях типа эфира, металлоорганические соединения щелочных металлов, например, металлалкилы и др. Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкила можно в упрощенном виде представить схемой:

-инициирование

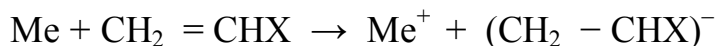


где X – C₆H₅, CN, CH=CH₂, COOR и др;

- рост цепи



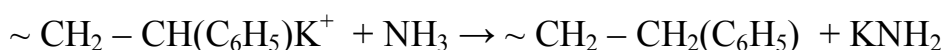
По аналогичному механизму происходит анионная полимеризация, катализируемая щелочными металлами. Различие заключается лишь в том, что на стадии иницирования возникают *анион-радикалы* за счет переноса электрона от металла на молекулу мономера



Анион-радикалы быстро рекомбинируют, давая дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи



При анионной полимеризации реакции ограничения роста цепей возможны как за счет реакций передачи цепи (путем отрыва активным центром протона от растворителя или мономера, либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер), так и за счет спонтанной изомеризации активного центра, сопровождающейся уменьшением его активности. Передача цепи через растворитель протекает, например, при анионной полимеризации стирола, катализируемой раствором калия в жидком аммиаке



Однако в ряде случаев при анионной полимеризации удается избежать реакций ограничения роста цепи. Тогда после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы — "живые" цепи, число которых равно числу первоначально введенных молекул катализатора за вычетом прореагировавших с примесями — загрязнителями полимеризационной среды, отравляющими катализатор. В простейшем случае характер кинетики такого процесса определяется только отношением констант скоростей реакций иницирования ($k_{ин}$) и роста (k_p). При $k_{ин} \gg k_p$ для скорости реакции и молекулярной массы выполняются простые соотношения

$$V_p = k_p [M][I_0] \text{ и } \bar{P}_n = nq \frac{[M_0]}{[I_0]}$$

где q — степень превращения;

$n=1$ или 2 в зависимости от механизма роста цепи в один или два конца, соответственно;

$[M]_0$ и $[I]_0$ — исходные концентрации мономера и инициатора в системе.

При $k_{ин} \gg k_p$, т.е. в условиях, когда все цепи начинают расти практически одновременно, возможно образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 1,1$).

Скорость анионной полимеризации, как и скорость катионной полимеризации, в значительной степени зависит от природы растворителя, и обычно возрастает с увеличением его диэлектрической проницаемости. Механизм и кинетические закономерности анионной полимеризации часто, особенно при проведении реакции в неполярных средах, осложнены ассоциацией молекул катализатора и активных центров, ведущих рост цепи.

1.1.3 Способы осуществления реакции полимеризации

Выбор способа полимеризации определяется конкретными требованиями, которые предъявляются к продукту полимеризации, природой мономера и используемого инициатора; задачами, которые ставятся при осуществлении полимеризации, и т. п. На практике обычно используют три способа полимеризации: в блоке, в растворе, в эмульсии или в суспензии.

Блочная полимеризация проводится в конденсированной фазе, без растворителей. Она может осуществляться периодическим или непрерывным способами. В первом случае образуется блок полимера, имеющий форму сосуда, в котором проводилась реакция, во втором — непрерывный выход расплава полимера из реактора. Блочная полимеризация обычно проводится в присутствии инициаторов. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла. За счет этого полу-

чается плохое распределение температуры в блоке, и полимер получается неоднородным по молекулярному весу.

Полимеризация в растворе проводится двумя способами: «лаковым» и в жидкости, не растворяющей полимер. При полимеризации «лаковым» способом в качестве среды применяют растворитель мономера и полимера. Полученный раствор полимера в растворителе — лак — применяют как таковой или выделяют полимер осаждением или испарением растворителя. По второму способу полимеризацию проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер, и последний по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отфильтрован. При полимеризации в растворе легче регулировать температуру, но вследствие уменьшения концентрации мономера получаются полимеры меньшего молекулярного веса.

Эмульсионная и суспензионная полимеризация является наиболее распространенным промышленным способом получения полимеров. В качестве дисперсионной среды при полимеризации в эмульсии и суспензии обычно используют воду с введенным в систему эмульгатором, который улучшает эмульгирование мономера в воде и повышает стабильность эмульсии. Обычно применяется от 30 до 60 процентная эмульсия мономера в воде. В зависимости от способа приготовления эмульсии мономера в воде и условий проведения полимеризации различают собственно эмульсионную (латексную) и суспензионную (капельную) полимеризации.

Суспензионная полимеризация отличается от эмульсионной тем, что получается грубая эмульсия мономера в воде. Поскольку инициатор растворен в капле мономера, полимеризация протекает в объеме капли, и ее можно рассматривать как капельную блочную полимеризацию. Поэтому продукты суспензионной и эмульсионной полимеризации отличаются размерами частиц образующихся полимеров. При эмульсионной полимеризации стабилизация эмульсии производится ионоактивными веществами, а при суспензионной — защитными коллоидами.

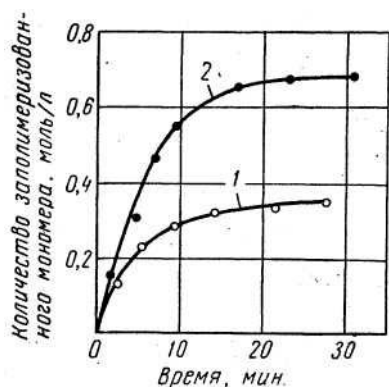
В качестве эмульгаторов чаще всего применяют мыла: олеаты, пальмиты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических сульфокислот и др.

Обычно эмульсионную полимеризацию проводят в присутствии водораствори-

мых инициаторов (персульфатов, перекиси водорода и т. д.) или в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих веществ. Кроме того, в систему часто вводят регуляторы процесса полимеризации и буферные вещества для поддержания постоянного рН среды.

Реакция полимеризации может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела: капля мономера — вода, в капле мономера, на поверхности и внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере. Эмульгатор сильно влияет на полимеризацию, в значительной степени определяя механизм этого процесса.

Эмульсионная полимеризация протекает с постоянной скоростью, которая устанавливается по истечении некоторого времени после начала полимеризации, в соответствии с рисунками 1.6 и 1.7 и сохраняется и относительно низкой степенью полидисперсности. Повышенная скорость эмульсионной полимеризации, более высокий средний молекулярный вес и меньшая полидисперсность полимера объясняются, по-видимому, уменьшением скорости реакции обрыва цепи. Эмульсионная полимеризация протекает с большой скоростью при относительно низкой температуре, что позволяет получать полимеры с высоким средним молекулярным весом.



1 — концентрация эмульгаторов 0,38 моль/л;

2 — 0,87 моль/л

Рисунок 1.6 - Зависимость скорости эмульсионной полимеризации от концентрации эмульгатора:



Рисунок 1.7 - Кинетика эмульсионной полимеризации до ~50 % превращения мономера (участок Б, В)

1.1.4 Поликонденсация

Поликонденсацией называется реакция образования высокомолекулярных веществ в результате конденсации многих молекул, сопровождающейся выделением простых веществ (воды, спирта, углекислого газа, хлористого водорода и т. д.). Процесс поликонденсации не является самопроизвольным процессом и требует энергии извне.

В отличие от реакции полимеризации вес получаемого полимера меньше веса исходных веществ, а его элементарный состав не совпадает с элементарным составом вступающих в реакцию соединений.

Поликонденсация может происходить только в том случае, если исходные вещества содержат в своем составе функциональные группы, которые отщепляя молекулу простого вещества, образуют новую группу, связывая остатки реагирующих молекул. Из этого следует, что для получения полимеров методом поликонденсации в качестве мономеров можно применять практически любые соединения с функциональностью не менее двух.

Реакция поликонденсации бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров. При поликонденсации соединений с функциональностью больше 2-х образуются полимеры с разветвленной и пространственной структурой,

причем число функциональных групп макромолекул возрастает по мере прохождения реакции.

В процессе поликонденсации могут участвовать однородные молекулы — гомополиконденсация или разнородные — гетерополиконденсация. В случае гомополиконденсации взаимодействующие молекулы могут быть двух типов: ARA и ARB, где A и B — функциональные группы различной химической природы, а R— органический радикал. Поэтому реакция гомополиконденсации может протекать по двум схемам:

1) при взаимодействии молекул типа ARA



где X - группа, связывающая остатки прореагировавших молекул;

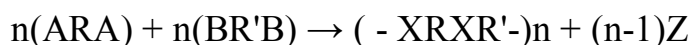
Z - молекула побочного вещества;

2) при взаимодействии молекул типа ARB



В первом случае имеем радикальную поликонденсацию, для которой отсутствует понятие о соотношении мономеров, во втором — эквимольность реакционных центров обусловлена самим строением молекулы мономера.

Гетерополиконденсация в основном происходит путем взаимодействия молекул типа ARA и BRB по схеме

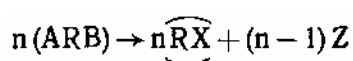


В этом случае необходимо эквимольное соотношение между молекулами мономеров.

Реакция поликонденсации происходит ступенчато, с образованием на каждой стадии устойчивых соединений, обладающих функциональностью исходных веществ, которые могут быть выделены из сферы реакции. Рост цепи при этом может происходить как путем взаимодействия молекулы мономера с молекулой полимера, так и в результате взаимодействия молекул полимера друг с другом. В каждом акте роста принимают участие два реакционных центра, и каждый акт роста сопровождается гибелью двух реакционных центров. (Под реакционным центром молекулы

мономера понижается та ее часть, которая принимает участие в химическом взаимодействии и претерпевает соответствующие изменения.) Кроме основной реакции поликонденсации — реакции роста полимерной цепи, при получении полимеров в реальных условиях протекает ряд других реакций: образование реакционных центров, обрыв полимерных цепей, образование простых веществ и т. д. Поэтому практически невозможно получить полимер с бесконечно большим молекулярным весом. Молекулярный вес полимера, в конечном счете, определяется конкуренцией реакции роста цепи полимера и реакций, приводящих к обрыву или прекращению роста полимерных цепей. Такая конкуренция зависит не только от химической природы побочных и осложняющих процесс реакций, но и от их относительной скорости, обусловленной различными факторами. Например, агрегатным и фазовым состоянием системы (жидким, твердым, газообразным); гидродинамическими параметрами (скоростью перемешивания и т. д.); химическим составом системы (концентрацией мономеров, растворителей, катализаторов, наличием примесей и т. д.); технологическими параметрами (температурой, давлением и т. д.).

Кроме того, при содержании в молекуле двух или более функциональных групп реакция может протекать не только межмолекулярно, с образованием продуктов поликонденсации, но и внутримолекулярно, с образованием циклов



Следовательно, при поликонденсации в различных условиях из одних и тех же мономеров могут получаться полимеры с резко различными молекулярными весами, а поэтому и свойствами. При этом следует отметить, что способ проведения процесса поликонденсации оказывает существенное влияние на молекулярный вес получаемого полимера.

В настоящее время известны следующие способы проведения процесса поликонденсации: в расплаве; в растворе, эмульсионный (в одной из фаз эмульсии); межфазовый (на границе раздела жидкость — жидкость); газофазовый (на границе раздела жидкость — газ); в твердой фазе. Каждый способ проведения процессов поликонденсации имеет свои характерные черты, и его выбор диктуется химизмом

процессов, свойствами мономеров и полимеров.

При получении поликонденсационных полимеров стремятся снизить вероятность образования циклов до нуля. Это подбирается необходимой концентрацией исходных веществ и температурой, при которой энергия активации циклизации должна быть больше энергии активации поликонденсации.

Если вероятность образования циклов равна нулю — протекает процесс только поликонденсации, но, как уже отмечалось выше, нельзя получить полимер с бесконечно большим молекулярным весом. Это объясняется тем, что реакция поликонденсации, как и все реакции конденсации, является равновесной и имеет свою константу равновесия K .

Величина K , характерная для данной реакции, определяет конечное состояние системы. Она меняется с изменением природы реагирующих функциональных групп, но не зависит от характера радикала.

Поликонденсация является многостадийной реакцией. Каждая стадия представляет элементарную реакцию взаимодействия функциональных групп с постоянной константой равновесия K на всех стадиях поликонденсации. Равновесие между образующимися группами X_1 , связывающими остатки прореагировавших молекул, выделившимся при поликонденсации побочным веществом Z и функциональными группами A и B определяет молекулярный вес получаемого полимера



Различают два типа реакции поликонденсации.

К первому типу относятся реакции поликонденсации, для которых характерны малые значения $K \sim 4-10$. Они определяют большую чувствительность реакции к присутствию в реакционной среде побочных простых продуктов реакции. Равновесное состояние в таких реакциях наступает быстро, и рост молекул прекращается, если не происходит удаления побочных продуктов реакции. Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции выделяющегося при конденсации вещества будет способствовать получению полимера с большим молекулярным весом. К этим реакциям (ведущим к образованию в цепи $-\text{CO}-\text{O}-$ и $-\text{NH}-\text{CO}-$ связей) относятся взаимодействия полифункциональных спиртов, кислот, аминов и т. д.

Второй тип — реакции поликонденсации, которые практически протекают в одном направлении. Их равновесное состояние настолько сдвинуто в сторону прямой реакции, что заметно не влияет на кинетику процесса. Эти реакции характеризуются весьма большим значением K (в 1000—10 000 раз больше, чем для первого класса), вследствие чего они могут протекать даже в той среде, которая является побочным продуктом реакции. Степень поликонденсации получающихся при этом полимеров практически мало зависит от условий равновесия. К этому классу относятся

реакции, при которых образуются связи $\begin{array}{c} | & | & | \\ -C & -C & -C- \\ | & | & | \end{array}$ или $\begin{array}{c} | & | & | \\ -C & -N & -C- \\ | & | & | \end{array}$. Например, в соединениях, получаемых поликонденсацией фенола и формальдегида.

1.2 Экспериментальная часть

1.2.1 Полимеризация метилметакрилата в массе

Цель работы: изучить влияние типа иницирующей системы на свойства полиметилметакрилата.

Реактивы: метилметакрилат, динитрил азоизомасляной кислоты, пероксид бензоила, пероксид лаурила, N,N' -диметиланилин.

Оборудование: круглодонная колба на 150 см³ – 3 шт., коническая колба на 150 см³ -1 шт., воздушный холодильник – 3шт., баня водяная -3 шт., термометр на 100 °С-3 шт., бюксы, пипетки, формы из силикатного стекла, термостат, термометр.

Стадии работы:

- 1) подготовить 4 формы из силикатного стекла;
- 2) приготовить растворы инициаторов в иономере;
- 3) провести предварительную полимеризацию метилметакрилата;
- 4) растворить полиметакрилат в мономере;
- 5) залить формы и провести окончательную полимеризацию;
- 6) извлечь лист оргстекла из формы.

Ход работы

В круглодонные колбы помещают навески инициаторов (динитрил азоизомасляной кислоты, пероксид бензоила или пероксид лаурила) по 0,02 г и затем добавляют в каждую по 10 г метилметакрилата. К колбам присоединяют воздушные холодильники и помещают их в бани. Температура бани от 60 °С до 65 °С (для динитрил азоизомасляной кислоты), от 80 °С до 85 °С (для пероксид бензоила или, пероксид лаурила).

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В третью колбу помещают навеску пероксид бензоила (0,02 г) и навеску N,N'-диметиланилина, затем дозируют метилметакрилат (10 г), закрывают колбу воздушным холодильником, помещают ее в баню при температуре от 30 °С до 40 °С. Форполимеризацию мономера проводят до конверсии от 20 % до 40 %, которую определяют визуально по изменению вязкости мономера до сиропобразного состояния. Затем колбы охлаждают проточной водой, и содержимое выливают в подготовленные формы.

В коническую колбу с притертой пробкой помещают от 2 г до 3 г измельченного полиметилметакрилата и добавляют 7 г мономера метилметакрилата. При периодическом встряхивании растворяют навеску полимера в мономере, полученный раствор заливают в форму, которую герметично заклеивают и помещают на 8-14 часов в сушильный шкаф при температуре от 60 °С до 70 °С. О готовности блоков судят с помощью иглы: она должна с трудом входить в блок. Если блок не готов, продолжают полимеризацию. Если блок полимера достаточно тверд, то формы помещают в термошкаф на 2-3 часа на дополимеризацию при температуре от 90 °С до 110 °С. Затем формы извлекают, охлаждают на воздухе, помещают в горячую водяную баню и извлекают блок полимера из формы. Измеряют массу блока и определяют выход полимера.

Результаты работы представляют в виде таблицы 1.

Таблица 1- Форма представления результатов работы

Технологические параметры процесса					Результаты анализов				
Степень чистоты метилметакрилата, %	Тип иницирующей системы	Кол-во инициатора, г	Время			Содержание метилметакрилата в полимере	Выход полимера		Показатель текучести расплава, г/10 мин
			Формализации	Основной полимеризации	Дополнительной полимеризации		г	%	

Задание

- 1 Провести количественный анализ метилметакрилата (определить степень чистоты метилметакрилата).
- 2 Определить выход полимеров.
- 3 Провести количественный анализ полимера (каждого образца) на содержание в нем остаточного мономера.
- 4 Определить степень конверсии метилметакрилата в каждом образце.
- 5 Составить материальные балансы процессов получения полиметилметакрилата.
- 6 Определить показатель текучести расплава для каждого из полученных образцов полимера.
- 7 Провести анализ полученных результатов работы и сравнить их со справочными данными для оргстекла (полученного в промышленных условиях).

1.2.2 Полимеризация метилметакрилата в различных растворителях

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

Реактивы: метилметакрилат, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, тетрахлорид углерода, бензол, ацетон, петролейный эфир, хлороформ (или толуол).

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

Порядок работы:

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

Ход работы

В стакан помещают 10 г метилметакрилата и 0,1 г инициатора. Затем в колбу наливают по 40 г одного из растворителей (тетрахлорид углерода, бензол, ацетон), соединяют их с обратными холодильниками, и помещают в термостат при температуре 80 °С, реакцию проводят в течение 3 часов. По окончании реакции колбы охлаждают и полимеры в пяти или семикратный избыток петролейного эфира в стеклянном стакане емкостью 250 см³. Полученные полимеры помещают в фарфоровые чашки и сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Проводят в растворе хлороформа (или толуола) при 20 °С и различных концентрациях полимера (0,5 %; 0,25 %; 0,1875 %; 0,125 % и 0,1 %). Предельное число вязкости $[\eta]$ определяют из графика $\eta_{уд} / c$ от c путем графического экстраполирования значений $\eta_{уд} / c$ к нулевой концентрации. Молекулярную массу полимера определяют по формуле $[\eta] = KM^{\alpha}$. При вискозиметрических измерениях в хлороформе $K = 0,63 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$ (в толуоле $K = 0,71 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,73$). Результаты измерений вносят в таблицу 2.

Таблица 2 – Форма записи результатов

Растворитель	(η) , см ³ /г	M_n	Выход полимера, %

Задание. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого азобисизобутиронитрилом, объяснить

влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.

1.2.3 Эмульсионная полимеризация метилметакрилата

Цель работы: исследовать влияние количества персульфата аммония на свойства полиметилметакрилата.

Реактивы: метилметакрилат, персульфат аммония, вода дистиллированная, хлорид натрия 10 %-ный раствор.

Оборудование: колба трехгорлая круглодонная на 250 см³ -3 шт., мешалка с затвором, шариковый холодильник, водяная баня, колба Бунзена и воронка Бюхнера, термометр, часовое стекло.

Стадии работы:

- 1) загрузить в реакционную колбу исходные компоненты;
- 2) провести эмульсионную полимеризацию метилметакрилата;
- 3) провести коагуляцию полимера и его выделение из маточного раствора.

Ход работы

В три трехгорлые колбы загружают по 100 см³ дистиллированной воды и навески персульфата аммония в количестве 1 г, 1,5 г и 2 г соответственно. После растворения персульфата аммония в них загружают по 10 г метилметакрилата, включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают колбы на водяной бане при 80 °С. При быстром вращении мешалки, через 10-15 минут содержимое колбы приобретает молочно-белый цвет. При 80 °С реакция полимеризации продолжается 2,5-3,5 часов. Затем в колбы с суспензией добавляют от 10 см³ до 20 см³ 10 процентного раствора хлорида натрия и при нагревании перемешивают до коагуляции полимера и расслоения реакционной смеси. Осадок полиметилметакрилата отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученные полимеры высушивают в термостате при температуре от 60 °С до 70 °С и определяют выход полимеров.

Результаты работы представляют в виде таблицы 3.

Таблица 3 - Формы представления результатов работы

Технологические параметры процессов					Результаты анализов		
Степень чистоты метилметакрилата	Кол-во метилметакрилата	Соотношение органической и водной фазы	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	Содержание метилметакрилата в маточном растворе	Содержание метилметакрилата в полимере, %	Показатель текучести расплава, г/10 мин

Задание

- 1 Определить степень чистоты метилметакрилата.
- 2 Определить выходы полученных полимеров.
- 3 Провести анализы маточных растворов на содержание в них метилметакрилата.
- 4 Определить степень конверсии мономера в трех полимеризационных процессах.
- 5 Составить материальные балансы проведенных технологических процессов.
- 6 Провести определение показателя текучести расплава полученных полимеров.
- 7 Провести анализ результатов проведенных исследований и сравнить свойства полученных полимеров со справочными данными.

1.2.4 Получение полиметилметакрилата суспензионным методом

Цель работы: изучить влияние типа инициатора и продолжительности процесса на свойства полиметилметакрилата.

Реактивы: метилметакрилат, пероксид бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты, поливиниловый спирт, дистиллированная вода.

Оборудование: пробирка с тубусом емкостью 250 см³ - 2 шт., мешалка с затвором - 2 шт., обратный холодильник - 2 шт., стеклянная водяная баня на 1 л - 2 шт., стакан на 100 см³ - 2 шт., термометры, воронка Бюхнера - 1 шт., колба Бунзена - 1 шт., чашки Петри - 2 шт., часовые стекла.

Стадии работы:

- 1) приготовить растворы поливинилового спирта в дистиллированной воде;
- 2) приготовить растворы инициаторов в мономере;
- 3) провести суспензионную полимеризацию по заданному режиму;
- 4) выделить и высушить полученные гранулы полимера.

Ход работы

В 2 пробирки с тубусом загружают по 0,5 г поливинилового спирта и по 60 мл дистиллированной воды, помещают в водяные бани при 50 °С перемешивают содержимое пробирок до полного растворения поливинилового спирта. В 2 стакана емкостью 100 см³ помещают по две навески инициатора пероксида бензоила (или динитрила азоизомасляной кислоты) в количестве по 0,2 г и по 10 г метилметакрилата. Затем в пробирки загружают растворы инициатора в мономере, включают механическую мешалку, регулируя ее скорость так, чтобы капли мономера равномерно распределялись по всему объему реакционной смеси. После этого температуру водяной бани повышают до 80 °С и проводят полимеризацию в одной пробирке в течение 1,5 часов (при этом гранулы образовавшегося полимера опускаются на дно пробирки), во второй пробирке – в течение 3 часов. Скорость вращения мешалки должна быть постоянной.

После окончания полимеризации горячую баню меняют на холодную и охлаждают реакционную массу при работающей мешалке до комнатной температуры. Полученные гранулы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и высушивают на воздухе в чашках Петри.

Результаты работы представляют в виде таблицы 4.

Таблица 4 - Форма представления результатов работы

Технологические параметры процесса				Результаты анализов		
Степень чистоты метилметакрилата, %	Тип инициатора	Время полимеризации, ч	Выход полимера, г	Содержание метилметакрилата в маточном растворе	Содержание метилметакрилата в полимере	Показатель текучести расплава, г/10 мин

Задание

- 1 Провести анализ степени чистоты метилметакрилата.

- 2 Определить выход полимера.
- 3 Провести количественный анализ полимера на содержание в нем остаточного метилметакрилата.
- 4 Определить содержание метилметакрилата в маточном растворе.
- 5 Определить степень конверсии метилметакрилата.
- 6 Составить материальный баланс процесса суспензионной полимеризации метилметакрилата.
- 7 Определить показатель текучести расплава полученных полимеров.
- 8 Провести сравнительный анализ полученных полимеров и сопоставить их со справочными данными для суспензионного (бисерного) полиметилметакрилата.

1.2. 5 Получение полистирола в массе при различных концентрациях Инициатора

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

Реактивы: стирол, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, петролейный эфир или гексан (гептан).

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

Порядок работы:

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

Ход работы

В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 15 г стирола и добавляют соответственно по 0,2 %, 0,5 % и 1 % (от массы мономера) инициатора. Навески инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленные растворы продувают инертным газом в течение 10 мин и термостатируют при 70 °С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки с помощью шприца с длинной иглой отбирают в бюксы пробы реакционной смеси (по 0,5 см³) для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Последующие пять проб отбирают из пробирок через каждые 10 мин. Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси n_D^{20} в ходе полимеризации, различающегося для мономера и полимера. Перед началом измерения показателя преломления рефрактометр термостатируют при 20 °С в течение 10—15 минут. Измеряя показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют с помощью таблицы 5 выход полимера (x) к моменту отбора проб.

Таблица 5 - Зависимость n_D^{20} от выхода полимера

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

Полученные значения вносят в таблицу 6. Обработка результатов. На основании полученных данных таблицы 6 строят кинетические кривые зависимости выхода полимера x от времени полимеризации при трех концентрациях инициатора.

Таблица 6 - Форма записи результатов

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

По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изменение выхода полимера за единицу времени и определяют скорость полимеризации [в моль/(л·с)] по формуле

$$v = \frac{x_{pm} \cdot 1000}{t \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100},$$

где v – скорость полимеризации;

ρ_m - плотность мономера при начальной температуре полимеризации (для стирола $\rho_m^{70} = 0,9059 \text{ г/см}^3$) г/см^3 ;

t - время реакции, соответствующее выходу полимера x , мин;

M_m - молекулярная масса мономера.

Концентрацию инициатора (в моль/л) рассчитывают по формуле

$$\{I\} = \frac{G_i \cdot 1000}{VM_i},$$

где G_i — навеска инициатора, г;

V - объем стирола в реакционном сосуде, см^3 ;

M_i - молекулярная масса инициатора.

Рассчитанные значения скорости полимеризации при различных концентрациях инициатора вносят в таблицу 7.

Таблица 7 - Форма записи результатов

№ опыта	[I], моль/л	lg (I)	V, моль/л	lg v

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

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

1.2. 6 Полимеризация стирола суспензионным методом

Цель работы: Изучить влияние количества и типа инициатора на свойства полистирола.

Реактивы: стирол, пероксид бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты, поливиниловый спирт, дистиллированная вода.

Оборудование: пробирка с тубусом емкостью 250 см^3 - 2 шт., мешалка с затвором - 2 шт., обратный холодильник - 2 шт., стеклянная водяная баня на 1 л - 2 шт., стакан на 100 см^3 - 2 шт., термометры, воронка Бюхнера -1, колба Бунзена - 1 шт., чашки Петри.

Стадии работы:

- 1) приготовить растворы поливинилового спирта в дистиллированной воде;
- 2) приготовить растворы инициаторов в стироле;
- 3) провести суспензионную полимеризацию стирола;
- 4) выделить и высушить полученные гранулы стирола.

Ход работы

В 2 пробирки с тубусом загружают по 0,5 г поливинилового спирта и по 60 мл дистиллированной воды, помещают их в водяные бани при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до полного растворения поливинилового спирта. В 2 стакана емкостью 100 мл помещают по 10 мл стирола и растворяют в них навески инициатора пероксида бензоила (или динитрила азоизомасляной кислоты) в количестве по 0,2 г и по 0,5 г соответственно. Затем растворы инициатора в мономере загружают в пробирки, включают механические мешалки, скорость которых регулируют таким образом, чтобы стирол разбивался на отдельные мелкие шарики, не соединяясь в общую массу. Установленную скорость мешалки поддерживают в течение всего процесса полимеризации, не допуская оста-

новки мешалки во избежание слияния шариков и образования «козла». Температуру в водяной бане поддерживают 80 °С, не допуская перегрева. Процесс полимеризации продолжается от 3 до 3,5 часов. Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полистирола на дно пробирки при мгновенной остановке мешалки, в противном случае реакцию продолжают. Готовый продукт извлекают из реакционного сосуда, отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и высушивают на воздухе в чашках Петри.

Результаты работы заносят в таблицу 8.

Таблица 8 - Форма представления результатов работы

Технологические параметры процесса					Результаты анализов	
Степень чистоты стирола, %	Тип инициатора	Кол-во инициатора, г	Время полимеризации, ч	Выход полимера	Содержание стирола в маточном растворе	Показатель текучести расплава, г/10 мин

Задание

- 1 Провести анализ степени чистоты стирола.
- 2 Определить выход полимера.
- 3 Определить содержание стирола в маточном растворе .
- 4 Составить материальный баланс процесса суспензионной полимеризации стирола.
- 5 Определить показатель текучести расплава полученных полимеров.
- 6 Провести сравнительный анализ свойств полученных полимеров и сопоставить их со справочными данными для суспензионного полистирола.

1.2. 7 Сополимеризация стирола с акриловой кислотой

Цель работы: определить состав сополимеров, рассчитать константы сополимеризации r_1 и r_2 . Сделать вывод об активности мономеров при сополимеризации.

Реактивы: стирол, акриловая кислота, динитрил азо-бис-изомасляной кислоты, гексан, диметилформамид, 0,1 н. спиртовой раствор едкого калия.

Оборудование: пробирка с пришлифованными пробками -3 шт., стакан на 100 см³ – 3 шт., колбы конические – 4 шт., вакуум-эксикатор.

Ход работы

Сополимеризацию стирола с акриловой кислотой проводят при мольных соотношениях 4:1, 1:1, 1:4 в присутствии 0,3 процента динитрила азо-бис-изомасляной кислоты от веса мономеров. В три сухие пробирки помещают навески инициатора (с точностью 0,0002 г) и наливают по 5 мл смесей мономеров в заданных молярных соотношениях. Смеси перемешивают до растворения инициатора, затем пробирки продувают азотом и закрывают пробками. Пробирки термостатируют при 60 °С. Сополимеризацию ведут до сиропообразного состояния реакционной смеси (от 5 % до 10 % конверсии).

Пробирки охлаждают до комнатной температуры и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с осадителем (гексан) от 7 мл до 10 мл. Пробирки ополаскивают небольшим количеством осадителя, который также выливают в стакан. Осадок полимера тщательно промывают осадителем и сушат в стакане до постоянного веса в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре.

Содержание акриловой кислоты в сополимере определяют титрованием растворов сополимеров в диметилформамиде 0,1 н. спиртовым раствором едкого калия. Для этого навеску сополимера (от 0,3 до 1,0 г) растворяют в диметилформамиде (5 мл) и оттитровывают по фенолфталеину. Параллельно ставят контрольный опыт без навески.

Обработка результатов.

Содержание карбоксильных групп в сополимере α , процент рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{(V1 - V2) \cdot t \cdot 0,0045 \cdot 100}{\text{навеска}},$$

где V_1 – количество щелочи, пошедшее на титрование навески, мл,

V_2 – количество щелочи, израсходованное в контрольном опыте, мл

t – поправочный коэффициент 0,1 н. щелочи;

0,0045 – количество COOH-групп, соответствующее 0,1 н. раствору щелочи, г.

Содержание акриловой кислоты в сополимере

$$X_1 \text{ (вес, \%)} = \frac{\text{ММ мономера} \cdot \text{Содержание функциональных групп (вес, \%)}}{\text{ММ функциональной группы}}$$

Содержание стирола в сополимере $100 - X_1 = X_2$

Содержание акриловой кислоты в сополимере m_1 (моль/ %) находят по формуле

$$m_1 \text{ (моль/ \%)} = \frac{X_1 / \text{ММ мономера1} \cdot 100}{X_1 / \text{ММ мономера1} + X_2 / \text{ММ мономера2}}$$

Аналогично рассчитывают содержание стирола m_2 (моль/ %) в сополимере.

Данные сводят в таблицу 9.

Таблица 9 - Форма представления результатов работы

№ опытов	Состав исходной смеси			Состав полимера	
	M_1/M_2	M_1 моль/л	M_2 моль/л	m_1 (мол %)	M_2 (моль/ %)

Определение констант сополимеризации. Константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывают по методу Майо-Льюиса. По уравнению

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

где, задавая различные значения r_1 (0,3; 0,5; 0,7; 0,9) для каждой сопряженной пары значений M_1, M_2 с m_1 и m_2 , рассчитать значения r_2 (представить в виде таблицы). В координатах $r_2 - r_1$ построить графики зависимостей полученных значений r_2 от заданных r_1 . Семейство прямых в области пересечений образует треугольники, координаты центра тяжести наименьшего из них являются искомыми значениями r_1 и r_2 .

Контрольные вопросы по теме «Радикальная полимеризация»

1 Какими факторами определяется выбор метода производства полиметилметакрилата?

2 Каковы достоинства и недостатки основных способов проведения радикальной полимеризации?

3 Какие способы инициирования и иницирующие системы применяют при суспензионной, эмульсионной и блочной полимеризации?

4 Каковы особенности управления полимеризационными процессами при глубоких степенях превращения?

5 Как влияет способ производства полимеров на его молекулярные характеристики?

6 Каковы основные технологические параметры блочной полимеризации метилметакрилата (стирола)? Каковы оптимальные параметры процесса?

7 Каковы основные технологические параметры суспензионной полимеризации стирола (метилметакрилата)? Каковы оптимальные параметры процесса?

8 От чего зависит гранулометрический состав полиметилметакрилата (полистирола), полученного суспензионной полимеризацией?

9 Каковы основные технологические параметры эмульсионной полимеризации стирола (метилметакрилата)? Каковы оптимальные параметры процесса?

1.2.8 Получение полистирола методом катионной полимеризации

Цель работы: Получение полистирола методом катионной полимеризации.

Реактивы: стирол, тетрахлорид титана, дихлорэтан, охлаждающая смесь (лед с поваренной солью), инертный газ.

Оборудование: центрифуга типа ЦЛС-3, электромеханическая мешалка, водяная баня, трехгорловая колба на 500 см³, капельная воронка на 10 мл, термометр со шкалой от минус 5 °С до 50 °С, пипетка на 5 см³, стакан на 250 см³ (2 шт.), часовое стекло (2 шт.), резиновая груша с трубкой и стеклянным краном.

Ход работы

Полимеризацию проводят в трехгорлой колбе, снабженной электромеханической мешалкой с затвором, термометром, капельной воронкой, на водяной бане. Тетрахлорид титана разлагается под влиянием влаги воздуха. Поэтому для работы следует использовать тщательно высушенную посуду и реактивы. Растворителем для полимеризации служит чистый высушенный дихлорэтан.

В реакционную колбу, предварительно продутую сухим инертным газом, наливают 140 мл дихлорэтана (рекомендуется применять сифонирование) и охлаждают до 0 °С в бане с охлаждающей смесью. Затем сухой пипеткой с резиновой грушей набирают от 1,5 мл до 2 мл тетрахлорида титана (записывают точное количество) и вносят в колбу. Сразу же после введения тетрахлорида титана в колбу через капельную воронку начинают медленно, по каплям, добавлять 6,35 г (7 мл) стирола. Это количество мономера вводят в течение от 0,5 часа до 1 часа. Реакцию проводят при 0 °С, реакция смесь при полимеризации нагревается, и приобретает окраску. После введения всего мономера реакционную смесь выдерживают еще от 30 мин до 40 мин при перемешивании. Затем ее разлагают этанолом (от 150 мл до 200 мл), центрифугируют, выделяют полимер, промывают этанолом, вновь центрифугируют и высушивают.

Задание. Написать уравнение реакции катионной полимеризации стирола. Рассчитать степень превращения и определить выход полимера.

Контрольные вопросы по теме: «Ионная полимеризация».

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

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

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

4 Охарактеризуйте элементарные стадии ионной полимеризации.

5 Расскажите об образовании «живых» полимерных цепей. Приведите примеры использования эффекта «живых» цепей в полимераналогичных превращениях.

6 Приведите примеры различных типов и структур активных центров ионной и ионно-координационной полимеризации.

1.2. 9 Получение полиэфира на основе фталевого ангидрида и этиленгликоля

Цель работы: изучить влияние температуры на поликонденсацию фталевого ангидрида с этиленгликолем.

Реактивы: фталевый ангидрид, этиленгликоль.

Оборудование: установка для синтеза, состоящая из трехгорлой колбы, объемом 100 мл, обратного холодильника с ловушкой Дина-Старка, механической мешалки и термометра на 300 °С - 4 шт., асбестовое одеяло 250*400 – 4шт., колбообогреватель -4 шт., металлический противень – 4 шт., стеклянные палочки – 4 шт.

Стадии работы:

- 1) синтез полимера;
- 2) определение степени конверсии;
- 3) определение температуры каплепадения.

Ход работы

В четыре трехгорлые колбы помещают по 18,5 г фталевого ангидрида и затем по 8,1 г этиленгликоля. Установку укрывают асбестовым одеялом и нагревают до 130 °С, включают мешалку на малые обороты и выдерживают при этих условиях в течение 1 часа. Затем температуру повышают до заданной для каждого синтеза соответственно – в первой колбе – 180 °С, 2 – 200 °С, 3 – 220 °С, 4 – 240 °С и ведут синтез еще в течение 1,5 часов. Далее горячую массу переливают в противень и взвешивают. Определяют количество собравшейся в ловушке воды.

Результаты работы представляют в виде таблицы 10.

Таблица 10 - Форма представления результатов работы

Условия синтеза					Свойства продукта		
Ангидрид, г	Этиленгликоль, г	Мольное соотношение ангидрид гликоль	T°C	Время синтеза, мин	Цвет, агрегатное состояние	T каплепадения, °C	Степень конверсии, %

Задание

1 Определить кислотное число фталевого ангидрида, продукта синтеза и собравшейся в ловушке воды и рассчитать по нему чистоту фталевого ангидрида, степень конверсии и содержание кислот в воде.

2 Составить материальный баланс синтеза.

3 Построить зависимости температуры каплепадения полиэфира и степени конверсии от температуры синтеза.

4 Проследить влияние температуры процесса на ход синтеза и молекулярную массу продукта.

1.2. 10 Получение карбамидоформальдегидных олигомеров полимеризацией фталевого ангидрида с карбамидом

Цель работы: исследовать влияние соотношения мономеров на поликонденсацию фталевого ангидрида с карбамидом.

Реактивы: карбамид, формалин (36 процентный раствор), NaOH – 2н. раствор, универсальная индикаторная бумага, хлористый аммоний.

Оборудование: установка для синтеза, состоящая из трехгорлой колбы, объемом 250 см³, обратного холодильника, механической мешалки, термометра на 150 °C - 4 шт., колбообогреватель - 4 шт., часовое стекло – 4 шт., секундомер – 1 шт., баня с кипящей водой – 1 шт., рН - метр – 1 шт., стеклянный стакан на 250 см³ – 4 шт., стеклянные палочки – 4 шт.

Стадии работы:

- 1) синтез раствора олигомеров;
- 2) упаривание раствора;
- 3) определение вязкости раствора олигомеров;
- 4) определение жизнеспособности и времени отверждения раствора олигомеров.

Ход работы

В четыре стакана помещают по 100 мл формалина, который нейтрализуют 2 н. раствором щелочи до рН -7,0 и добавляют карбамид соответственно: 72 г, 48 г, 36 г, 28,8 г в каждый стакан. После полного растворения карбамида проверяют рН раствора (оно должно составлять 7,0) и содержимое переливают в четыре трехгорлые колбы, которые предварительно взвешивают. Содержимое колбы нагревают колбо-обогревателем до очень слабого кипения. Момент достижения (70 °С) принимают за начало первой стадии конденсации и проводят реакцию в течение 1 часа. Перед окончанием синтеза проверяют рН раствора, который должен составлять от 6,2 до 6,4. Затем обратный холодильник меняют на прямой, повышают интенсивность кипения и производят упаривание раствора до его определенной массы в каждой колбе (соответственно: 144 г, 104 г, 100 г, 100 г). Степень упаривания можно контролировать по объему отогнанной из колбы воды (28 г, 44 г, 36 г, 28,8 г из каждой колбы соответственно) В конце упаривания колбу с реакционной массой взвешивают.

Результаты работы представляют в виде таблицы 11.

Таблица 11 - Форма представления результатов работы

Условия синтеза					Свойства продукта					
Карба мид, г	Фор ма- лин	Мольное соотноше- ние фор- мальдегид карбамид	рН раство- ра		Время синте- за, мин	Кон- цен- трация р-ра, %	Пока за- тель пре- лом ле- ния	Вяз- кость по В 3-4	Жиз- не- спо- соб- ность	Время от- вержде ния, мин
			На- ли- чие	Ко- нец						

Задания

- 1 Определить содержание формальдегида в формалине.
- 2 Рассчитать концентрацию растворенного вещества в конечном водном растворе.
- 3 Составит материальный баланс синтеза.
- 4 Определить вязкость полученного раствора олигомеров на вискозиметре ВЗ-4.
- 5 Определить жизнеспособность раствора олигомеров.
- 6 Определить время отверждения раствора олигомеров.
- 7 Определить показатель преломления раствора.
- 8 Сравнить показатели свойств полученного продукта с аналогичными свойствами промышленных марок растворов карбамидформальдегидных олигомеров по справочной литературе.
- 9 Провести анализ влияния мольного соотношения исходных мономеров на структуру и свойства полученных олигомеров.

1.2.11 Получение полиэфира на основе фталевого ангидрида и глицерина

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

Реактивы: фталевый ангидрид, глицерин (безводный), ацетон, 0.1 н. раствор гидроксида калия.

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

Порядок работы:

- 1) проведение поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина;
- 2) определение растворимости;
- 3) определение числа омыления и эфирного числа.

Ход работы

1 В фарфоровый стакан помещают 22,0 г фталевого ангидрида и 13,3 г глицерина и прикрывают его опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь быстро нагревают

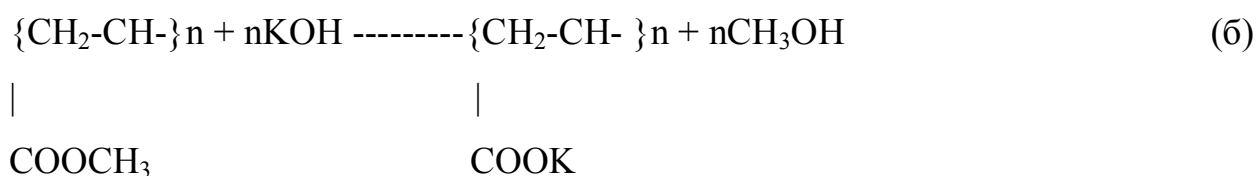
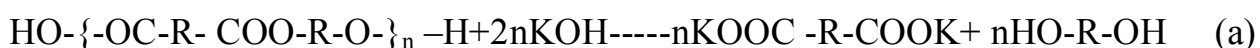
на воздушной бане или бане со сплавом Вуда до 130 °С и поддерживают эту температуру в течение 2 часов. Затем реакционную смесь нагревают от 200 °С до 220 °С и выдерживают при этой температуре до образования полимера, труднорастворимого в ацетоне.

2 Определение растворимости.

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

3 Определение числа омыления и эфирного числа.

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



Значение эфирного числа зависит от молекулярной массы звена полимера.

Ход работы

В две конические колбы емкостью 250 см³, снабженные обратными холодильниками, помещают точно взвешенные навески (от 0,5 г до 1 г) исследуемого полимера

и приливают пипеткой по 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН. Параллельно ставят контрольный опыт. Колбы с обратными холодильниками нагревают на водяной бане в течение 3 часов (некоторые полимеры с трудом растворяются в спиртовом растворе щелочи, и для их омыления требуется от 12 ч до 14 ч). По истечении этого времени содержимое колбы, не охлаждая, титруют 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Эфирное число (Э Ч) рассчитывают по формуле

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

где a – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

b – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;

T – титр кислоты, выраженной в мг КОН;

g – навеска вещества, г.

1.2. 12 Получение фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде

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

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

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

Стадии работы:

- 1) получение фенолформальдегидного олигомера;
- 2) проведение его отверждения уротропином;
- 3) определение времени отверждения олигомера;

4) определение растворимости олигомера до и после отверждения.

Ход работы

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 9,4 г (0,5 моль) фенола и добавляют 8,5 мл (0,085 моль) 36 процентного раствора формалина. После перемешивания содержимого колбы добавляют 5 мл (0,0005 моль) 1 н. раствора соляной кислоты. Затем смесь в течение от 10 мин до 15 мин нагревают с обратным холодильником до 80 °С, а через 10 мин после начала кипения смесь начинает мутнеть и затем расслаиваться. С момента помутнения ее дополнительно нагревают при слабом кипении еще 30 мин. После этого смесь оставляют на 30 мин, затем сливают верхний слой и отгоняют воду под вакуумом (остаточное давление 13 кПа). При этом температура не должна опускаться ниже 50 °С. По окончании отгонки горячий олигомер выливают на жестяной противень или фарфоровую чашку и определяют растворимость полученного олигомера в воде, спиртах, ацетоне и щелочах.

Далее проводят отверждение олигомера уротропином и определяют время его отверждения. Для этого навеску 2,0 г олигомера смешивают в ступке с 0,2 г уротропина. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагретую до 150 °С, насыпают 1,0 г смеси и с помощью плоской металлической лопатки распределяют ее как можно более равномерно на площадке 45x45 мм. Период от момента помещения олигомера на плитку до момента, когда он перестанет тянуться в виде нитей и приклеивается к лопатке, считают временем отверждения. Затем проверяют растворимость отвержденного олигомера в спиртах, ацетоне и щелочах.

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

1.2.13 Получение аниноформальдегидной, глифталевой и пентафталевой смол

Цель работы: Провести реакцию поликонденсации, получить аниноформальдегидную, глифталевую и пентафталевую смолы.

Опыт 1 Получение аниноформальдегидной смолы.

Реактивы и оборудование: Колба емкостью 100 см³, анилин - 7мл, формалин (от 35 % до 40 %) - 6 мл, уксусная кислота (80 %) - от 1 мл до 1,5 мл; спиртовка, стеклянная палочка, бумага, стекло, пробирки, фарфоровая чашка, фильтровальная бумага.

Порядок работы:

1) провести реакцию поликонденсации, получая аниноформальдегидную смолу.

Ход работы

В химический стакан или колбу емкостью 100 см³ наливают 7 см³ анилина, 6 см³ формалина (от 35 % до 40 %) и от 1 мл до 1,5 мл уксусной кислоты (80 %). Через 2 мин при обыкновенной температуре получается белая аморфная масса, которую затем промывают несколько раз водой и просушивают между листами фильтровальной бумаги. Чтобы получить смолу из белого порошка, его помещают в фарфоровую чашку, приливают от 4 мл до 5 мл уксусной кислоты (80 %) и нагревают несколько минут до образования густой желтой массы. Периодически берут палочкой пробу. Полученную смолу выливают на бумагу, стекло или в форму. Смола быстро застывает в желтую хрупкую стекловидную массу. Этот же опыт можно провести в пробирке, взяв соответственно меньше количества исходных веществ. При значительных количествах опыт лучше проводить под тягой.

Задание:

1 Написать уравнения реакции получения данных смол.

Опыт 2 Получение глифталевой и пентафталевой смол.

Реактивы и оборудование: Фталевый ангидрид сублимированный - 4 г; глицерин безводный - 1 г; пентаэритрит перекристаллизованный - 1,8 г; ацетон; спирто-

ацетонная смесь (1:1); пробирка (150 x 14) - 2; термометр до 360 °С - 2; тигель фарфоровый (металлический) с песком (в качестве песчаной бани) - 2; электроплитка закрытого типа; штатив с лапкой -1.

Порядок работы:

1) получить глифталевую и пентафталевую смолу.

Ход работы

В первую пробирку помещают 2 г тонкорастертого фталевого ангидрида и глицерин, а в другую - такое же количество фталевого ангидрида и пентаэритрит. Пробирки устанавливают в песочные бани, в которых находятся термометры и включают нагрев. Смеси нагревают до 180 °С в течение от 35 мин до 45 мин. Начиная с температуры от 150 °С до 180 °С содержимое пробирок периодически перемешивают и выдерживают при температуре 180 °С в течение от 15 мин до 20 мин. Затем температуру реакционной смеси повышают до 230 °С (обеих пробирок) и выдерживают при этой температуре от 20 мин до 25 мин (до образования стеклообразной смолы, трудно растворимой в ацетоне). После окончания реакции массу выливают на керамическую плитку, дают остыть и измельчают. Измельченные смолы проверяют на растворимость как без нагрева, так и с нагревом при температуре от 60 °С до 70 °С. Полученные смолы представляют собой - хрупкие, стекловидные массы желтоватого цвета.

Задание.

1 Написать уравнения реакции получения данных смол.

2 Составить схему реакции поликонденсации ароматических аминов и их производных с формальдегидом.

3 Получить пример пятиленанилина (порошок белого цвета).

4 Провести реакцию нагревания полученного продукта с кислотой.

5 Оформить лабораторный журнал. Сделать выводы по данной лабораторной работе.

6 Подготовить теоретический материал по теме «Поликонденсация»

Контрольные вопросы по теме: «Поликонденсация»

1 Назовите все технологические параметры процесса получения фенолформальдегидных олигомеров.

2 Охарактеризуйте влияние рН среды на структуру и свойства фенолформальдегидных олигомеров.

3 Охарактеризуйте влияние мольного соотношения исходных мономеров на структуру и свойства фенолформальдегидных олигомеров.

4 Охарактеризуйте влияние температуры и времени на изменение молекулярной массы фенолформальдегидных олигомеров и степень конверсии мономера.

5 Если полученный продукт по определенным вами показателям не отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным фенолформальдегидным олигомерам, то объясните какими причинами это вызвано, и как надо изменить условия синтеза, чтобы получить кондиционный продукт.

6 Назовите все технологические параметры процесса синтеза полиэфира.

7 Охарактеризуйте влияние соотношения мономера в поликонденсационном процессе на молекулярную массу и свойства полученного полиэфира.

8 Опишите влияние температуры синтеза на его ход и свойства полиэфира.

9 Охарактеризуйте отличия равновесного и неравновесного процесса поликонденсации.

10 Назовите технологические особенности, присущие процессу, проводимому по равновесной реакции поликонденсации.

11 Охарактеризуйте влияние температуры и времени на изменение молекулярной массы продуктов и степени конверсии.

12 Если полученный продукт по отдельным характеристикам не отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным продуктам, то объясните, какими причинами это может быть вызвано и как изменить условия синтеза, чтобы получить качественный продукт.

13 Что называется гомополиконденсацией и гетерополиконденсацией ? Приведите примеры.

14 Что такое новолаки, резола и резиты? Строение, свойства и применение.

15 Каким строением и свойством обладают полученные Вами гли- и пентафтале-вые смолы? Их применение.

16 Чем отличаются синтетические каучуки от натуральных? Приведите приме-ры.

17 Напишите схему получения резины. Свойства и применение.

18 Способы получения капрона, лавсана, нейлона. Их применение в строительст-ве и народном хозяйстве.

2 Молекулярная масса и молекулярно-массовое

распределение полимеров

2.1 Теоретическая часть

Высокомолекулярные соединения - это химические соединения с высокой моле-кулярной массой (от нескольких тысяч до миллионов), атомы которых связаны в макромолекулы химическими связями. Высокомолекулярные соединения, состоя-щие из большого числа повторяющихся (элементарных) звеньев, называются поли-мерами. Часто название «полимер» переносят на все высокомолекулярные соедине-ния, особенно, имеющие линейное строение.

2.1.1 Молекулярная масса высокомолекулярных соединений

Поскольку молекулярная масса высокомолекулярных соединений (M) составля-ется из суммы молекулярных масс (m) всех звеньев, входящих в макромолекулу, можно записать:

$$M = m * x, \quad (2.1)$$

где x – количество звеньев в макромолекуле или степень полимеризации. Это выражение справедливо для полимеризационных высокомолекулярных соединений. В данном случае отличим истинного значения молекулярной массы от найденного

(например, из-за осколков инициатора) можно пренебречь ввиду высокой молекулярной массы.

Для поликонденсации высокомолекулярных соединений, часто являющихся олигомерами, доля концевых групп уже ощутима и выражение для расчета молекулярной массы принимает вид

$$M = m \cdot x + \sum_{i=1}^n M_i, \quad (2.2)$$

где M_1 – молекулярная масса концевой группы;

для линейных полимеров $n = 2$;

для разветвленных -3.

В процессе синтеза полимера происходит последовательное присоединение молекул мономера к растущей полимерной цепи. В соответствии с законами статистической физики при образовании большого числа макромолекул, количество входящих в них элементарных звеньев неодинаково для всех макромолекул. Это принципиальное, присущее только полимерам свойство называется полидисперсностью. Реальный полимер состоит из макромолекул различных по количеству элементарных звеньев, называемых полимергомологами. Разделить полимер на отдельные полимергомологи из-за близости их физических свойств практически невозможно. Поэтому молекулярная масса полимеров, также как и их степень полимеризации, является величиной усредненной, зависящей от метода ее определения.

Если молекулярная масса оценивается по свойствам, зависящим от числа макромолекул, то она называется среднечисловой и обозначается \bar{M} и рассчитывается следующим образом:

$$\bar{M}_n = M_1 \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + M_2 \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + M_3 \frac{N_x}{N_1 + N_2 + \dots + N_x},$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^x N_i}, \quad (2.3)$$

где N_1, N_2, N_x – число молекул с молекулярной массой соответственно M_1, M_2, M_x . Если масса полимера оценивается по свойствам, зависящим от массы составляющих его макромолекул, то она называется среднемассовой, обозначается M_w и складывается из суммы произведений молекулярной массы полимергомологов на их массовую долю f в системе

$$M_w = M_1 \cdot f_1 + M_2 \cdot f_2 + \dots + M_x \cdot f_x \cdot \sum_{i=1}^x M_i \cdot f_i \quad (2.4)$$

Массовая доля отдельной фракции одинаковых полимергомологов определяется отношением массы фракции к общей массе всех полимергомологов

$$f_x = \frac{M_x \cdot N_x}{\sum_{i=1}^x M_i \cdot N_i} \quad (2.5)$$

$$\text{Отсюда } M_w = M_1 \frac{M_1 \cdot N_1}{\sum_{i=1}^x M_i \cdot N_i} + M_2 \frac{M_2 \cdot N_2}{\sum_{i=1}^x M_i \cdot N_i} + \dots + M_x \frac{M_x \cdot N_x}{\sum_{i=1}^x M_i \cdot N_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^x M_i N_i}{\sum_{i=1}^x M_i N_i} \quad (2.6)$$

Для расчета M_w обычно используют выражение (2.4), поскольку f_i устанавливается практически. При расчетах M_n учитывается то, что ее обычно относят к единице массы полимера, то есть

$$\sum_{i=1}^x M_i N_i = 1, \quad (2.7)$$

тогда из выражения $f_x = M_x \cdot N_x$ и $N_x = f_x / M_x$,
отсюда

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^x M_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^x N_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^x f_i M_i} \quad (2.8)$$

Расчетное значение M_w для одного и того же полимера всегда больше, чем M_n . Отношение M_w/M_n характеризует относительное содержание различных полимергомологов и называется степенью полидисперсности. Чем больше это соотношение, тем полидисперснее образец и наоборот.

С помощью методов исследования гидродинамических свойств полимеров можно определить среднегидродинамические молекулярные массы. Чаще всего используют метод определения средневязкостной молекулярной массы по данным измерения характеристической вязкости разбавленных растворов высокомолекулярных соединений. Разбавленными растворами обычно считают растворы таких концентраций, при которых молекулы растворенного вещества практически друг с другом не взаимодействуют. Концентрацию раствора (С) обычно выражают в граммах на 100 мл растворителя. Коэффициент вязкости таких растворов определяют в капиллярных вискозиметрах и рассчитывают по уравнению Пуазейля.

$$\mu = K \cdot d \cdot t, \quad (2.9)$$

где μ - абсолютное значение коэффициента вязкости;

K – постоянная вискозиметра;

d – плотность жидкости, г/см³;

t - время истечения жидкости через капилляр вискозиметра.

Однако при исследовании разбавленных растворов удобнее пользоваться не абсолютным значением коэффициента вязкости, а относительной вязкостью раствора, т.е. отношением вязкости раствора (μ_d) к вязкости чистого растворителя (μ_q):

$$\mu_{\text{отн.}} = \mu_d / \mu_q \quad (2.10)$$

Для определения $\mu_{\text{отн.}}$ измеряют время истечения раствора (t) и чистого растворителя (t_0) в одном и том же вискозиметре, считая, что их плотности равны:

$$\mu_{\text{отн.}} = t / t_0 \quad (2.11)$$

Приращение вязкости, вызванное добавлением полимера к растворителю, отнесенное к вязкости чистого растворителя, называют удельной вязкостью:

$$\mu_{\text{уд}} = (t - t_0) / t_0 = \mu_{\text{отн.}} - 1 \quad (2.12)$$

Отношение удельной вязкости раствора к его концентрации называют приведенной вязкостью:

$$\mu_{\text{пр}} = \mu_{\text{уд}} / C \quad (2.13)$$

С увеличением концентрации относительная, удельная и приведенная вязкости возрастают. Величина, характеризующая вязкость раствора и не зависящая от кон-

центрации, называется характеристической вязкостью и определяется предельным значением приведенной вязкости при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость (μ) определяют путем графической экстраполяции значений $\mu_{\text{уд}}/C$, полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации. Расчет производится по эмпирическому обобщенному уравнению Штаудингера или Марка – Хувинка – Куна:

$$(\mu) = K \cdot M^a, \quad (2.14)$$

где a и K – константы, учитывающие соответственно гибкость цепи макромолекул и взаимосвязь полимера с используемым растворителем.

Средневязкостную молекулярную массу обычно определяют для тех полимеров, для которых известно K и a . По числовому значению она близка с M_w . Из уравнения (2.14) следует, что логарифм характеристической вязкости является линейной функцией логарифма молекулярной массы

$$\lg(\mu_q) = \lg K + a \cdot \lg \bar{M} \quad (2.15)$$

Для вычисления молекулярной массы уравнение (1.14) удобнее представить в виде

$$\lg \bar{M} = \frac{\lg(\mu) - \lg k}{a} = A \cdot \lg(\mu) - B \quad (2.16)$$

Приведенное эмпирическое соотношение справедливо лишь для линейных полимеров. Для поликонденсационных высокомолекулярных соединений линейного строения, которые чаще всего являются олигомерами, при расчете среднечисловой молекулярной массы используют химический метод. Он основан на определении в макромолекуле доли концевых групп путем химического анализа. При известном процентном содержании тех или иных концевых функциональных групп легко вычисляется масса макромолекулы:

$$M_n = \frac{n \cdot m}{F} \cdot 100, \quad (2.17)$$

где n – количество анализируемых функциональных групп в макромолекуле;
 m – молекулярная масса анализируемой функциональной группы;

F- содержание функциональных групп в полимере, найденное в результате анализа, в процентах.

При анализе высокомолекулярных соединений, содержащих концевые карбоксильные группы, часто определяется, так называемое кислотное число. Оно показывает мг КОН, необходимое для нейтрализации карбоксильных групп в 1 г исследуемого вещества. Зная кислотное число, можно также вычислить и молекулярную массу по формуле

$$M = \frac{56,1 \cdot 1000}{K}, \quad (2.18)$$

где K – кислотное число, или число нейтрализации, выраженное в мг КОН.

2.1.2 Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Полимолекулярность, средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение. В силу особенностей процесса синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются полимолекулярными (полидисперсными), т.е. состоят из макромолекул различной молекулярной массы. Биологические полимеры в нативном состоянии обычно монодисперсны, однако в процессе их выделения может происходить расщепление некоторых связей, в результате чего они также становятся неоднородными по молекулярным массам.

Макромолекулы, состоящие из одинаковых химических звеньев, но имеющие разную длину, называются полимергомологами. С увеличением молекулярной массы различие в свойствах полимергомологов сглаживается, они теряют свою индивидуальность. Поэтому строго разделить смесь высокомолекулярных полимергомологов на индивидуальные вещества с определенной молекулярной массой практически невозможно. Такие полимеры обычно характеризуют некоторой средней молекулярной массой. В зависимости от типа усреднения различают несколько типов средних молекулярных масс: среднечисловую, среднемассовую, средневязкостную и др.

Среднечисловая молекулярная масса полимера выражается соотношением

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i X_i M_i = \frac{1}{\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}}, \quad (2.19)$$

где N_i , X_i , ω_i - число молекул, числовая и массовая доли молекул с молекулярной массой M_i соответственно.

Экспериментально \bar{M}_n измеряют, пользуясь методами, в основе которых лежат коллигативные (т.е. зависящие от числа частиц) свойства растворов. К числу этих методов относятся осмометрия, криоскопия и эбуллиоскопия. Кроме того, \bar{M}_n можно измерить путем аналитического определения числа концевых групп макромолекул в навеске образца.

Среднемассовая молекулярная масса выражается соотношением

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i \omega_i M_i, \quad (2.20)$$

где N_i , X_i , ω_i - число молекул, числовая и массовая доли молекул с молекулярной массой M_i соответственно.

Экспериментально \bar{M}_w измеряется методом светорассеяния. В случае монодисперсного образца полимера все усредненные молекулярные массы равны между собой: $\bar{M}_n = \bar{M}_w$. Для полидисперсного полимера они различны, причем: $\bar{M}_n < \bar{M}_w$. \bar{M}_w более чувствительна к присутствию в образце относительно высокомолекулярной фракции, \bar{M}_n - к присутствию низкомолекулярной. Поскольку, обычно на практике приходится иметь дело с полимерами, обладающими достаточно большой молекулярной массой, то \bar{M}_w дает более точное представление о длине их макромолекул. Однако, \bar{M}_n часто используется в термодинамических и других расчетах. Отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n может служить мерой полидисперсности образца. Например, если имеется смесь равных по массе количеств полимера с молекулярными массами 10^3 и 10^5 , то расчет по формулам 2.19 и 2.20 дает $\bar{M}_n = 2000$, $\bar{M}_w = 50500$ и $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 25,2$.

Степень полидисперсности связана с механизмом образования полимера. Так, для полимера, полученного радикальной полимеризацией, при рекомбинационном

обрыве цепи $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,5$, при обрыве цепи в результате диспропорционирования $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$. Для продуктов поликонденсации наиболее вероятное отношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1 + q$, где q – степень завершенности реакции; при $q \rightarrow 1$ отношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n \rightarrow 2$. Но, полимер, подвергнутый различным химическим или физическим превращениям, при которых могут происходить и деструкция и сшивание макромолекул, может характеризоваться практически любым отношением \bar{M}_w / \bar{M}_n .

Нередко требуется более полная характеристика полидисперсности полимера, чем отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n . Однако и тому же значению \bar{M}_w / \bar{M}_n могут соответствовать различные типы молекулярно-массового распределения. Многие свойства полимеров (физические и химические) зависят от характера молекулярно-массового распределения. Кроме того, поскольку полидисперсность связана с особенностями процессов синтеза, форма молекулярно-массового распределения может дать ценную информацию о механизме полимеризации или поликонденсации. Характеристики полидисперсности полимеров можно получить только путем изучения свойств их растворов.

Для полной характеристики полидисперсности полимера необходимо вычислить или экспериментально определить функцию его молекулярно-массового распределения. Различают дифференциальные и интегральные функции молекулярно-массового распределения, которые, в свою очередь, могут быть массовыми и числовыми. Массовая (соответственно, числовая) дифференциальная функция распределения $f_w(M)dM$ [$f_n(M)dM$] выражает массовую (числовую) долю макромолекул с молекулярными массами в интервале от M_i до $M_i + dM$ от общего количества полимерного вещества.

Методы фракционирования. Ряд методов фракционирования основан на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы. Чем больше молекулярная масса, тем хуже растворимость. Различают два типа фракционирования: препаративное, при котором выделяют фракции и изучают их свойства, и аналитическое, при котором получают кривую распределения без выделения отдельных фракций.

К препаративным методам относятся методы фракционного осаждения и фракционного растворения. Наиболее часто используемый метод фракционного осаждения состоит в последовательном осаждении из раствора полимера ряда фракций, молекулярные массы которых монотонно убывают.

Вызвать осаждение фракций полимера можно различными способами:

- а) добавлением осадителя к раствору полимера;
- б) испарением растворителя, если полимер был предварительно растворен в смеси растворитель – осадитель;
- в) изменением температуры раствора, которое приводит к ухудшению качества растворителя.

Метод фракционного растворения состоит в последовательном экстрагировании полимера рядом жидкостей, растворяющая способность которых по отношению к данному полимеру последовательно возрастает. Получаемые фракции обладают последовательно возрастающими молекулярными массами.

К аналитическим методам фракционирования относятся: ультрацентрифугирование, турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография и другие. Количественную картину распределения дает метод ультрацентрифугирования, однако он относительно сложен и требует дорогостоящего оборудования. Турбидиметрическое титрование – простой и быстрый метод, но он дает лишь качественную картину молекулярно-массового распределения.

Турбидиметрическое титрование состоит в измерении мутности раствора полимера при постоянном добавлении к нему осадителя. Если раствор достаточно разбавлен, то частицы полимера, выделяющегося при добавлении осадителя, на некоторое время образуют кинетически устойчивую суспензию и вызывают помутнение раствора. По мере добавления осадителя мутность возрастает до тех пор, пока выделится весь полимер. Результаты титрования представляют в виде зависимости оптической плотности раствора от объемной доли осадителя.

Метод турбидиметрии основан на двух главных допущениях. Во-первых, принимается, что количество осадителя, необходимое для начала выделения полимера (порог осаждения), зависит от концентрации полимера в момент выделения и от его

молекулярной массы. Во-вторых, полагают, что мутность раствора пропорциональна количеству выделяющегося полимера и что при добавлении небольшого количества осадителя увеличение мутности связано только с выделением макромолекул определенной длины. Последнее допущение не является строго обоснованным. Оно справедливо лишь в том случае, если их размеры частиц выделяющегося полимера остаются неизменными в течение всего титрования.

На самом деле в процессе титрования степень набухания выделившихся частиц может изменяться, так как она зависит от состава смеси растворитель-осадитель. Кроме того, возможны агрегация и коагуляция частиц. Поэтому мутность обычно зависит от условий проведения эксперимента: от скорости добавления осадителя, объема добавляемых порций, скорости перемешивания раствора и другие. Ни при какой практически приемлемой скорости титрования процесс не удается провести равновесно. Тем не менее, воспроизводимые результаты можно получить, если добавлять осадитель медленно, непрерывно, строго одинаковым способом, поддерживая и все остальные условия постоянными. В таком варианте метод турбидиметрического титрования широко используется для качественной характеристики молекулярно-массового распределения. Ценной особенностью метода является его быстрота и возможность работы с очень малыми количествами полимера. Метод оказывается полезным, в частности, при подборе систем растворитель – осадитель для препаративного фракционирования, при оценке изменений, происшедших в полимере под влиянием внешних воздействий (тепла, света, механических напряжений и другие), для качественной оценки молекулярно-массового распределения, иногда достаточной при изучении механизма полимеризации.

Фракционирование методом гель-проникающей хроматографии основано на применении принципа молекулярного сита, то есть разделение молекул происходит только по размерам и не зависит от химической природы компонентов. Это свойство отличает метод гель-проникающей хроматографии от всех других методов, основанных на растворимости полимеров. Возможность разделения только по размерам особенно важна для сополимеров и полимерных веществ биологического происхождения (белков, нуклеиновых кислот и другие).

При фракционировании методом гель-проникающей хроматографии через колонку, заполненную частицами пористого полимерного геля в растворителе, пропускают раствор полидисперсного полимера. Частицы геля содержат открытые поры разных размеров. Промежутки между частицами гораздо больше размеров пор. Относительно небольшие макромолекулы свободно диффундируют через поры внутрь частиц геля. Очень большие макромолекулы внутрь геля вообще не могут проникнуть: они как бы «исключены» из него. Макромолекулы промежуточных размеров «исключены» из меньших по размеру пор. Условия вымывания полимера растворителем (элюирования) выбирают таким образом, чтобы в системе практически успевало установиться диффузионное равновесие между наружным и внутренним объемами частиц геля.

Первыми элюируются самые крупные молекулы, которые «исключены» из геля. Их элюирующий объем V_e равен свободному объему V_o геля, то есть объему пространства между частицами геля. Макромолекулы меньших размеров элюируются при объемах жидкости, равных сумме свободного объема и доступной для них части внутреннего объема гранул геля. Поэтому элюирующий объем для любой фракции

$$V_e = V_o + K_d \cdot V_i, \quad (2.21)$$

где K_d – коэффициент объемного распределения молекул данного размера между внутренним V_i и наружным объемами геля.

Он представляет собой отношение концентрации данных макромолекул в «стационарной фазе» C_i , то есть во внутреннем объеме, к их концентрации в «подвижной фазе» C_o , то есть в наружном объеме. Если m_i – масса данных макромолекул внутри геля и m_o – масса их в свободном объеме, $C_i = m_i / V_i$ и $C_o = m_o / V_o$, тогда $K_d = C_i / C_o = (m_i V_o) / (V_i m_o)$. В состоянии равновесия концентрации растворов данных молекул внутри и снаружи частиц геля одинаковы, но внутри геля они занимают не весь объем V_i , а только часть его $V_{i \text{ acc}}$. Поэтому $m_i / V_{i \text{ acc}} = C_o = m_o / V_o$. Подставив это выражение в предыдущее, получим

$$K_d = \frac{m_i}{V_i} \cdot \frac{V_{i \text{ acc}}}{m_i} = \frac{V_{i \text{ acc}}}{V_i} \quad (2.22)$$

То есть коэффициент объемного распределения равен отношению части внутреннего объема геля, которая доступна для макромолекул данного размера, ко всему внутреннему объему. Согласно уравнению, для полностью исключенных молекул $K_d = 0$, так как $V_e = V_0$. На этом основано определение значения V_0 по элюирующему объему макромолекул достаточно большого размера. Для самых малых макромолекул $K_d = 1$, так как $V_e = V_0 + V_i$. Коэффициент распределения не зависит от размеров колонки, но зависит от любого фактора, вызывающего изменение размера пор в гранулах геля, то есть от типа геля, природы растворителя и температуры.

Для данной системы полимер – растворитель K_d и, следовательно, V_e зависят от молекулярной массы полимера. Теоретически обоснованной формулы, связывающей K_d с M , нет. Поэтому на практике обычно используют эмпирические соотношения. Во многих случаях экспериментальная зависимость $Lg M$ от V_e оказывается прямолинейной в широкой области молекулярных масс. Кривые элюирования, то есть зависимости элюирующего объема от концентрации полимера, имеют обычно гауссову форму вследствие распределения молекул каждой фракции по концентрациям в движущейся зоне. Молекулы одной фракции идут при элюировании достаточно широкой полосой из-за неоднородного заполнения колонки, возникновения локальных неравновесных условий и (или) случайного распределения молекул между внутренним и наружным объемами геля. Площадь, ограниченная кривой элюирования, пропорциональна общему количеству данной фракции. Молекулярную массу, отвечающую пику на кривой элюирования, определяют по калибровочной кривой.

Метод гель-проникающей хроматографии позволяет проводить как аналитическое, так и препаративное фракционирование в интервале молекулярных масс от нескольких десятков до нескольких миллионов.

2.2 Экспериментальная часть

2.2.1 Определение молекулярной массы полимера до и после облучения ультрафиолетовым светом

Цель работы: определение средневязкостной молекулярной массы полиметилметакрилата до и после облучения его раствора ультрафиолетовым светом.

Реактивы: раствор полиметилметакрилата в хлороформе с концентрацией 0,5 г/л, хлороформ.

Оборудование: термостат типа Т-16, вискозиметр Уббелодде, ртутно-кварцевая лампа, секундомер, резиновая груша, пипетка на 10 см³, цилиндр мерный на 10 см³, пробирка из кварцевого стекла.

Ход работы

Измерения выполняют на капиллярном вискозиметре Уббелодде при 25 °С. Сначала определяют характеристическую вязкость полимера в необлученном растворе.

В кварцевую пробирку наливают 8 мл того же исходного раствора полимера и облучают ультрафиолетовым светом, источником которого является ртутно-кварцевая лампа. Время облучения задается преподавателем от 10 мин до 30 мин. Определяют характеристическую вязкость полимера в облученном растворе.

Обработка результатов

Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации для необлученного и облученного растворов полимеров. Экстраполяцией зависимостей к нулевой концентрации находят значения характеристических вязкостей. По формуле рассчитывают молекулярные массы полиметилметакрилата до и после облучения его раствором ультрафиолетовым светом. Для расчета используют константы $K = 0,48 \cdot 10^{-4}$ и $a = 0,80$ для системы полиметилметакрилат – хлороформ при 25 °С.

Задание. Объяснить причину изменения молекулярной массы полимера и написать основные уравнения реакций, протекающих в системе под действием облучения.

2.2.2 Оценка полидисперсности макромолекул полимера вискозиметрическим методом

Цель работы: Определение средневязкостных молекулярных масс полистирола в хорошем и плохом растворителях и оценка степени полидисперсности полимера.

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

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

Ход работы

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

Для приготовления исходного раствора полистирола в плохом растворителе к 5 мл раствора полистирола в толуоле ($C = 1$ г/л) добавляют 2,5 мл толуола и 2,5 мл этанола. Этанол добавляют небольшими порциями при перемешивании раствора, следя за тем, чтобы раствор оставался прозрачным. В результате получают 10 мл раствора полистирола ($C = 0,5$ г/л) в смеси толуола и этанола. Для разбавления используют смесь толуола и этанола, которую предварительно готовят, смешивая 30,0 мл толуола с 10,0 мл этанола. Определяют характеристическую вязкость полистирола в плохом растворителе.

Обработка результатов.

Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полистирола в хорошем и плохом растворителях. Экстраполяцией полученных зависимостей к нулевой концентрации находят значение характеристических вязкостей. По формуле рассчитывают молекулярные массы полистирола M_{h1} и M_{h2} соответственно в хорошем и плохом растворителе. Для расчета используют константы K и a , приведенные в таблице 12.

Таблица 12 - Константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка

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

Рассчитывают отношение молекулярных масс полистирола в хорошем и плохом растворителе.

Таблица 13 - Форма записи результатов:

Система полимер - растворитель	(η)	$M\eta$	$M\eta_1/ M\eta_2$

Задание. Объяснить влияние качества растворителя на вязкость раствора полимера и на измеряемую величину молекулярной массы полидисперсного полимера.

2.2.3 Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

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

Реактивы: полимер и растворитель для него, ацетон.

Оборудование: капиллярный вискозиметр Уббелодде или ВПЖ-2 с держателем, стеклянный фильтр Шотта № 3, термостат с прозрачными стенками, градуированные пипетки на 1мл и 5 мл, секундомер, резиновая груша, шпатель, часовое стекло, водоструйный насос.

Ход работы

При вискозиметрическом определении молекулярной массы полимера растворитель и температуру для измерений выбирают на основании табличных данных, где приведены константы уравнения Марка— Хаувинка — Куна. Первоначально измеряют время истечения растворителя. Для этого в чистый сухой вискозиметр Уббелодде через трубку наливают 5 мл предварительно очищенного растворителя. Устанавливают вискозиметр вертикально по отвесу в термостате так, чтобы изме-

ригельный шарик был погружен в термостатирующую жидкость и термостатируют от 10 мин до 15 мин, поддерживая температуру с точностью не менее $\pm 0,1$ °С. Трубку закрывают колпачком и посредством резиновой груши, присоединенной к трубке, засасывают растворитель через капилляр в измерительный шарик. Затем перекачивают растворитель из измерительного шарика в резервуар. Операцию повторяют 2 или 3 раза и вновь заполняют растворителем измерительный шарик выше отметки. С трубки снимают колпачок и по секундомеру фиксируют время прохождения мениска растворителя от верхней метки *A* до нижней метки *B* измерительного шарика. Время истечения растворителя определяют не менее 5 раз и определяют среднее значение. Разброс не должен различаться более чем на 0,2— 0,4 с. Время истечения растворителя должно составлять примерно от 80 с до 100 с.

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

4,00 см³ растворителя, тщательно перемешивают и промывают капилляр и измерительный шарик вискозиметра. После каждого разбавления измеряют время истечения раствора полимера.

Измерение вязкости с помощью вискозиметра ВГТЖ-2 аналогично измерениям на вискозиметре Уббелоде, однако объем заливаемого в вискозиметр раствора (растворителя) должен быть во всех измерениях постоянным. Приготавливают серию растворов полимера с различной концентрацией и определяют время истечения, начиная с раствора меньшей концентрации. В вискозиметр, установленный в термостате, через трубку наливают 10 см³ раствора. После термостатирования в течение от 10 мин до 15 мин на отводную трубку вискозиметра надевают резиновую трубку с грушей и, зажав пальцем трубку, передавливают раствор в измерительный шарик выше отметки Л. Затем при открытой трубке определяют время истечения раствора. После измерений вискозиметр промывают 2 или 3 раза следующим по порядку раствором. После окончания измерений вискозиметр вынимают из термостата и через трубку выливают раствор полимера. Вискозиметр несколько раз промывают растворителем и вновь проверяют время истечения растворителя. Среднее значение времени истечения растворителя должно воспроизводиться с точностью от 0,2 с до 0,3 с. Результаты измерений вносят в таблицу 14.

Таблица 14 - Форма записи результатов

Время истечения, с						
растворитель	Растворы полимеров					растворитель
t ₀ (нач.)	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₀ (кон.)

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

Обработка результатов. Концентрацию раствора полимера рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{PV_1 \cdot 100}{V(V_1 + V_2)}, \quad (2.23)$$

где p — навеска полимера, г;

V , V_1 , V_2 - соответственно объемы растворителя, израсходованного для приготовления раствора полимера, исходного раствора, помещенного в вискозиметр, и растворителя, добавленного в вискозиметр при разбавлении, см³.

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

$$\eta_{уд} = (t_1 - t_0) / t_0, \eta_{уд}/c \text{ и } \ln \{ \eta / \eta_0 \}$$

Результаты расчетов вносят в таблицу 15.

Таблица 15 - Форма записи результатов

V_1+V_2	c	t	η / η_0	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/c$	$\ln \{ \eta / \eta_0 \}$

2.2.4 Определение параметров K и a уравнения Марка-Куна-Хаувинка

Цель работы: Определение констант K и A уравнения Марка-Куна-Хаувинка для системы полистирол-циклогексан при 34 °С.

Реактивы: растворы трех фракций полистирола в циклогексане с концентрацией 0,5 г/мл, циклогексан.

Оборудование: термостат типа Т-16, вискозиметр Уббелодде, секундомер, резиновая груша. Пипетка на 10 мл (2 шт.), магнитная мешалка.

Ход работы.

Определяют характеристическую вязкость трех фракций полистирола при 34 °С. При каждой температуре измеряют сначала время истечения чистого растворителя, затем раствора полимера. Для этого исходную смесь полистирола и циклогексана, расслаивающуюся при комнатной температуре, сначала переводят в раствор, нагревая при перемешивании на магнитной мешалке. Работу выполняют на капиллярном вискозиметре Уббелодде с подвешенным уровнем.

В термостатируемом вискозиметре измеряют время истечения чистого растворителя не менее 3 раз, причем отсчеты по секундомеру не должны расходиться более чем на 0,4 секунды. Выливают растворитель из вискозиметра, помещают в него 7 мл исходного раствора полимера и измеряют его время истечения. Разбавление раствора проводят непосредственно в вискозиметре, последовательно добавляя 7 мл, 7 мл и 14 мл чистого растворителя.

Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации, по которым находят характеристическую вязкость для трех фракций полистирола. Зная молекулярные массы и характеристические вязкости фракций, строят график зависимости $\lg(\square)$ от $\lg M$, по которому, согласно уравнению:

$\lg(\square) = \lg K + a \lg M$ определяют параметры K и a . Полученные данные заносят в таблицу 16.

Таблица 16 - Форма записи результатов

Молекулярная масса фракции	$\lg M$	\square	$\lg(\square)$	K	a

Задание. Сделать вывод о форме макромолекул полистирола в растворе; рассчитать невозмущенные размеры и сегмент для всех фракций полистирола; объяснить, существует ли зависимость между размером сегмента и молекулярной массой полимера.

3 Полимераналогичные превращения и

внутримолекулярные реакции

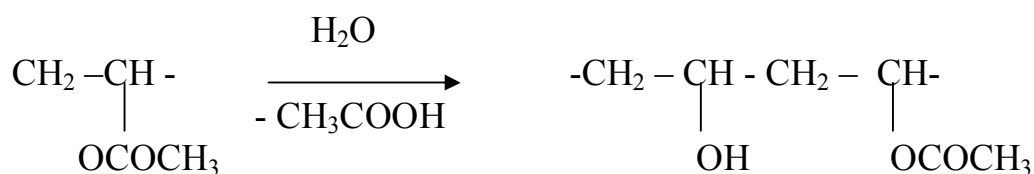
3.1 Теоретическая часть

3.1.1 Химические превращения полимеров

Полимераналогичные превращения - это химические реакции, в результате которых в полимере под действием низкомолекулярных реагентов замещаются функ-

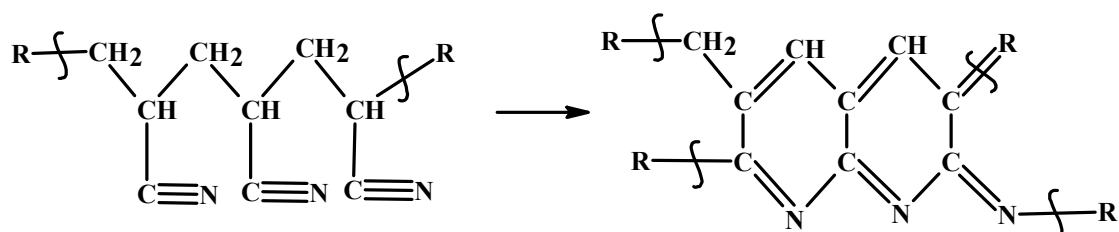
циональные группы или атомы при неизменных степени полимеризации и строения основной цепи. Они используются для химической модификации природных и синтетических полимеров, получения полимеров, которые невозможно синтезировать из мономеров ввиду их отсутствия (например, поливиниловый спирт, поливиниламин) или малой реакционной способности при полимеризации (например, винилгидрохинон), а также для изучения строения, стабилизации полимеров под влиянием различных химических реагентов. Полимераналогичные превращения часто сопровождаются различными побочными реакциями, редко протекают до высоких конверсий и вследствие статистического характера приводят к получению неоднородных по составу полимерных продуктов.

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

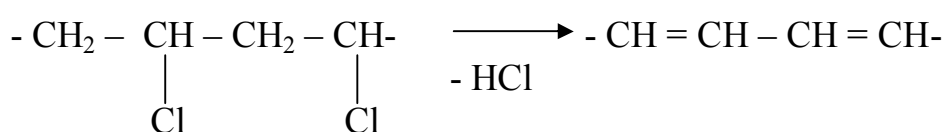


Внутримолекулярные превращения – это химические реакции функциональных групп или атомов, протекающие внутри одной макромолекулы и приводящие к изменению строения основной цепи. Внутримолекулярные реакции могут сопровождаться образованием циклов или приводить к получению полимеров с системой ненасыщенных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

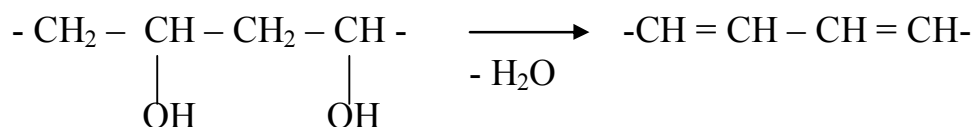
Примером реакций первого типа может служить внутримолекулярная циклизация полиакрилонитрила при 200 °С с образованием термостойкого полимера с сопряженными связями, так называемого «черного орлона»:



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



Или воды от поливинилового спирта:



Реакции сшивания и разветвления

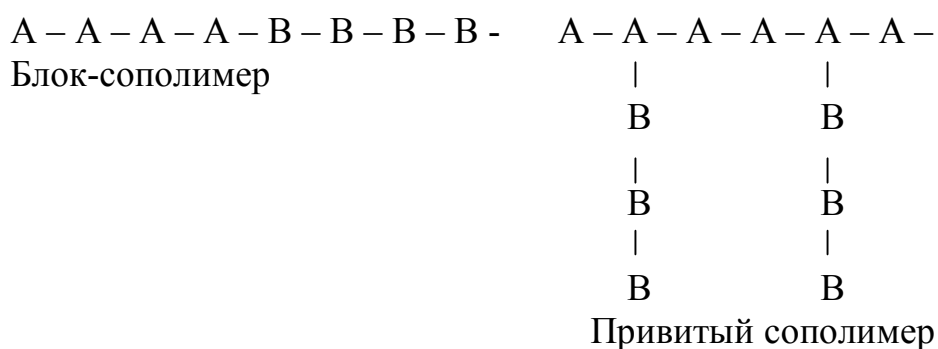
Реакции сшивания и разветвления протекают при взаимодействии нескольких макромолекул друг с другом и приводят к образованию разветвленных и сетчатых полимеров.

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

няются: происходит потеря им растворимости и плавкости, увеличивается твердость и прочность полимера.

Примером межмолекулярных реакций является вулканизация каучуков, в результате которой образуются сшитые макромолекулы. Другим примером образования сшитых полимеров является отверждение реакционноспособных олигомеров.

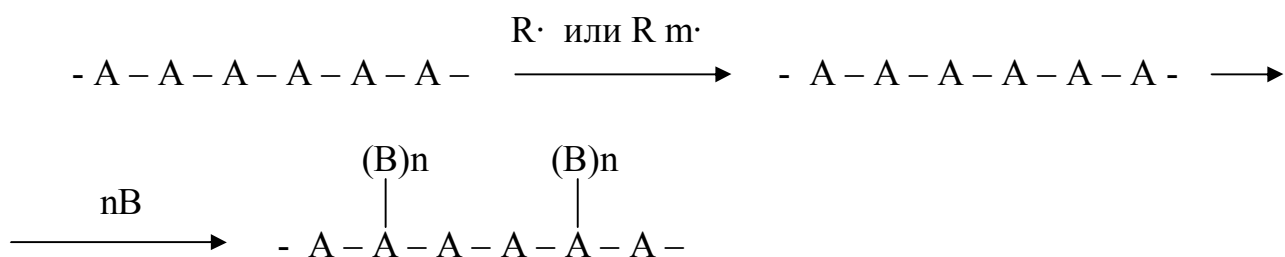
Реакции сшивания и разветвления (прививки) полимеров используются для получения *блок- и привитых сополимеров*. В отличие от статистических сополимеров блок- и привитые сополимеры содержат длинные последовательности звеньев одного типа:



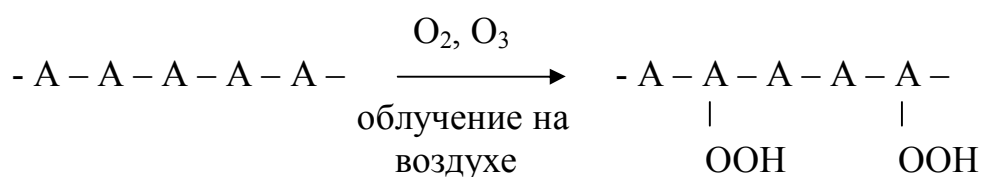
Вследствие различного характера распределения повторяющихся звеньев мономеров в цепи свойства блок- и привитых сополимеров отличаются от свойств обычных сополимеров такого же состава. Подбирая определенные исходные вещества и меняя длину и частоту расположения блоков и боковых ответвлений, можно получать блок- и привитые сополимеры различного строения с широким варьированием свойств.

Наиболее распространенными способами получения блок- и привитых сополимеров являются взаимодействие макромолекулярных инициаторов с мономером и взаимодействие макрорадикалов или полимера друг с другом.

Первый способ основан на применении полимера в качестве макромолекулярного инициатора, содержащего или образующего активные группы на концах или в середине цепи. Образование привитых сополимеров путем радикальной полимеризации мономера В на активных центрах цепи, возникших при взаимодействии полимера А с радикалом R· или макрорадикалом R· m протекает следующим образом:



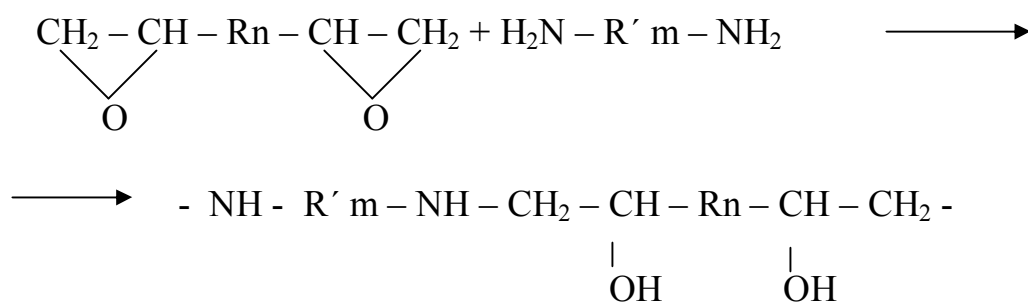
Активными группами могут служить пероксидные и гидропероксидные группы, которые вводятся в макромолекулы окислением полимеров либо путем облучения ионизирующими излучениями (γ -лучи, нейтроны, электроны и другие):



Пероксидные группы при нагревании распадаются с образованием макрорадикалов, которые осуществляют прививку.

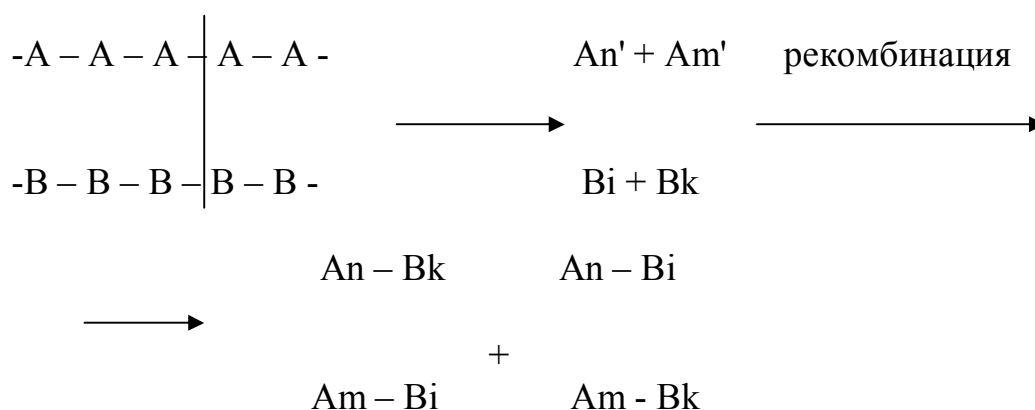
Недостатком этих способов прививки является одновременное образование наряду с привитым сополимером гомополимеров, которые очень трудно разделить. Образование гомополимеров можно исключить, если проводить разложение гидропероксидных групп в присутствии восстановителей. Однако при этом получают водорастворимые полимеры или реакцию следует проводить в эмульсии.

Второй способ получения блок- и привитых сополимеров основан на реакции конденсации различных полимеров или олигомеров, содержащих функциональные группы или рекомбинации различных по строению макрорадикалов:



Если функциональные группы являются концевыми, то образуются блок-сополимеры, если функциональные группы расположены в середине молекулы, то образуются привитые сополимеры.

При совместной механической переработке (вальцевание, измельчение) двух или большего числа полимеров происходит разрыв макромолекул с образованием макрорадикалов, которые при рекомбинации образуют блок-сополимеры:



Подбирая соответствующим образом компоненты, можно получить блок – и привитые сополимеры разнообразного строения, свойства которых можно варьировать.

3.2 Экспериментальная часть

3.2.1 Алкоголиз поливинилацетата

Цель работы: получить поливиниловый спирт щелочным (или кислотным) алкоголизом поливинилацетата.

Реактивы: поливинилацетат, этиловый эфир, 20 процентный спиртовой раствор гидроксида натрия (щелочной метод) или серная кислота с $pH = 1,84$ г/мл (кислотный метод), ацетон, тетрагидрид углерода.

Оборудование: трехгорлая колба емкостью 250 мл, обратный холодильник, капельная воронка, термометр на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, водяная баня, воронка Бюхнера, склянка Бунзена, стаканы емкостью 500 мл (2 шт.), колба коническая емкостью 250 мл, шпатель, часовое стекло, пробирки (5 шт.).

Порядок работы:

- 1) проведение щелочного (или кислотного) алкоголиза поливинилацетата;
- 2) определение состава полученного сополимера по содержанию карбоксильных групп;
- 3) определение растворимости исходного полимера и полученного сополимера.

Ход работы

Щелочной метод. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 15 г поливинилацетата в 100 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при температуре от 60 °С до 70 °С. Полученный раствор охлаждают от 30 °С до 35 °С и постоянно при интенсивном перемешивании добавляют 20 процентный спиртовой раствор гидроксида натрия. Количество щелочи рассчитывают в мольном отношении к поливинилацетату 1:5. По мере омыления поливинилацетата образующийся сополимер осаждается из раствора в виде геля. Продолжительность реакции от 2 часов до 3 часов. Гелеобразный продукт разрушают интенсивным перемешиванием и добавлением 30 мл холодного этилового спирта, в результате чего образуется порошкообразный продукт. После этого смесь нагревают до кипения и реакцию омыления продолжают при кипении в течение от 20 мин до 30 мин.

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

Кислотный метод. В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, и обратным холодильником и термометром помещают 10 г поливинилацетата в 100 г этилового спирта. Растворяют при перемешивании при температуре от 60 °С до 70 °С. После полного растворения полимера раствор охлаждают до 30 °С и при перемешивании в колбу вводят из капельной воронки 5,5 г

серной кислоты, предварительно разбавленной 15 см³ этилового спирта. Затем колбу нагревают при интенсивном перемешивании смеси на кипящей водяной бане в течение 4 часов или 5 часов. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают. Выпавший в процессе омыления полимер отфильтровывают и обрабатывают по методике, описанный выше для щелочного омыления.

Далее определяют выход полимера, а затем - растворимость исходного поливинилацетата и полученного полимера в ацетоне, воде и тетрахлориде углерода. Для определения растворимости небольшое количество полимера (0,1-0,2 г) помещают в пробирку и добавляют в каждую пробирку соответствующий растворитель (от 3 см³ до 5 см³). Затем в течение 1 часа наблюдают за изменениями, происходящими с полимерами. Результат сводят в таблицу 17.

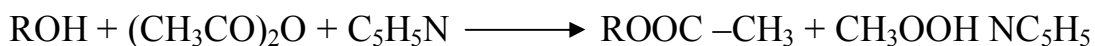
Таблица 17 - Форма записи результатов

Полимер	Вода	Ацетон	Тетрахлорид углерода

На основании анализа содержания гидроксильных групп в полученном полимере рассчитывают состав полимера.

Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа.

Метод основан на способности гидроксилсодержащих соединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира:



Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту с образованием соли, которая разлагается при добавлении воды; выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

В колбу помещают от 0,2 г до 0,5 г измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения. Взвешивают с точностью до 0,0002 г. Добавляют пипеткой 20 мл ацетилирующей смеси. Присоединяют колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой. Нагревают на кипящей водяной бане в течение от 1 часа до 2 часов. После охлаждения, в колбу через верх

холодильника добавляют 50 мл дистиллированной воды и смесь выдерживают при комнатной температуре до 3 часов или нагревают на водяной бане 10 мин. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение. Параллельно проводят контрольный опыт. Содержание гидроксильных групп X , % рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) F \cdot 0,0085 \cdot 100 / g,$$

где V_1 и V_2 - объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой пробы соответственно, мл,

F - поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH;

0,0085 – количество OH – групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г;

g – навеска, г.

Гидроксильное число условно выражает количество мг KOH, необходимым для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества.

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетилируют по методике, описанной выше. Навеска гидроксилсодержащего полимера обычно составляет от 1 г до 2 г. Нагревание проводят при 60 °С в течение 2 ч.

Гидроксильное число (Γ Ч, мг KOH/г) рассчитывают по формуле

$$\Gamma \text{ Ч} = (V_1 - V_2) F \cdot 0,028 \cdot 100 / g,$$

где V_1 и V_2 - объем 0,5 н. раствора KOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой пробы соответственно, мл,

F - поправочный коэффициент 0,5 н. раствора KOH;

0,028 – титр 0,5 н. раствора KOH, г / мл;

g – навеска.

Задание. Написать схему реакции образования поливинилового спирта, охарактеризовать состав образующегося сополимера, сравнить растворимость исходного и полученного полимера.

3.2.2 Аминолиз полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом

Цель работы: получить сополимер метакриловой кислоты с N-метакрилоилкапролактамом путем аминолиза полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом.

Реактивы: полиметакриловая кислота, диметилформаид, ϵ -капролактамы, этиловый спирт, 5 или 10 процентный раствор соляной кислоты, диэтиловый эфир, 0,1 н. спиртовой раствор гидроксида калия, фенолфталеин.

Оборудование: трехгорлая колба емкостью 250 мл, обратный холодильник, термометр на 250 °С, стаканы химические емкостью 200 мл (8 шт.), часовые стекла (8 шт.), масляная баня с терморегулятором, пипетка на 5 мл.

Порядок работы:

- 1) проведение аминолиза полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом в растворе;
- 2) определение содержания карбоксильных групп в реакционной смеси в процессе реакции;
- 3) определение растворимости полиметакриловой кислоты и полученных сополимеров.

Ход работы

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 25,8 г полиметакриловой кислоты, приливают 100 мл диметилформаида и растворяют полимер при перемешивании и нагревании (до 70 °С). После полного растворения полимера добавляют 34 г ϵ -капролактама, растворяют при перемешивании, повышают температуру до кипения диметилформаида (153 °С) и проводят реакцию при этой температуре в течение от 4 часов до 6 часов. В ходе процесса отбирают пробы реакционной смеси (по 5 мл): первую – после растворения компонентов, следующую – через 30 мин., а затем через каждый час после достижения температуры кипения диметилформаида. Для выделения полимеров содержимое колбы выливают при перемешивании в стакан емкостью 200 мл, содержащий от 100 мл до 150 мл осадителя – 5 или 10 процентный раствор соляной

кислоты, выделившийся полимер тщательно промывают водой до отсутствия ионов хлора (проба с нитратом серебра- AgNO_3). Для более тщательной очистки полимеры подвергают вторичному переосаждению. При этом первые пробы (2 или 3) растворяют в небольшом количестве спирта и осаждают диэтиловым эфиром, остальные осаждают из растворов в диметилформамиде водой. Полимеры подсушивают сначала на воздухе, а затем в вакуум-сушильном шкафу при температуре от $50\text{ }^\circ\text{C}$ до $60\text{ }^\circ\text{C}$. Определяют содержание карбоксильных групп и рассчитывают состав сополимеров. Результаты эксперимента вносят в таблицу 18.

Таблица 18 - Форма записи результатов

№ реакции	Время реакции, мин	Навеска полимера для титрования, г	Объем раствора, пошедшего на титрование, мл	Содержание COOH -групп, % (масс)

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения содержания карбоксильных групп. Затем определяют растворимость исходной полиметакриловой кислоты и полученного сополимера в воде, этиловом спирте, ацетоне и диметилформамиде. Полученные результаты вносят в таблицу.

Задание. Написать схему реакции аминолиза полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом, сравнить растворимость исходного полимера и полученного сополимера.

3.2.3 Щелочной гидролиз полиакриламида и акриламида

Цель работы: определить скорость щелочного гидролиза в водных растворах полимера и мономера.

Реактивы: 1 процентный водный раствор полиакриламида, 1 процентный водный раствор акриламида, дистиллированная вода, $0,05\text{ M}$ и 5 M растворы гидроксида натрия, $0,1\text{ M}$ раствор соляной кислоты.

Оборудование: прибор для проведения гидролиза полимеров, электромеханическая мешалка, термостат, секундомер, шприц на 2 мл с длинной иглой, рН-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами, магнитная мешалка, бюретка на 20 мл ,

стакан емкостью 70 мл, микробюретка на 2 мл, бюксы емкостью 50 мл (8 шт.), мерный цилиндр емкостью 50 мл.

Порядок работы:

- 1) проведение щелочного гидролиза полиакриламида и акриламида в водных растворах;
- 2) определение степени гидролиза полимера и мономера в пробах реакционной смеси.

Ход работы

Гидролиз полиакриламида и акриламида проводят в 1 процентных водных растворах в присутствии 2,5 мл 5М раствора гидроксида натрия при температуре 50 °С в течение 2 часов. В реакционный сосуд емкостью 70 мл наливают 50 мл 1 процентного водного раствора полиакриламида и термостатируют при температуре 50 °С при перемешивании. По достижении заданной температуры в реакционной среде добавляют при перемешивании 2,5 мл 5 М раствора гидроксида натрия, принимая этот момент за начало процесса. Реакцию проводят при температуре 50 °С в течение 2 часов. Кинетику гидролиза контролируют потенциометрическим методом. Для определения степени гидролиз полимера через 5 мин после начала реакции отбирают с помощью шприца пробу (2 мл). Последующие пробы отбирают через каждые 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго часа. Для определения степени гидролиза полимера пробу реакционной смеси помещают в бюкс, содержащий 50 мл дистиллированной воды и проводят потенциометрическое титрование на рН-метре.

Определение степени гидролиза.

На основании данных потенциометрического титрования определяют степень гидролиза (с.г.) полимера – содержание звеньев акрилата натрия в макромолекулах гидролизованного полиакриламида (в % мол.):

$$C \Gamma = \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0,001}{cV1(V - V_0)N \cdot 23 \cdot 0,001} \cdot 100,$$

100

где V и V_0 – объемы раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование и контрольной проб, мл;

N -концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л;

c –концентрация полимера в пробе, г;

V_1 – объем отобранной пробы, мл.

Полученные данные вносят в таблицу 19.

Таблица 19 - Форма записи результатов.

№ опыта	Время отбора проб, мин.	Количество добавленной щелочи V , мл	Степень гидролиза, % (мол.)

Задание. Сравнить кинетические кривые Щелочного гидролиза полимера и его низкомолекулярного аналога.

3.2.4 Щелочной гидролиз полиакриламида при различных температурах

Цель работы: определить скорость щелочного гидролиза полиакриламида в водных растворах при различных температурах и оценить энергию активации процесса гидролиза.

Реактивы: 1 процентный раствор полиакриламида, дистиллированная вода, 0,05 М и 5 М растворы гидроксида натрия, 0,1 М раствор соляной кислоты.

Оборудование: прибор для проведения гидролиза полимеров, электромеханическая мешалка, термостат, секундомер, шприц на 2 мл с длинной иглой, рН-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами, магнитная мешалка, бюретка на 20 мл, стакан емкостью 70 мл, бюксы емкостью 50 мл (8 шт.), микробюретка на 2 мл, мерный цилиндр емкостью 50 мл.

Порядок работы:

1) проведение щелочного гидролиза полиакриламида в водных растворах при различных температурах;

2) определение степени гидролиза полимера в пробах реакционной смеси;

3) определение энергии активации процесса гидролиза.

Ход работы.

В реакционный сосуд помещают 50 мл 1 процентного раствора полиакриламида и термостатируют при перемешивании при 50 °С. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 2,5 мл 5 М раствора гидроксида натрия, принимая этот момент за начало процесса. Реакцию проводят при температуре 50 °С в течение 2 часов, периодически отбирая с помощью шприца пробы реакционной смеси (по 2 мл) для потенциометрического анализа. Первую пробу отбирают через 5 мин после начала реакции, а последующие – через 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго часа.

Аналогичные опыты проводят также при температурах 40 °С, 60 °С и 70 °С. Результаты измерений вносят в таблицу 20.

Таблица 20 - Форма записи результатов

№ пробы	Время отбора проб, мин	Температура опыта, °С.	Количество добавляемой щелочи, мл	Степень гидролиза, % (мол.)

Обработка результатов. На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полиакриламида для четырех температур. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кривой, с осью абсцисс определяют начальную скорость гидролиза v . Полученные данные вносят в таблицу 21.

Таблица 21 - Форма записи результатов

№ опыта	Температура, К	$v, \% \text{ (мол.)/мин}$	$\lg v$	$E, \text{ кДж/моль}$

Задание. Объяснить влияние температуры на кинетику: щелочного гидролиза полиакриламида.

3.2.5 Прививка винилацетата к полиметилметакрилату

Цель работы: получить привитой сополимер на основе полиметилметакрилата и винилацетата.

Реактивы: полиметилметакрилат, винилацетат, пероксид бензоила, ацетон, этиловый спирт

Оборудование: ампулы стеклянные (3 шт.), стаканы стеклянные (4 шт.), воронки Бюхнера, колбы Бунзена, инертный газ, термостаты (3 шт.), шпатель, часовое стекло.

Порядок работы:

- 1) проведение реакции прививки винилацетата к полиметилметакрилату;
- 2) определение изменения массы образца в результате прививки.

Ход работы

В стакане емкостью 100 мл растворяют 2,5 г полиметилметакрилата в 10 г винилацетата. После растворения полимера добавляют 0,05 г пероксида бензоила и смесь тщательно перемешивают. Полученный раствор разливают в три ампулы. Ампулы продувают инертным газом в течение 5 мин и после запаивания помещают в термостаты, в которых выдерживают при заданной температуре в течение 5 ч (первую ампулу – при 70 °С, вторую – при 80 °С и третью – при 90 °С).

По окончании реакции ампулы извлекают из термостатов, охлаждают водой до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Содержимое ампул растворяют в ацетоне (4 или 5 мл) и осаждают при непрерывном перемешивании в 5-кратный избыток этилового спирта. Полученный осадок полимера декантируют, промывают свежей порцией осадителя, отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре от 20 °С до 30 °С до постоянной массы.

Гомополимер – поливинилацетат – остается в растворе и его выделяют осаждением водой. Полученные данные вносят в таблицу 22.

Таблица 22 - Форма записи результатов

№ опыта	Навеска, г			№ пробы в опыте	Время реакции, мин	Кислотное число	Молекулярная масса полиэфира
	Полиэфир	Растворитель	Катализатор				

Изменение массы образца в результате прививки X , % рассчитывают по формуле

$$X = (\Delta M_{\text{пр}} / \Delta M_{\text{исх}}) \cdot 100, \quad (3.4)$$

где $\Delta M_{\text{пр}}$ - изменение массы образца в результате прививки;

$\Delta M_{\text{исх}}$ - масса исходного образца до прививки.

Затем определяют растворимость полиметилметакрилата и привитого сополимера в ацетоне, спирте, этилацетате, тетрахлориде углерода, диметилформамиде. Полученные данные вносят в таблицу 23.

Таблица 23 - Форма записи результатов

Полимер	Вода	Ацетон	Тетрахлорид углерода

Задание. Написать схему реакции получения привитого сополимера на основе полиметилметакрилата и винилацетата, сравнить растворимость полученного сополимера и исходного полимера.

Контрольные вопросы по теме «Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции»

- 1 Что такое полимераналогичные превращения?
- 2 Приведите примеры реакций полимераналогичных и внутримолекулярных превращений полимеров.
- 3 Охарактеризуйте основные способы получения блок-сополимеров.
- 4 Какие реакции могут приводить к сшиванию макромолекул?

4 Контрольные тестовые вопросы

4.1 Синтез полимеров

4.1.1 В присутствии какого инициатора можно получить полиметилметакрилат полимеризацией метилметакрилата?

- 1) пероксида бензоила;
- 2) н-бутиллития;
- 3) кислорода воздуха при 100 °С;
- 4) во всех трех случаях.

4.1.2 Каким из перечисленных ниже способов можно получить синдиотактический полиметилметакрилат, построенный по типу «голова к хвосту»?

- 1) а + б + в + г + д ;
- 2) а + в + г + д ;
- 3) а + б + г + д;
- 4) а + в + г ,

где а - УФ-облучение метилметакрилата (ММА) в массе при минус 70 °С в присутствии азобисизобутиронитрила;

б - нагревание ММА в бензольном растворе при 70 °С в присутствии гидропероксида кумила;

в - γ облучение ММА в массе при 50 °С;

г - полимеризация метилметакрилата в растворе тетрагидрофурана в присутствии BuLi при 70 °С;

д - полимеризация метилметакрилата в растворе толуола в присутствии BuLi при 70 °С.

4.1.3 Укажите во сколько раз изменится Р, полимера при полимеризации метилметакрилата в массе, инициированной разложением азобисизобутиронитрила при 70 °С, если увеличить концентрацию инициатора в 4 раза (влиянием реакции передачи цепи пренебречь):

- 1) не изменится;
- 2) увеличится в 2 раза;

3) уменьшится в 2 раза;

4) уменьшится в 4 раза.

4.1.4 Что является активным центром при полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующей системы $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$?

1) катион;

2) анион;

3) свободный радикал;

4) полимеризация не протекает.

4.1.5 Определите критическую температуру полимеризации ($T_{\text{кр}}$) некоторого мономера, если тепловой эффект его полимеризации составляет 54 кДж/моль:

1) $100 \text{ K} < T_{\text{кр}} < 200 \text{ K}$;

2) $200 \text{ K} < T_{\text{кр}} < 300 \text{ K}$;

3) $300 \text{ K} < T_{\text{кр}} < 400 \text{ K}$;

4) $400 \text{ K} < T_{\text{кр}} < 600 \text{ K}$.

4.1.6 Укажите чем обусловлено, возрастание общей скорости радикальной полимеризации метилметакрилата в массе при конверсиях выше 15 процентов?

1) увеличением скорости роста цепи;

2) уменьшением скорости обрыва цепи;

3) увеличением скорости инициирования;

4) одновременным действием всех трех факторов.

4.1.7 При введении триэтиламина в смесь стирола и метилового эфира акриловой кислоты (МЭЦАК) состава 1:1 образуется ли?

1) гомополимер стирола;

2) чередующийся сополимер;

3) сополимер, значительно обогащенный МЭЦАК;

4) статистический сополимер эквимольного состава.

4.1.8 Полимеризацию какого из мономеров иницируют металло-органические соединения щелочных металлов?

1) изобутилена;

2) этиленоксида;

- 3) винилбутилового эфира;
- 4) всех; трех мономеров.

4.1.9 В каком растворителе в системе винилбутиловый эфир -трифторид бора - вода - растворитель скорость полимеризации и степень полимеризации образующегося полимера максимальны?

- 1) гептане;
- 2) бензоле;
- 3) нитробензоле;
- 4) ксилоле.

4.1.10 Какой продукт образуется при сополимеризации смеси стирол метакрилат (1:1) в растворе тетрагидрофурана в присутствии бутиллития?

- 1) сополимер, обогащенный стиролом;
- 2) гомополимер стирола;
- 3) сополимер, значительно обогащенный метилметакрилатом;
- 4) статистический сополимер эквимольного состава.

4.1.11 Укажите какой из мономеров полимеризуется по механизму «живых цепей» в присутствии бутиллития?

- 1) изобутилен;
- 2) винилбутиловый эфир;
- 3) стирола;
- 4) пропилена.

4.1.12 В каких условиях можно получить изоактический поливинилизобутиловый эфир?

- 1) при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ на катализаторе $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 2) при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии пероксида бензоила;
- 3) при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии трифторида бора;
- 4) при УФ –облучении мономера в присутствии азобисизобутиронитрила при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.13 Оцените среднечисловую молекулярную массу полибутадиена, полученного в присутствии натрий-нафталинового комплекса в растворе эфира, если ис-

ходная концентрация мономера 3 моль/л, концентрация инициатора $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (реакцию остановили по достижении 80 процентов превращения полимера):

- 1) $0 < M_n < 10^3$;
- 2) $10^3 < M_n < 10^4$;
- 3) $10^4 < M_n < 10^5$;
- 4) $10^5 < M_n < 10^6$.

4.1.14 В присутствии какого мономера можно получить поли-2-винилпиридин с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w / M_n = 1,1$)?

- 1) пероксида бензоила;
- 2) $TiCl_4 + C_2H_5OH$;
- 3) BuLi;
- 4) $AlBr_3 + C_2H_5Cl$.

4.1.15 Чем однозначно определяется состав сополимера, образующегося на начальных стадиях превращения при радикальной сополимеризации стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА) в растворе?

- 1) природой и концентрацией растворителя;
- 2) концентрацией инициатора и соотношением концентраций стирола и метилметакрилата;
- 3) константами сополимеризации стирола и метилметакрилата;
- 4) константами сополимеризации стирола и метилметакрилата и соотношением концентрацией стирола и метилметакрилата.

4.1.16 От каких факторов зависит состав сополимера при радикальной сополимеризации?

- 1) скорости инициирования;
- 2) константы скорости обрыва цепи;
- 3) способа проведения сополимеризации;
- 4) констант скоростей роста цепи.

4.1.17 На какой из иницирующих систем можно получить сополимер изобутилена со стиролом с преимущественным содержанием изобутиленовых звеньев?

- 1) на хлориде олова со следами воды;

- 2) натрия в жидком аммиаке;
- 3) динитрила азоизомасляной кислоты;
- 4) на перексиде водорода с солью двухвалентного железа.

4.1.18 Какой продукт образуется при иницировании сополимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) тетрахлоридом олова в присутствии следов воды?

- 1) статистический полимер эквимольного состава;
- 2) сополимер, значительно обогащенный метилметакрилатом;
- 3) сополимер, значительно обогащенный стиролом;
- 4) чередующийся сополимер метилметакрилата со стиролом.

4.1.19 При радикальной сополимеризации стирола (А) и винилацетата (В) $r_A = 55$, а $r_B = 0,01$. Какой структуры образуется сополимер, если мономерная смесь имела состав 1:1?

- 1) ААААВВВВ;
- 2) ВВВВАВВВ;
- 3) АВАВАВА;
- 4) ААААВВВВ.

4.1.20 Оцените r_1 при сополимеризации стирола (M_1) с метилметакрилатом (M_2), если $Q_1 = 1$, $e_1 = -0,8$, $Q_2 = 0,74$, $e_2 = 0,4$:

- 1) $r_1 = 0$;
- 2) $r_1 < 0$;
- 3) $r_1 = 1,0$;
- 4) $r_1 > 1,0$.

4.1.21 Каким образом можно увеличить молекулярную массу продукта линейной обратимой поликонденсации при данной степени превращения?

- 1) повышением температуры;
- 2) повышением концентрации катализатора;
- 3) удалением выделяющегося низкомолекулярного продукта;
- 4) введением низкомолекулярного монофункционального соединения.

4.1.22 Определите максимальную теоретически возможную степень полимеризации P_n при поликонденсации 36,5 г адипиновой кислоты и 12,4 г этиленгликоля:

- 1) $1 < P_n < 3$;
- 2) $5 < P_n < 10$;
- 3) $20 < P_n < 50$;
- 4) $50 < P_n < 100$.

4.1.23 Для каких значений m достигается максимальная вероятность циклизации в процессе поликонденсации гидроксикислот следующего строения $\text{HO} - (\text{CH}_2)_m - \text{COOH}$:

- 1) $m = 6$;
- 2) $m = 2$;
- 3) $m = 5$;
- 4) $m = 1$.

4.2 Химические превращения полимеров

4.2.1 Преимущественно с образованием каких продуктов протекает термическая деструкция полиоксиметилена?

- 1) уксусной кислоты;
- 2) олигомерных циклов;
- 3) этиленгликоля;
- 4) формальдегида.

4.2.2 Какое строение имеет полистирол, если одним из основных продуктов его термической деструкции является 1,4-дифенилбутан?

- 1) цис-структура;
- 2) транс-структура;
- 3) структура типа «голова к хвосту»;
- 4) структура типа «голова к голове»;

4.2.3 Какой продукт преимущественно выделяется при термической деструкции ПВХ?

- 1) Cl_2 ;
- 2) H_2 ;
- 3) HClO_4 ;
- 4) HCl .

4.2.4 Какие реакции препятствуют образованию мономера из полиметилакрилата?

- 1) разрушение мономерных звеньев с образованием летучих низкомолекулярных продуктов;
- 2) обрыв кинетической цепи;
- 3) инициирование деструкции;
- 4) передача кинетической цепи.

4.2.5 Какое из приведенных соединений может служить стабилизатором при термоокислительной деструкции полиолефинов?

- 1) дибутилфталат;
- 2) гидропероксид кумила;
- 3) бифенил;
- 4) дифениламин.

4.2.6 Какие из приведенных полимеров деполимеризуются при термической деструкции?

- 1) полиметилметакрилат;
- 2) поли- α -метилстирол;
- 3) политетрафторэтилен;
- 4) все три полимера.

4.2.7 Определите равновесный выход полимера при полимеризации метилметакрилата при $260\text{ }^\circ\text{C}$, если $\Delta S^\circ = -12,6\text{ кДж}/(\text{моль}\cdot\text{град})$; $Q = 6,3\text{ кДж}/\text{моль}$;

$M_0 = 1\text{ моль}/\text{л}$:

- 1) выход полимера близок к 100 процентам?
- 2) выход 50 процентов?
- 3) ВЫХОД 0?
- 4) выход около 10 процентов ?

4.2.8 Как изменяется скорость кислотного гидролиза с увеличением молекулярной массы поливинилацетата?

- 1) уменьшается;
- 2) увеличивается;
- 3) не изменяется;
- 4) зависит от ММР.

4.2.9 Реакция хлорирования полиэтилена протекает с автозамедлением. Как распределены непрореагировавшие CH_2 -группы по цепи?

- 1) случайным образом;
- 2) в виде блоков длиной ≥ 5 ;
- 3) разделены CHCl -звеньями;
- 4) CH_2 -группы практически отсутствуют.

4.2.10 Какой из приведенных ниже полимеров нельзя синтезировать из мономера, название которого получается отбрасыванием частицы «поли»?

- 1) поли- α -метилстирол;
- 2) поливинилацетат;
- 3) поливиниламин;
- 4) полиакриламид.

4.2.11 Какими экспериментальными методами можно установить наличие ускоряющего «эффекта соседа» в полимераналогичной реакции?

- а) измерением k_0 , k_1 , k_2 ?
- б) определением относительных концентраций триад звеньев по данным ЯМР?
- в) исследованием композиционной неоднородности методом гель-хроматографии?
- г) определением состава сополимера методом ИК-спектроскопии?

- 1) а, г;
- 2) а, б, в;
- 3) а, б, в, г;
- 4) б, г.

4.2.12 Каким кинетическим уравнением описывается полимераналогичная реакция полимера (А) с низкомолекулярным реагентом (В) при учете «эффекта соседа»?

- 1) $-d(A)/dt = k_0(AA) + k_1(AB) + k_2(BB)$;
- 2) $-d(A)/dt = k_0(AAA) + k_1(AVA) + k_2(AVB)$;
- 3) $-d(A)/dt = 2k_0(AAA) + k_1(AAB)$;
- 4) $-d(A)/dt = k_0(AAA) + 2k_1(AAB) + k_2(VAB)$.

4.2.13 С образованием какого продукта протекает реакция отщепления хлора от поливинилхлорида?

- 1) обладающего полупроводниковыми свойствами;
- 2) окрашенного;
- 3) повышенной термостабильностью;
- 4) не характеризующегося перечисленными свойствами.

4.2.14 Пиролиз какого полимера приводит к образованию полимерного продукта, содержащего внутримолекулярный цикл?

- 1) полиметакриловой кислоты;
- 2) полибутилметакрилата;
- 3) поливинил ацетата;
- 4) полистирола.

4.2.15 Какое свойство придаст целлюлозе прививка на нее стирола?

- 1) маслостойкость;
- 2) гидрофобность;
- 3) термостойкость;
- 4) морозостойкость.

4.2. 16 Каким способом можно получить блок-сополимер бутадиена и стирола?

- 1) сополимеризацией в присутствии ионов железа(II);
- 2) анионной полимеризацией стирола на «живых цепях» полибутадиена;
- 3) радикальной полимеризацией стирола в присутствии полибутадиена;
- 4) радикальной полимеризацией полибутадиена в присутствии стирола.

4.2.17 Какой из блок-сополимеров является поверхностно-активным веществом в системе вода — масло?

- 1) полибутадиен-полистирол;
- 2) поливинилхлорид-полибутадиен;
- 3) полиэтиленоксид-полистирол;
- 4) полиэтиленоксид-полиакриловая кислота.

4.2.18 В каких условиях из привитого сополимера на основе 1,4-*цис*-изопрена и метилметакрилата может быть получен полимер, обладающий свойствами эластомера?

- 1) осаждением сополимера из раствора петролейным эфиром;
- 2) испарением растворителя из раствора сополимера в метаноле;
- 3) осаждением сополимера из раствора метанолом;
- 4) испарением растворителя из раствора сополимера в воде.

4.2.19 Какими основными экспериментальными методами можно доказать, что образец является привитым сополимером, а не смесью гомополимеров?

- 1) ИК- и УФ-спектроскопией;
- 2) турбидиметрией;
- 3) рентгеноструктурным анализом;
- 4) электронной микроскопией.

4.2.20 Какую температуру стеклования (T_c) имеет привитой сополимер?

- 1) компонент с более высокой T_c ;
- 2) компонент с более низкой T_c ;
- 3) среднюю между T_c и T_s ;
- 4) две температуры T_c и T_s .

4.2.21 На какой из полимеров можно привить акриловую кислоту методом передачи цепи?

- 1) полиметилметакрилат;
- 2) натуральной каучук;
- 3) поли-*n*-бензамид;
- 4) на все три полимера.

4.2. 22 Как получить прививкой сополимер полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиакриловой кислоты (ПАК)?

- 1) нагреть ПЭТФ и ПАК в присутствии H_2SO_4 ;
- 2) облучить смесь ПЭТФ и ПАК УФ-светом при низкой температуре;
- 3) облучить смесь ПАК и ПЭТФ γ -лучами;
- 4) нагреть смесь ПАК и ПЭТФ в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

4.3 Физико-химические свойства растворов полимеров

4.3.1 Система полимер — растворитель характеризуется ВКТР. Каковы изменения энтальпии смешения и энтропии смешения в области температур между ВКТР и 0-температурой?

- 1) $\Delta H_{см} < 0$, $\Delta S_{см} < 0$;
- 2) $\Delta H_{см} < 0$, $\Delta S_{см} > 0$;
- 3) $\Delta H_{см} > 0$, $\Delta S_{см} > 0$;
- 4) $\Delta H_{см} > 0$, $\Delta S_{см} < 0$.

4.3.2 Зависимость относительного давления пара растворителя над раствором полимера от мольной доли растворителя подчиняется закону Рауля. Каково термодинамическое качество растворителя?

- 1) хороший растворитель;
- 2) плохой растворитель;
- 3) 0-растворитель;
- 4) растворитель, для которого $\Delta H_{см} = 0$.

4.3.3 Система полимер — растворитель характеризуется двумя критическими температурами растворения, причем ВКТР \ll НКТР. Как изменяется второй вириальный коэффициент раствора полимера при повышении температуры от ВКТР до НКТР?

- 1) монотонно увеличивается;
- 2) монотонно уменьшается;
- 3) проходит через минимум;

4) проходит через максимум.

4.3.4 Как изменяется второй вириальный коэффициент раствора полистирола в бензоле при введении в него метанола?

- 1) не изменяется;
- 2) проходит через минимум;
- 3) монотонно уменьшается;
- 4) монотонно увеличивается.

4.3.5 Какому условию удовлетворяют параметры Флорн – Хаггинса (χ) и второй вириальный коэффициент (A_2) в случае раствора полимера в хорошем растворителе?

- 1) $A_2 > 0, x < 1/2$;
- 2) $A_2 > 0, x > 1/2$;
- 3) $A_2 < 0, x < 1/2$;
- 4) $A_2 < 0, x > 1/2$.

4.3.6 Зависимость характеристической вязкости раствора некоторого полимера от молекулярной массы полимера выражается формулой: $(\eta) = 3,5 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$. Какова конформация макромолекул данного полимера?

- 1) вытянутый стержень;
- 2) возмущенный клубок;
- 3) невозмущенный клубок;
- 4) плотная глобула.

4.3.7 Для некоторых белков характеристическая вязкость раствора равна примерно 0,03 дл/г и в пределах ошибки эксперимента не зависит от молекулярной массы белка. Какова конформация макромолекул этих белков?

- 1) вытянутый стержень;
- 2) набухший клубок;
- 3) невозмущенный клубок;
- 4) плотная глобула.

4.3.8 Что можно сказать о качестве растворителя, если зависимость приведенной вязкости раствора полимера от концентрации описывается уравнением

$\eta_{пр} = (\eta) + 0,33 (\eta)^2 C$?

- 1) хороший растворитель;
- 2) 0-растворитель;
- 3) плохой растворитель;
- 4) однозначно ответить нельзя.

4.3.9 Какие значения может принимать параметр a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка?

- 1) $0,5 < a < 1,8$;
- 2) $0 < a < 2,0$;
- 3) $0 < a < 1$;
- 4) $0,5 < a < 1$.

4.3.10 Если молекулярная масса одного и того же полидисперсного полимера определяется вискозиметрически и в хорошем растворителе равна M_1 , а в плохом — M_2 , то?

- 1) $M_1 > M_2$;
- 2) $M < M_2$;
- 3) $M_1 = M_2$;
- 4) однозначно ответить нельзя.

4.3.11 Рассчитайте невозмущенные размеры цепи полимера с молекулярной массой $5 \cdot 10^5$, если характеристическая вязкость его в некотором растворителе $(\eta) = 56,8 \text{ см}^3/\text{г}$ и параметр a уравнения Марка— Куна —Хаувинка для этой системы равен $0,5$. Постоянную Флори принять равной $2,84 \cdot 10^{23}$ (в системе СГС):

- 1) 200-300 А;
- 2) 300-400 А;
- 3) 400-500 А;
- 4) 500-600 А.

4.3.12 Как изменяется характеристическая вязкость $[\eta]$ раствора полимера при повышении температуры раствора?

- 1) возрастает;
- 2) понижается;

- 3) изменение определяется температурной зависимостью A_2 ;
- 4) не изменяется.

4.3.13 Какие характеристики полимера или его раствора можно определить методом осмометрии?

- 1) M_n , A_2 и $(R^2)^{1/2}$;
- 2) A_2 , $(R^2)^{1/2}$;
- 3) M_n , A_2 ;
- 4) M_w , A_2 .

4.3.14 Если молекулярная масса полимера = 10^6 , параметр K уравнения Марка — Куна — Хаувинка = $8 \cdot 10^{-5}$, а $[\eta] = 0,8$ то:

- 1) полимер в 0-растворителе;
- 2) полимер в плохом растворителе;
- 3) макромолекулы имеют конформацию жесткой палочки;
- 4) макромолекулы имеют конформацию набухшего клубка.

4.3.15 Каково молекулярно-массовое распределение полимера, если значения молекулярных масс, определенные осмометрически, вискозиметрически и методом светорассеяния для него совпадают?

- 1) распределение Флори,
- 2) о ширине распределения однозначно судить нельзя;
- 3) полидисперсность высока;
- 4) монодисперсный образец.

4.4 Физико-химические свойства полиэлектролитов

4.4.1 Какова электростатическая составляющая энергии Гиббс поликислоты при степени ионизации $\alpha = 0,25$, если характеристическая константа ионизации $K_0 = 10^{-4}$, константа ионизации при $\alpha = 0,5$, $K = 10^{-4,5}$, температура 27°C . (рК поликислоты линейно зависит от α)?

- 1) 105 - 125 Дж/моль;
- 2) 125 – 167 Дж/моль;

3) 167 – 209 Дж/моль;

4) 209 -251 Дж/моль.

4.4.2 Сравните значения констант диссоциации полиакриловой пропионовой кислоты при степени ионизации равной 0,5:

1) $k_{\text{дис.ПАК}} = K_{\text{дис. Пр. к}}$;

2) $k_{\text{дис. ПАХ}} > K_{\text{дис.Пр, к}}$;

3) $k_{\text{дис.ПАК}} < K_{\text{дис.Пр. к}}$;

4) нельзя ответить однозначно, не зная ионной силы раствора.

4.4.3 Если водный раствор полиакрилата натрия (1), имеющий исходный $\text{pH}=7$, отделен полупроницаемой мембраной чистой воды (2) с $\text{pH} = 7$, то при равновесии?

1) $(\text{pH})_1 < 7, (\text{pH})_2$;

2) $(\text{pH})_1 > 7, (\text{pH})_2 < 7$;

3) $(\text{pH})_1 = (\text{pH})_2 = 7$;

4) нельзя ответить однозначно.

4.4.4 К какому из электродов будут двигаться в электрическом поле макромолекулы полиамфолита в изоионном растворе если pH ?

1) к катоду;

2) к аноду;

3) остаются неподвижными;

4) нельзя ответить однозначно.

4.4.5 Как изменяется рабочая обменная емкость сильнокислотного ионита при изменении pH от 2 до 11?

1) монотонно увеличивается;

2) монотонно уменьшается;

3) проходит через максимум;

4) постоянна.

4.4.6 Как изменяется pH водного раствора высокомолекулярной полиакриловой кислоты при введении в этот раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ) (концентрация поликислоты в растворе сохраняется постоянной)?

1) увеличивается;

- 2) уменьшается;
- 3) не изменяется;
- 4) нельзя ответить однозначно, не зная молекулярной массы ПЭГ.

4.4.7 В какой области рН может быть разрушен полиэлектролитный солевой комплекс полистиролсульфокислоты и поливиниламина?

- 1) только в кислой;
- 2) только в щелочной;
- 3) только в нейтральной;
- 4) и в кислой, и в щелочной.

4.4.8 Чему равен средний заряд z макромолекул полиамфолита в изоионном растворе, если рН этого раствора равен 5, концентрация полиамфолита 0,1процент, а его молекулярная масса 10^5 ?

- 1) $z = - 1$;
- 2) $z = - 0,5$;
- 3) $z = + 0,1$;
- 4) $z = + 1$.

4.4. 9 В каких условиях можно измерить молекулярную массу полиакриловой кислоты методом осмометрии?

- 1) ни при каких условиях;
- 2) в водном бессолевом растворе;
- 3) в водном растворе в избытке низкотемпературной соли;
- 4) в водно-диоксановом растворе.

4.4.10 Как изменяется кажущаяся константа диссоциации высокомолекулярной, полиакриловой кислоты с увеличением молекулярной массы полимера?

- 1) монотонно уменьшается;
- 2) монотонно увеличивается;
- 3) практически не изменяется;
- 4) проходит через максимум.

4.4. 11 При одинаковых степенях полимеризации размеры молекулярных клубков полиакриловой кислоты $(h^2)^{1/2}$ ПАК и поли-метакриловой кислоты $((h^2)^{1/2})$ ПМАК водных растворах удовлетворяют соотношению:

- 1) $(h^2)^{1/2}$ ПАК > $(h^2)^{1/2}$ ПМАК ;
- 2) $(h^2)^{1/2}$ ПАК < $(h^2)^{1/2}$ ПМАК ;
- 3) $(h^2)^{1/2}$ ПАК = $(h^2)^{1/2}$ ПМАК;
- 4) однозначно ответить нельзя.

4.4. 12 Параметр a уравнения Марка — Куна — Хаувинка для водного раствора поли-L-лизина, находящегося в конформации α -спирали, равен:

- 1) $a = 0,2 — 0,3$;
- 2) $a = 0,5$;
- 3) $a = 1,04$
- 4) $a = 1,8 - 2,0$.

4.4.13 Как изменяется приведенная вязкость полиакриловой кислоты в диоксане при разбавлении раствора?

- 1) монотонно уменьшается;
- 2) монотонно увеличивается;
- 3) не изменяется;
- 4) проходит через максимум.

4.4.14 Как изменяется удельная вязкость водного раствора полиметакриловой кислоты при увеличении рН от 3 до 10?

- 1) монотонно возрастает;
- 2) монотонно уменьшается;
- 3) проходит через максимум;
- 4) проходит через минимум.

4.4.15 Как изменяется вязкость разбавленного раствора полиам-фолита при изменении рН раствора и прохождении его через изоэлектрическую точку?

- 1) монотонно возрастает;
- 2) не изменяется;
- 3) проходит через минимум;

4) проходит через максимум.

4.5 Физико-механические свойства полимеров

4.5.1 Сравните T_c для ряда полимеров

а — полиметилметакрилата; б — полиизобутилена; в — целлюлозы:

- 1) $T_{c3} > T_{c1} > T_{c2}$;
- 2) $T_{c1} > T_{c2} > T_{c3}$;
- 3) $T_{c3} < T_{c1} < T_{c2}$;
- 4) $T_{c1} = T_{c2} = T_{c3}$.

4.5.2 Образцы сшитого полиметилметакрилата характеризуются; следующими значениями молекулярной массы отрезки цепи между сшивками: 6000; 15000; 30000; 60 000. Каково соотношение, между температурами стеклования для этих, образцов ПММА, если молекулярная масса механического сегмента равна 30 000?

- 1) $T_{c1} = T_{c2} = T_{c3} = T_{c4}$;
- 2) $T_{c1} < T_{c2} < T_{c3} < T_{c4}$;
- 3) $T_{c1} > T_{c2} > T_{c3} > T_{c4}$;
- 4) $T_{c1} < T_{c2} < T_{c3} = T_{c4}$.

4.5.3 Расплав аморфного полимера охлаждают ниже T_c различной скоростью $v_1 > v_2 > v_3$ и получают соответственно образцы I, II, III. Каковы плотности полученных стеклообразных полимеров?

- 1) $I > II > III$;
- 2) $I < II < III$;
- 3) $I = II = III$;
- 4) $I > II = III$.

4.5.4 Как изменяется температура стеклования полимера, определяемая методом объемной дилатометрии, с увеличением скорости нагревания?

- 1) увеличивается;
- 2) уменьшается;
- 3) не изменяется;

4) проходит через минимум.

4.5.5 Как изменяется температурный интервал T_T — T_c с увеличением молекулярной массы полимера?

- 1) увеличивается;
- 2) уменьшается;
- 3) не изменяется;
- 4) проходит через минимум.

4.5.6 При каких условиях в кристаллических полимерах реализуется высокоэластическое состояние?

- 1) $T_c < T_{пл} < T_T$;
- 2) $T_c < T_T < T_{пл}$;
- 3) $T_c < T_T = < T_{пл}$;
- 4) $T_{пл} < T_c < T_T$.

4.5.7 Каково соотношение температур стеклования у полиметилметакрилата (I), полиэтилметакрилата(II) и полибутилмет- акрилата(III)?

- 1) $T_I = T_{II} = T_{III}$;
- 2) $T_I < T_{II} < T_{III}$;
- 3) $T_I > T_{II} > T_{III}$;
- 4) $T_I > T_{III} > T_{II}$.

4.5.8 Натуральный каучук со временем может кристаллизоваться. Как при этом изменяется его модуль упругости?

- 1) увеличивается;
- 2) уменьшается;
- 3) не изменяется;
- 4) проходит через минимум.

4.5.9 Изотактический(I) и сшитый атактический полипропилен(II), имеющий $T_c =$ — 20 °С деформировали на 200 % при 20 °С. Затем образцы извлекали из зажимов и измеряли остаточную деформацию. Сравните значения остаточной деформации этих образцов:

- 1) I > II;

- 2) $I < II$;
- 3) $I = II \neq 0$;
- 4) $I = II = 0$.

4.5.10 Долговечность образца полистирола t при напряжении от $\sigma = 4 \text{ кг/мм}^2$ составляет 10 с, при $\sigma = 3 \text{ кг/мм}^2$ $t = 100$ с, при $\sigma = 1 \text{ кг/мм}^2$ $t = 10^4$ с. Какова долговечность образца при $\sigma = 2,5 \text{ кг/мм}^2$?

- 1) 315 с;
- 2) 1000 с;
- 3) 600 с;
- 4) 110с.

4.5.11 К каким изменениям значений температур стеклования (T_g), предела вынужденной эластичности (σ_v), относительного удлинения при разрыве (e_p) и разрушающего напряжения при растяжении (σ_n) приводит введение 20 % низкомолекулярного пластификатора в полиметилметакрилат?

- 1) уменьшению T_g , σ_v , σ_n увеличению e_p ;
- 2) уменьшению T_g , σ_v увеличению e_p , σ_n ;
- 3) уменьшению T_g , σ_n увеличению e_p , σ_v ;
- 4) уменьшению σ_v , σ_n увеличению T_g , e_p .

4.5.12 К каким изменениям предела вынужденной эластичности (σ_v) относительного удлинения при разрыве (e_p) и модуля упругости (E) приводит повышение температуры испытания полиметилметакрилата от комнатной до 80 °С?

- 1) уменьшению σ_v , увеличению e_p , E ;
- 2) уменьшению σ_v , E , увеличению e_p ;
- 3) увеличению σ_v , e_p , E ;
- 4) увеличению σ_v , уменьшению e_p , E .

4.6 Структура полимеров

4.6.1 Какой из кристаллических полимеров имеет наиболее высокое значение энтропии плавления в расчете на мономерное звено? :

- 1) полиэтилен ($T_{пл} = 137 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_M = 4012,8 \text{ Дж/моль}$);
- 2) полипропилен ($T_{пл} = 176 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_M = 10\,868 \text{ Дж/моль}$);
- 3) изотактический полистирол ($T_{пл} = 239 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_M = 8360 \text{ Дж/моль}$);
- 4) полиизопрен ($T_{пл} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_M = 4389 \text{ Дж/моль}$);

где $T_{пл}$ — температура плавления;

H_M — теплота плавления на г/моль мономерного звена.

4.6.2 Какой из полимеров имеет наиболее высокую температуру плавления?

- 1) полиэтилен ($\Delta H = 284,24 \text{ Дж/г}$, $\Delta S_M = 9,78 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$);
- 2) полипропилен ($\Delta H = 259,16 \text{ Дж/г}$, $\Delta S_M = 24,16 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$);
- 3) полиизопрен ($\Delta H = 63,95 \text{ Дж/г}$, $\Delta S_M = 14,46 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$);
- 4) полистирол ($\Delta H = 80,26 \text{ Дж/г}$, $\Delta S_M = 16,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$);

где ΔH — теплота плавления, отнесенная к 1 г полимера,

ΔS_M — энтропия плавления в расчете на 1 г/моль мономерного звена.

4.6.3 Полиэтилен был закристаллизован из расплава ($T_{пл} = 135^\circ\text{C}$) при различных температурах $T_1 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_3 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_4 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$. Как зависит температура плавления кристаллов полиэтилена, полученных при различных температурах кристаллизации?

- 1) $T_{пл1} = T_{пл2} = T_{пл} = T_{пл4}$;
- 2) $T_{пл1} > T_{пл2} > T_{пл3} > T_{пл4}$;
- 3) $T_{пл1} < T_{пл2} < T_{пл3} < T_{пл4}$;
- 4) $T_{пл1} < T_{пл2} < T_{пл3} = T_{пл4}$.

4.6.4 Монокристаллы полиэтилена, выращенные из разбавленного раствора в ксилоле, прогревали при температурах T_1 , T_2 , T_3 , которые ниже $T_{пл}$. Как изменится толщина кристалла при отжиге? $T_1 > T_2 > T_3$?

- 1) $L_1 > L_2 > L_3$;
- 2) $L_1 < L_2 < L_3$;
- 3) $L_1 = L_2 = L_3$;
- 4) $L_1 < L_2 = L_3$.

4.6.5 При какой температуре аморфизованный полиэтилентерефталат будет кристаллизоваться с наибольшей скоростью, если известно что температура его стеклования $80\text{ }^{\circ}\text{C}$?

- 1) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 4) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6.6 Может ли быть использован метод объемной дилатометрии для определения?

- 1) валовой скорости кристаллизации;
- 2) скорости зародышеобразования;
- 3) скорости роста кристаллов;
- 4) размера кристалла.

4.6.7 Может ли быть использован метод оптической световой микроскопии для определения?

- 1) степени кристалличности полимера;
- 2) конформации макромолекулы;
- 3) параметров кристаллической ячейки полимера;
- 4) типа сферолитов полимера.

Список использованных источников

- 1 Архипова, З.В. Полиэтилен низкого давления/ З.В. Архипова, В.А. Григорьев.- М.: Химия, 1980.-С. 240
- 2 Кулезнев, В.Я. Химия и физика полимеров/ В.Я. Кулезнев, В.А Шершнев.- М.: Высшая школа, 1988. - С. 312
- 3 Платэ, Н.А. Макромолекулярные реакции/ Н.А.Платэ, А.Д.Литманович, О.В. Ноа.- М.: Химия, 1977.- С. 256
- 4 Поляков, А.В. Полиэтилен высокого давления/ А.В. Поляков, В.И. Дунго.- М.: Химия, 1988. – С. 200
- 5 Шур, Л.М. Высокомолекулярные соединения/ Л.М. Шур.- 3-е изд: М.: Высшая школа, 1981. – С. 656