

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра «Органическая химия»

547(07)
К 835

О.И. Кропачева, О.К. Шарутина

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2013

УДК 547.7(075.8)
К 835

Одобрено
учебно-методической комиссией химического факультета

Рецензенты:

А. П. Пакурина, д.х.н., проф. каф. «Общая химия»
ФГБОУ ВПО «Дальневосточный
государственный аграрный университет»

Е. С. Климов, д.х.н., зав. кафедрой «Химия»
ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный
технический университет»

К 835 Кропачева, О. И.

Высокомолекулярные соединения: учебное пособие / О. И. Кропачева,
О. К. Шарутина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 87 с.

Пособие содержит методики проведения лабораторных работ по основным разделам курса, теоретическое введение в каждый раздел дисциплины, а также список вопросов к коллоквиуму, необходимый для более глубокой проработки изучаемого раздела.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 020100.62 «Химия».

Учебное пособие подготовлено в соответствии с ГОС 3 и способствует выработке следующих профессиональных компетенций: владеет основами теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии) (ПК-2); владеет навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4); владеет навыками работы на современной учебно-научной аппаратуре при проведении химических экспериментов (ПК-6).

УДК 547.7(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры в той или иной форме составляют основу всей живой материи и служат человеку не одно тысячелетие. В самостоятельную группу веществ полимеры были выделены только в начале XX века, благодаря обширным научным исследованиям, в результате которых появилась реальная возможность получать полимеры синтетическим путем. Интенсивное развитие химии высокомолекулярных соединений с 60-х годов XX века привело к появлению широкого спектра совершенно новых материалов – пластмасс, каучуков, клеев, органических покрытий, волокон и т. д., которые имеют свойства, отличные от свойств природных полимеров. Уникальные физико-химические свойства этих веществ определяются цепным строением макромолекул.

Широкий ассортимент применяемых полимерных материалов определяется разнообразием требований, предъявляемых к изготавливаемым из них изделиям. Как никакие другие материалы, полимеры могут быть легко приспособлены под цели потребителя: могут быть жесткими и гибкими, аморфными и кристаллическими, гидрофобными и гидрофильными и др., и поэтому широко востребованы в различных отраслях науки и техники.

Целью курса «Высокомолекулярные соединения» является формирование представлений об особенностях полимерного состояния вещества и о связи между строением макромолекул и свойствами полимерных материалов.

Лабораторные работы составляют единое целое с теоретическим курсом «Высокомолекулярные соединения» и являются важной частью учебной программы по подготовке квалифицированных специалистов в области химии. Их назначение – применение теоретических основ химии полимеров, представлений о механизмах реакций, стереоизомерии, реакционной способности в области синтеза, химической модификации высокомолекулярных соединений, а также изучение физико-химических свойств и структуры полимеров различных классов и формирование представлений об областях их применения. Особое место в овладении курсом отводится самостоятельной работе студентов. На самостоятельную подготовку выносятся отдельные вопросы в рамках изучаемых тем.

При подготовке к лабораторной работе студенту необходимо: изучить теоретический материал, используя лекции, учебники и учебные пособия из списка рекомендованной литературы; осуществить самоконтроль, ответив на контрольные вопросы; внимательно ознакомиться со списком материалов, оборудования и реактивов, которые будут использованы в ходе лабораторной работы; тщательно проанализировать порядок проведения эксперимента.

Во время проведения лабораторной работы студент должен быть предельно внимательным, помнить о соблюдении правил техники безопасности, выполнять все задания, указанные в описании к лабораторной работе.

После выполнения лабораторной работы студент должен представить отчет, который оформляется по следующей схеме: номер лабораторной работы, тема, цель, оборудование, реактивы и материалы, описание эксперимента, расчеты по

предложенным формулам (при необходимости), построение графиков изучаемых зависимостей, наблюдения и химические реакции, выводы.

Выводы могут быть сделаны по результатам каждого опыта или в конце всей лабораторной работы. Выводы не являются констатацией факта, т. е. перечислением того, что делалось в данной работе, а должны отражать результаты конкретного исследования.

По окончании изучения курса студент должен:

- знать классификацию полимеров, важнейшие отличительные свойства полимерных веществ, основные способы их получения, особенности протекания реакций полимеризации и поликонденсации, особенности химического поведения макромолекул, результаты воздействия физических и химических факторов на полимерные цепи, принципы стабилизации полимеров и механизм действия стабилизаторов, а также экологические проблемы, связанные с производством и утилизацией полимеров;
- уметь классифицировать полимеры по различным признакам, писать формулы полимерных молекул, выделяя структурный фрагмент, осуществлять синтез полимеров в лабораторных условиях, объяснять явления и процессы, происходящие с участием полимерных соединений, которые наблюдаются в природе, в промышленности, в быту;
- применять теоретические знания для правильной эксплуатации изделий из полимеров.

I. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых звеньев (мономеров). Такие молекулы называют также **макромолекулами**.

Полимеры, молекулы которых построены из звеньев одного типа, называют **гомополимерами** (или просто **полимерами**); состоящие из звеньев разного типа, – совместными или **сополимерами**.

Макромолекулы с одинаковыми звеньями принято изображать следующим образом: $(-M-)_n$ или $\dots-M-\dots$, где n – число мономерных звеньев или **степень полимеризации**. Тогда молекулярная масса полимера $M = n \cdot m$, где m – молекулярная масса мономерного звена.

В зависимости от молекулярной массы (и соответственно степени полимеризации) условно различают олигомеры ($500 < M < 5000$) и полимеры ($M > 5000$), относя к последним вещества, существенно отличающиеся по свойствам от низкомолекулярных веществ (отсутствие газообразного агрегатного состояния, способность к эластическим деформациям, набуханию и т. п.).

Полимеры принято классифицировать по следующим признакам:

1) по форме макромолекул

– **линейные полимеры**. Имеют вид открытых цепей, например, полиакрилонитрил $[-CH_2-CH(CN)-]_n$, поликапролактам $[-NH(CH_2)_5CO-]_n$.

– **разветвленные полимеры**. Являются промежуточным звеном при получении пространственных (сшитых) полимеров, а также могут получаться при синтезе некоторых линейных полимеров в результате передачи цепи на макромолекулу. Ответвления могут быть как короткими, например, в полиэтилене, полученном полимеризацией этилена при высоком давлении, так и длинными, соизмеримыми с длиной главной цепи, например, в природных полисахаридах, таких как амилопектин, декстрины.

– **сшитые (пространственные) полимеры**. Макромолекулы этих полимеров представляют собой трехмерную сетку. Примером может эбонит.

2) по происхождению

– **природные полимеры** (шерсть, хлопок, натуральный каучук, лен и др.)

– **искусственные полимеры**, получаемые химической переработкой природного сырья (животного, растительного) с выделением и модификацией соответствующего полимера (целлюлоза и ее эфиры, белки и т.п.).

– **синтетические полимеры**, синтезируемые из различных низкомолекулярных соединений (мономеров).

3) по химическому строению основной цепи

– **гомоцепные полимеры**. Их главные цепи построены из одинаковых атомов, например, карбоцепные полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода.

– **гетероцепные полимеры**. Главные цепи этих полимеров содержат атомы различных элементов.

4) по конфигурации цепи

– *регулярные* (присоединение звеньев «голова-голова» или «голова-хвост», стереорегулярные).

– *нерегулярные* (произвольное присоединение звеньев или произвольные конфигурации центров стереоизомерии).

В соответствии со способностью испытывать обратимые деформации полимеры делят на *пластмассы (пластики)* и *эластомеры (каучуки)*. Первые способны к незначительным упругим деформациям (полиолефины, полистирол, поливинилхлорид, полиамиды, фенопласты и т. п.), вторые – способны испытывать значительные обратимые деформации (полимеры на основе диенов, полисилоксаны и др.).

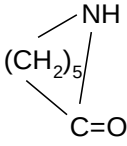
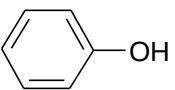
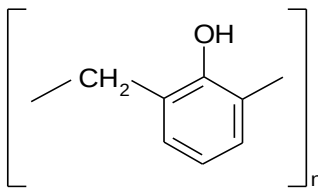
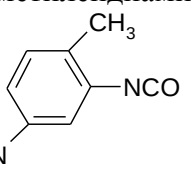
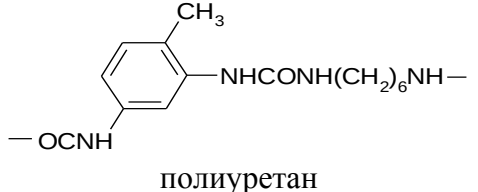
В соответствии со способом переработки в изделия или полуфабрикаты полимеры делят на *термопласты* и *реактопласты*. Первые способны перерабатываться в виде расплава, причем переходы «расплав – твердое тело» могут осуществляться неоднократно, например, полиолефины, полистирол и т. п. К *реактопластам* относятся полимеры, изделия из которых формуются при нагревании так называемого «преполимера» (олигомера) с реакционно-способными группами (или в присутствии сшивающего агента). Данный процесс является необратимым в отличие от превращений *термопластов*.

Названия полимеров образуются из приставки «поли-» и названия мономерного звена макромолекулы (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Примеры синтетических полимеров

Структура и название мономера	Структура и название полимера	Способ получения
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этен (этилен)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ полиэтилен	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$ пропен (пропилен)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ полипропилен	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 2-метилпропен-2 (изобутилен)	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ полиизобутилен	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3 (дивинил)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ полибутадиен-1,4	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ полиизопрен	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ винилбензол (стирол)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ полистирол	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ винилхлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ поливинилхлорид	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ винилиденхлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$ поливинилиденхлорид	Полимеризация
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ тетрафторэтилен	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ политетрафторэтилен (фторопласт)	Полимеризация

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$ винилацетат	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$ поливинилацетат	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOH})$ акриловая кислота	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ полиакриловая кислота	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})$ метакриловая кислота	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-]_n$ полиметакриловая кислота	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CONH}_2)$ акриламид	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ полиакриламид	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ метилметакрилат	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$ полиметилметакрилат	Полимеризация
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ акрилонитрил	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$ полиакрилонитрил	Полимеризация
CH_2O формальдегид	$[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ полиформальдегид	Полимеризация
 капролактam	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$ поликапролактam, капрон, нейлон 6	Полимеризация
—	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ поливиниловый спирт	Реакции в цепях полимеров
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ аминокaproновая кислота	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$ поликапролактam, капрон, нейлон 6	Поликонденсация
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ гексаметилендиамин $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ адипиновая кислота	$\text{H}[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n\text{OH}$ полигексаметиленадипамид, нейлон 6,6	Поликонденсация
$\text{HOOC}_6\text{H}_5\text{COOH}$ терефталевая кислота $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ этиленгликоль	$\text{H}[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5\text{CO}-]_n\text{OH}$ полиэтилентерефталат, лавсан	Поликонденсация
CH_2O формальдегид  фенол	 фенолоформальдегидная смола	Поликонденсация
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ гексаметилендиамин  2,4-толуилendiизоцианат	 полиуретан	Полиприсоединение

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются полимолекулярными (полидисперсными), т. е. состоят из молекул с одинаковым химическим составом, но с различной молекулярной массой. Поэтому понятие «молекулярная масса» для полимеров теряет свой первоначальный смысл, его заменяют понятием *средняя молекулярная масса*, которая является не константой, а среднестатистической величиной.

В зависимости от типа усреднения различают среднечисловую $\overline{M}_n$, среднемассовую $\overline{M}_w$, средневязкостную $\overline{M}_\eta$, среднеседиментационную $\overline{M}_z$ и другие виды молекулярных масс полимеров.

Среднечисловая молекулярная масса $\overline{M}_n$ определяется как отношение суммарной массы макромолекул к их общему числу, а также через мольную (n_i) и массовую (ω_i) долю молекул с молекулярной массой M_i :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i M_i = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}. \quad (1.1)$$

Вклад каждой фракции макромолекул в $\overline{M}_n$ пропорционален числу макромолекул в этой фракции.

Определяют среднечисловую молекулярную массу с помощью методов, в основе которых лежат коллигативные (зависящие от числа частиц) свойства растворов. Это химический (метод концевых групп) и термодинамические (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия и др.) методы.

Среднемассовая молекулярная масса $\overline{M}_w$ равна отношению суммы произведений массы фракции полимера на молекулярную массу фракции к общей массе полимера:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum \omega_i M_i. \quad (1.2)$$

Вклад каждой группы молекул, обладающих определенной молекулярной массой, пропорционален массе молекул этой группы. Экспериментально измеряют среднемассовую молекулярную массу методом светорассеяния.

Для характеристики молекулярных масс полимеров используется также средневязкостная молекулярная масса:

$$\overline{M}_\eta = \sqrt[\alpha]{\frac{\sum N_i M_i^\alpha}{\sum N_i M_i}} = \sqrt[\alpha]{\sum \omega_i M_i^\alpha}, \quad (1.3)$$

где α – эмпирическая постоянная для данной системы полимер – растворитель (обычно $0,5 < \alpha < 1,0$).

Значение средневязкостной молекулярной массы полимера является промежуточным между $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_\omega$. Для большинства линейных полимеров значение $\overline{M}_n$ близко к $\overline{M}_\omega$.

Для однородных по молекулярной массе полимеров $\overline{M}_n = \overline{M}_\omega = \overline{M}_\eta$, а для полидисперсных образцов $\overline{M}_n > \overline{M}_\omega > \overline{M}_\eta$. Отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой может служить мерой полидисперсности образца (U):

$$U = \frac{\overline{M}_\omega}{\overline{M}_n} - 1. \quad (1.4)$$

Для мономолекулярных полимеров $\overline{M}_\omega / \overline{M}_n = 1$, $U = 0$.

Для реальных полимеров $\overline{M}_\omega / \overline{M}_n > 1$, $U > 0$.

Однако средневязкостные молекулярные массы одного и того же полимера, измеренные в двух разных растворителях, для которых константы α в уравнении Марка – Хаувинка – Куна ($[\eta] = K \cdot M^\alpha$) различны (например, в хорошем и плохом растворителях), неодинаковы:

$$\overline{M}_{\eta_1} = \sqrt[\alpha_1]{\omega_i M_i^{\alpha_1}}, \quad \overline{M}_{\eta_2} = \sqrt[\alpha_2]{\omega_i M_i^{\alpha_2}}. \quad (1.5)$$

Таким образом, отношение $\overline{M}_{\eta_1} / \overline{M}_{\eta_2}$ также может служить мерой полидисперс-

ности, как и отношение $\overline{M}_\omega / \overline{M}_n$. Чем больше разность между α_1 и α_2 , тем чувст-

вительнее эта характеристика.

Более полную характеристику полимеров представляет собой функция распределения по молекулярным массам или *молекулярно-массовое распределение* (ММР). Кривые ММР, соответствующие этим функциям, отражают зависимость числовой или массовой доли макромолекул от их молекулярной массы (рис. 1.1).

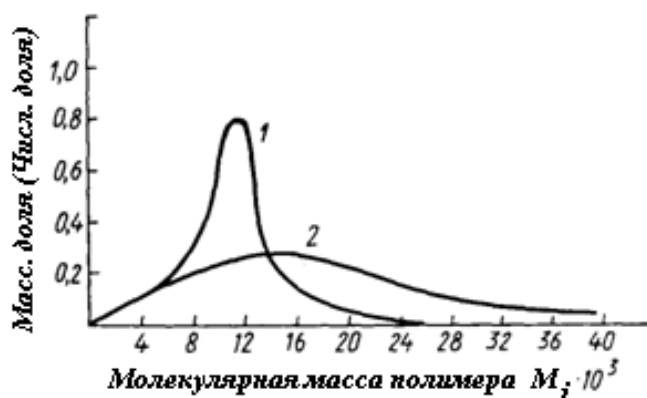


Рис. 1.1. Дифференциальные кривые для полимеров с различным ММР:
 1 – узкое ММР (преобладают фракции с молекулярными массами от $8 \cdot 10^3$ до $14 \cdot 10^3$); 2 – широкое ММР (много фракций с разными молекулярными массами от $4 \cdot 10^3$ до $32 \cdot 10^3$)

Кривая 1 на рис. 1.1 соответствует так называемому узкому ММР, когда основная масса полимера содержит фракции с молекулярной массой около 8000, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно меньше. Кривая 2 соответствует широкому молекулярно-массовому распределению, когда содержание фракций с близкими значениями молекулярных масс велико, а содержание преобладающей фракции (молекулярная масса около 15000) лишь незначительно больше в сравнении с другими фракциями (например, молекулярной массы 12000 или 20000).

Кривые ММР могут иметь один максимум, соответствующее распределение называется *унимодальным*, два или более максимумов, что отвечает *полимодальному* распределению, могут не иметь максимумов. Площади фигур, ограниченные кривыми дифференциального распределения и отрезком оси абсцисс, равны 1 или 100%, геометрические центры тяжести этих фигур (точки *A*, *B*) соответствуют $\overline{M}_n$ или $\overline{M}_w$ (рис. 1.2).

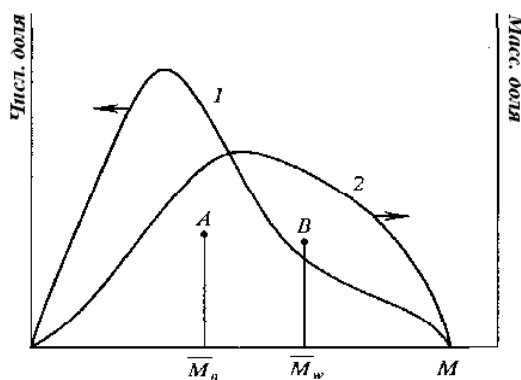


Рис. 1.2. Кривые дифференциального молекулярно-числового (1) и молекулярно-массового (2) распределения одного и того же образца полимера

Молекулярно-массовое распределение и полидисперсность полимера можно оценить методами фракционирования – разделения полимера на фракции (порции) с относительно однородным молекулярным составом. Фракционирование бывает препаративным (дробное растворение, осаждение) и аналитическим (турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография, ультрацентрифугирование и др.). Так, простой и быстрый метод турбидиметрического титрования основан на непрерывном осаждении макромолекул из очень разбавленного раствора при постепенном добавлении нерастворителя (осадителя). Вначале выпадают молекулы с наибольшей молекулярной массой, мутность при этом возрастает, т. е. наблюдается увеличение оптической плотности раствора. При добавлении большего количества нерастворителя осаждаются молекулы меньшей молекулярной массы.

С помощью калибровки по фракциям с известным молекулярной массой можно найти соотношение между количеством нерастворителя и молекулярной массой.

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и термостойкость. Начало пластического течения таких полимеров смещается в область более высоких температур. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций менее прочны и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными свойствами.

Лабораторная работа № 1.1

Оценка полидисперсности макромолекул полимера вискозиметрическим методом

Цель работы: определение средневязкостных молекулярных масс полимера в «хорошем» и «плохом» растворителях и оценка степени полидисперсности полимера.

Реактивы: растворы полимера с концентрацией 1 г/100 мл в «хорошем» и «плохом» растворителях (полистирол в толуоле и смеси толуол – этанол (3:1), поливинилпирролидон в воде и смеси вода-ацетон (2:1)), толуол, этанол, ацетон.

Оборудование: капиллярный вискозиметр, термостат, секундомер, пипетки на 10 мл, конические колбы.

Методика работы: Измерения выполняют при определенной температуре с помощью капиллярного вискозиметра. Сначала измеряют время истечения чистого растворителя (t_0), затем раствора полимера (t). Время истечения измеряют не менее трех раз, причем результаты параллельных измерений не должны отличаться более чем на 0,4 с. Затем выливают растворитель из вискозиметра, помещают в него 10 мл исходного раствора полимера и измеряют его время истечения. Последующие измерения вязкости проводят с разбавленными растворами, добавляя по

5 мл чистого растворителя. Всего выполняют не менее трех разбавлений и измерений t разбавленных растворов.

В качестве «хорошего» растворителя для полистирола используют толуол, «плохим» растворителем является смесь толуола с этанолом (3:1). Для приготовления исходного раствора полистирола в плохом растворителе к 10 мл раствора полистирола в толуоле ($C = 1$ г/100 мл) добавляют 3,3 мл этанола. Этанол добавляют небольшими порциями при перемешивании раствора, следя за тем, чтобы раствор оставался прозрачным. В результате получают 13,3 мл раствора полистирола с концентрацией 0,75 г/100 мл. Определение вязкости проводят как для хорошего растворителя. Для разбавления используют смесь толуола и этанола, которую готовят смешением 30 мл толуола и 10 мл этанола.

Полученные данные заносят в таблицу:

Объем раствора, мл	Концентрация раствора, г/100 мл	Время истечения раствора t , с	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$

На основании полученных данных строят зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полимера в «хорошем» и «плохом» растворителях. Экстраполяцией полученных прямых к нулевой концентрации находят значения характеристических вязкостей $[\eta]$. Рассчитывают средневязкостную молекулярную массу по уравнению $[\eta] = K \cdot M^a$ в хорошем ($\overline{M}_{\eta_1}$) и плохом ($\overline{M}_{\eta_2}$) растворителях. Для расчета используют табличные значения констант K и a (табл.

1.2). Рассчитывают соотношение $\frac{\overline{M}_{\eta_1}}{\overline{M}_{\eta_2}}$.

Таблица 1.2

Константы для расчета средневязкостной молекулярной массы

Система полимер – растворитель	$K \cdot 10^4$	a	$T, ^\circ\text{C}$
Полистирол – толуол	1,18	0,72	25
Полистирол – толуол + этанол (3:1)	10,80	0,50	25
Поливинилпирролидон – вода	1,4	0,7	25
Поливинилпирролидон – вода + ацетон (2:1)	7,4	0,5	25

Лабораторная работа № 1.2

Оценка полидисперсности макромолекул методом турбидиметрического титрования

Цель работы: получение интегральной и дифференциальной кривых турбидиметрического титрования раствора полимера.

Реактивы: полиметилметакрилат, синтезированный различными способами (в массе, в различных растворителях), раствор полиметилметакрилата в ацетоне с концентрацией 8–10 мг/100 мл, ацетон, дистиллированная вода.

Оборудование: фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы $l = 30$ мм, бюретка 10 мл, магнитная мешалка, стаканы емкостью 50 мл, аналитические весы.

Методика работы: Турбидиметрическое титрование раствора полиметилметакрилата в ацетоне осадителем (водой) проводят с помощью фотоэлектроколориметра при комнатной температуре. Сначала измеряют оптическую плотность исходного раствора относительно чистого растворителя при длине волны 540 нм (D_0). Затем 15 мл рабочего раствора (V_0) переливают в стакан и медленно при перемешивании добавляют по 0,1 мл осадителя, измеряя после каждой добавленной порции осадителя оптическую плотность раствора (D). Измерения производят до постоянных значений D .

Полученные данные заносят в таблицу:

Объем осадителя V , мл	Объемная доля осадителя, $\varphi = \frac{V}{V_0 + V}$	$1-\varphi$	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1-\varphi}$

Здесь D_1 – оптическая плотность, обусловленная выделившимся полимером; D_2 – оптическая плотность с поправкой на разбавление раствора.

Обработка результатов

Интегральную кривую турбидиметрического титрования строят в координатах $D_2 = f(\varphi)$. Графическим дифференцированием этой кривой по φ получают дифференциальную кривую титрования. Для этого на оси абсцисс выбирают на равном расстоянии друг от друга точки, из которых восстанавливают перпендикуляр до пересечения с кривой, и из точек пересечения проводят прямые, параллельные оси абсцисс до пересечения со следующей ординатой. Рассчитывают отношение приращений $\Delta D_2 / \Delta \varphi$ для каждой выбранной точки. Дифференциальную кривую в координатах $\Delta D_2 / \Delta \varphi - \varphi$ строят на одном графике с интегральной кривой.

Объясняют ход полученных кривых турбидиметрического титрования. Делают вывод о степени полидисперсности макромолекул изученного полимера.

Вопросы коллоквиума

1. Степень полидисперсности и методы ее определения.
2. Влияние качества растворителя на вязкость раствора полимера и измеряемую молекулярную массу.
3. Методы определения молекулярных масс полимеров.
4. Методы фракционирования полимеров.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Синтетические полимеры получают в результате реакций многократного соединения мономерных структурных единиц в одну большую макромолекулу. Реакции получения синтетических полимеров по своему механизму подразделяются на цепные и ступенчатые (рис. 2.1).

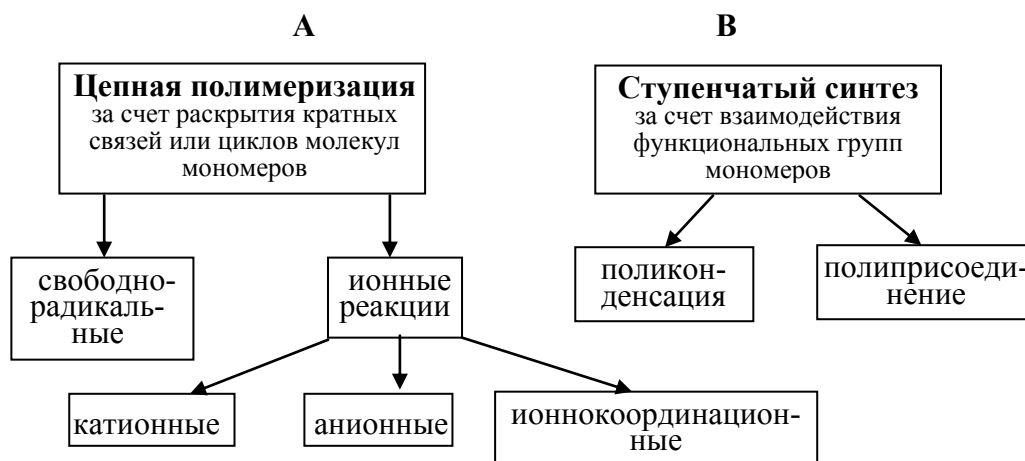


Рис. 2.1. Классификация реакций получения синтетических полимеров

Реакция, в которой образование макромолекулы происходит с участием мономеров одного типа, называется *гомополимеризацией* (или *гомополиконденсацией*); в случае взаимодействия молекул разных мономеров (двух и более) – *сополимеризацией* (или *сополиконденсацией*).

Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру с последующей его регенерацией на конце цепи. При этом элементный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков, т. е. в результате реакций цепной полимеризации не происходит выделения каких-либо побочных низкомолекулярных продуктов.

Поликонденсация – реакции соединения друг с другом большого числа мономерных или олигомерных молекул путем взаимодействия их функциональных групп с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур. Каждый акт взаимодействия этих функциональных групп сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (*поликонденсация*) или в них происходит перестройка атомов и групп атомов в одну устойчивую молекулярную структуру без выделения такого продукта реакции (*полиприсоединение*).

Возможно также получение новых полимеров методом *полимераналогичных превращений*, т. е. изменением химического состава макромолекулы под действием низкомолекулярного реагента без изменения ее степени полимеризации.

2.1. Радикальная полимеризация

Реакция полимеризации – цепной процесс, состоящий из трех основных стадий: образования активного центра (инициирование), роста и обрыва цепи. В зависимости от природы активного центра различают *радикальную полимеризацию*, при которой активным центром является свободный радикал и рост цепи протекает гомолитически, и *ионную полимеризацию*, при которой активные центры – ионы или поляризованные молекулы, рост цепи протекает по гетеролитическому механизму.

Свободные радикалы, начинающие цепь в случае радикальной полимеризации, могут генерироваться под действием тепла, света, ионизирующих излучений, окислительно-восстановительных систем, а также в результате гомолитического распада инициаторов.

В последнем случае в реакционную смесь вводятся так называемые *инициаторы* – вещества, способные легко распадаться на свободные радикалы в условиях реакции. Распад молекул таких веществ на два свободных радикала происходит в результате достаточно интенсивного теплового движения, но энергетические затраты при этом гораздо меньше, чем при образовании свободных радикалов путем непосредственной активации молекулы мономера. В качестве инициаторов используют пероксиды, гидропероксиды, перкислоты (или аналогичные серосодержащие соединения), диазосоединения и т. д. Характеристики некоторых распространенных инициаторов приведены в табл. 2.1.

Например, пероксид бензоила распадается по связи O–O следующим образом:



Применяется также окислительно-восстановительное инициирование. В этом случае в систему вместе с инициатором вводят восстановитель – промотор. Окислительно-восстановительное инициирование отличается слабой зависимостью от температуры реакции.

Таким образом, под воздействием физических или химических факторов в системе появляются свободные радикалы, имеющие, неспаренные электроны и обладающие вследствие этого высокой химической активностью. При взаимодействии свободного радикала с мономером образуется продукт реакции присоединения, имеющий на конце неспаренный электрон:

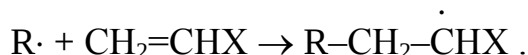
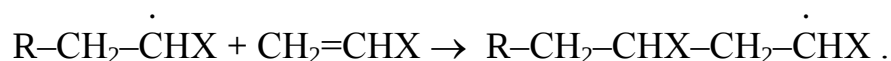


Таблица 2.1

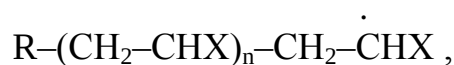
Физико-химические показатели некоторых инициаторов

Инициатор	Формула	Температура распада, °C	$k_T \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$E_T, \text{кДж/моль}$
Пероксид бензоила	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{O})\text{CO}-\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	80 – 95	9,75 (85 °C)	122,4
Пероксид ацетила	$\text{CH}_3(\text{O})\text{CO}-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$	70 – 90	8,7 (80 °C)	136,2
Пероксид изопропил-бензола (кумола)	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	120 – 140	4,7 (120°C)	152,7
Гидропероксид кумола (гипериз)	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{OH}$	120 – 140	0,15 (120 °C)	125,7
Дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК)	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OC}(\text{O})\text{O}-\text{O}(\text{O})\text{COC}_6\text{H}_{11}$	65 – 70	124,5 (70 °C)	123,9
Динитрил азо-бис-изо-масляной кислоты (ДАК)	$\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{N}$	50 – 70	1,07 (60 °C)	130,2

После иницирования следует стадия *роста цепи*. Это процесс последовательного присоединения молекул мономера к активному центру с переносом неспаренного электрона на конец растущей цепи:



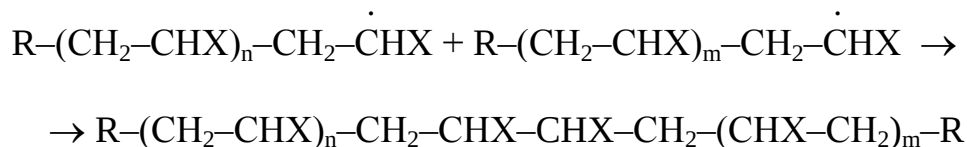
Структуру растущей цепи можно представить в виде макрорадикала:



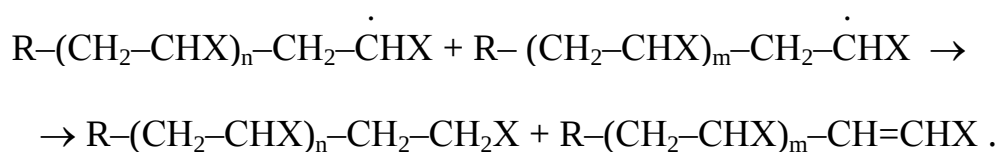
где n – число присоединившихся мономерных звеньев.

Так как при разложении инициатора одновременно образуется большое количество свободных радикалов, каждый из которых инициирует и продолжает рост цепей, в реакционной системе всегда существует определенное количество растущих цепей различной длины.

Соударения свободных радикалов приводят к возникновению ковалентной связи с образованием неактивной молекулы (*обрыв цепи*). Взаимодействие двух макрорадикалов может осуществляться двумя путями:



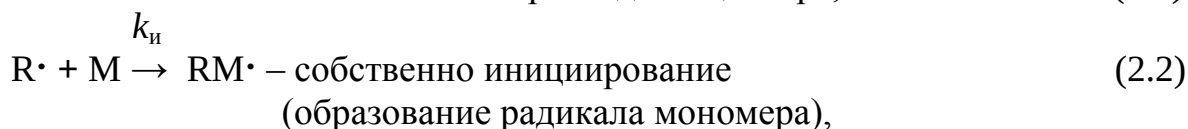
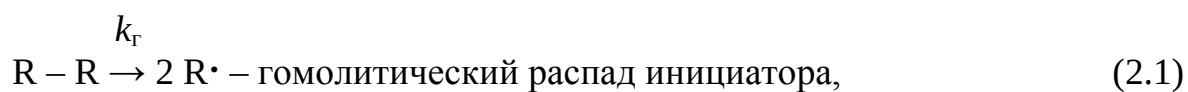
или



В первом случае две растущие цепи соединяются за счет спаривания электронов активных центров и образования химической связи посредством обобществления электронной пары, т. е. обрыв цепи осуществляется путем *рекомбинации*. Во втором случае атом водорода отрывается с конца одной из растущих цепей, присоединяется к концу другой цепи и образует стабильную связь с неспаренным электроном активного центра. Цепь, отдавшая атом водорода, стабилизируется за счет образования концевой двойной связи. Такой путь называется *диспропорционированием*.

Основные стадии радикальной полимеризации можно представить следующими схемами:

1. Химическое инициирование:



где k_r – константа скорости гомолитического распада инициатора; $k_{\text{и}}$ – константа скорости реакции инициирования.

Реакция (2.2) протекает со значительно большей скоростью, чем реакция (2.1), поэтому скорость инициирования отождествляют со скоростью распада инициатора. Тогда скорость инициирования равна:

$$W_{\text{и}} = 2 f k_r [I], \quad (2.3)$$

где f – эффективность инициирования, т.е. доля первичных радикалов, участвующих в собственно инициировании; $[I]$ – концентрация инициатора.

Обычно $0,3 < f < 0,8$, т. е. меньше 1. Эффективность инициирования снижается за счет побочных реакций, например, в результате передачи цепи на инициатор, взаимодействия радикалов друг с другом, эффекта «клетки», сущность которого заключается в том, что из-за затрудненной диффузии образовавшиеся радикалы не могут разойтись и вновь взаимодействуют (рекомбинируют) друг с другом.

В случае применения окислительно-восстановительных систем скорость инициирования рассчитывается по формуле:

$$W_{II} = k_{ii} [Ox] \cdot [Red]. \quad (2.4)$$

При фотохимическом инициировании скорость равна:

$$W_{II} = 2\Phi I_0 (1 - e^{-\varepsilon[M]b}), \quad (2.5)$$

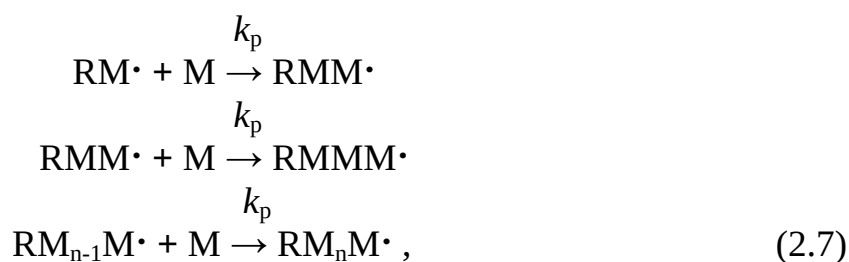
где Φ – квантовый выход инициирования; I_0 – интенсивность падающего света; ε – коэффициент экстинкции, л/(моль·см); b – толщина поглощающего слоя, см.

При радиационно-химическом инициировании расчет скорости ведут по формуле:

$$W_{II} = G_{ii} \cdot I_0 \quad (2.6)$$

где G_{ii} – эффективность радиационно-химического инициирования; I_0 – интенсивность поглощенного излучения.

2. Рост цепи происходит в результате последовательного присоединения мономера к вторичным радикалам:



где k_p – константа скорости роста.

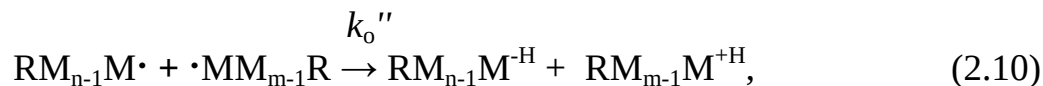
Эта стадия отличается малой энергией активации и скорость реакции роста очень велика. Основной расход мономера происходит на этой стадии, поэтому общая скорость полимеризации равна скорости роста цепи:

$$W = W_P = k_p [M][M\cdot] \quad (2.8)$$

3. Обрыв цепи происходит при рекомбинации двух растущих радикалов:



или их диспропорционировании:



где $k_o = k_o' + k_o''$ – константа скорости обрыва.

При бимолекулярном обрыве

$$W_o = k_o [M\cdot]^2. \quad (2.11)$$

В условиях квазистационарного состояния $W_H = W_o$. Тогда $2fk_r[I] = k_o [M\cdot]^2$. Откуда получаем

$$[M\cdot] = \frac{(2fk_r)^{0,5} [I]^{0,5}}{k_o^{0,5}}.$$

$$W = k_p[M][M\cdot] = \frac{k_p(2fk_r)^{0,5}}{k_o^{0,5}} [I]^{0,5} [M] = K[I]^{0,5} [M]. \quad (2.12)$$

Средняя длина кинетической цепи (или число мономерных звеньев, приходящихся на один реакционный центр) равна

$$\bar{\nu} = \frac{W_p}{W_o} = \frac{k_p[M]}{k_o^{0,5} (2fk_r)^{0,5} [I]^{0,5}} = \frac{K[M]}{[I]^{0,5}} \quad (2.13)$$

Среднее время роста кинетической цепи (время жизни радикала) равно

$$\tau = \frac{[M\cdot]}{W_o} = \frac{1}{k_o [M\cdot]}. \quad (2.14)$$

В процессе полимеризации наряду с реакциями инициирования, роста цепей и их обрыва могут протекать реакции передачи цепи, т. е. отрыв растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы – передатчика цепи (мономер, растворитель, полимер, инициатор и т. д.). Рост материальной цепи при этом может прекращаться, а кинетическая цепь продолжает развиваться.

В отсутствие реакции передачи цепи длина материальной цепи, т. е. число повторяющихся звеньев в макромолекуле, равна длине кинетической цепи $\bar{\nu} = \bar{x}$ (обрыв диспропорционированием) или вдвое больше ее $\bar{\nu} = 2\bar{x}$ (обрыв рекомбинацией). При передаче цепи длина кинетической цепи обычно больше длины материальной цепи.

Средняя степень полимеризации

$$\bar{x} = \frac{W_p}{W_o + \sum W_{\text{ПЕР}}}, \quad (2.15)$$

где $\sum W_{\text{ПЕР}}$ – сумма скоростей передачи цепи на мономер, растворитель, инициатор, полимер и т. д.

$$\frac{1}{\bar{x}} = \frac{1}{x_0} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_Y \frac{[Y]}{[M]}, \quad (2.16)$$

где $\bar{x}_0$ – средняя степень полимеризации в отсутствие реакций передачи цепи;
 $C_M = k_{\text{ПЕР.M}}/k_p$; $C_S = k_{\text{ПЕР.S}}/k_p$; $C_I = k_{\text{ПЕР.I}}/k_p$; $C_Y = k_{\text{ПЕР.Y}}/k_p$; (2.17)

$[M]$, $[S]$, $[I]$, $[Y]$ – концентрации соответственно мономера, растворителя, инициатора, любого другого агента передачи цепи.

Преобразование уравнения (2.12) с учетом уравнения Аррениуса дает температурную зависимость скорости радикальной полимеризации в виде

$$W_p = A_p \left(\frac{A_r}{A_o} \right)^{0,5} (2f[I])^{0,5} [M] \exp \left[-\frac{E_p + 0,5(E_r - E_o)}{RT} \right], \quad (2.18)$$

где E_p , E_r , E_o – энергии активации реакций роста, инициирования и обрыва цепи; A_p , A_r , A_o – соответствующие предэкспоненциальные множители.

Для большинства мономеров суммарная энергия активации имеет значение порядка 85 кДж/моль, что соответствует повышению скорости реакции в 2–3 раза при увеличении температуры на 10 °С.

Лабораторная работа 2.1.

Изучение кинетики полимеризации стирола в массе

Цель работы: определение скорости полимеризации стирола и порядка реакции по инициатору.

Реактивы: стирол перегнаный, инициатор (ДАК, ЦПК, пероксид бензоила – по указанию преподавателя), гексан.

Оборудование: пробирки с пробками, пипетка 5 мл, термостат, весы аналитические, рефрактометр, секундомер.

Методика работы: В три пробирки помещают по 5 мл раствора инициатора в стироле с концентрацией соответственно 0,2, 0,5 и 1 % от массы мономера. Про-

бирки погружают в термостат, нагретый до температуры 70 °С. Через 10 мин после начала термостатирования пробирки охлаждают, погружая в стакан с водой. Далее из каждой пробирки отбирают несколько капель раствора для определения показателя преломления. Пользуясь табл. 2.2, определяют глубину превращения стирола в данный момент времени.

Таблица 2.2

Зависимость показателя преломления (n_D) от степени превращения стирола

Степень превращения стирола, %	n_D	Степень превращения стирола, %	n_D
0	1,5420	20	1,5515
2	1,5429	22	1,5520
4	1,5441	24	1,5525
6	1,5451	26	1,5531
8	1,5461	28	1,5537
10	1,5468	30	1,5543
12	1,5482	32	1,5552
14	1,5492	34	1,5563
16	1,5500	36	1,5574
18	1,5508	38	1,5581

Для каждой концентрации инициатора отбирают не менее пяти проб. Время, через которое определяют выход полимера, выбирают таким образом, чтобы степень превращения в последней пробе не превышала 15–20 %.

После достижения в каждой пробирке заданной степени конверсии полимер высаживают в гексан и сушат под тягой.

Полученные результаты заносят в таблицу, подобную табл. 2.2.

По результатам эксперимента для каждой концентрации инициатора строят график зависимости выхода полимера (χ , %) от времени полимеризации (мин). Затем по конверсии мономера за определенный отрезок времени рассчитывают скорость полимеризации W , моль/(л·с), по формуле

$$W = \frac{\chi \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot t \cdot 60 \cdot 100}, \quad (2.19)$$

где χ – выход полимера за время t , %; ρ – плотность мономера, г/см³; M – молярная масса мономера, г/моль; t – время полимеризации, мин.

Концентрацию инициатора, моль/л находят по формуле

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M}, \quad (2.20)$$

где g – навеска инициатора, г; M – молярная масса инициатора, моль/л; V – объем загрузки (5 мл).

По полученным данным строят график зависимости $\lg V$ от $\lg[I]$, вычисляют тангенс угла наклона полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Лабораторная работа 2.2

Определение суммарной энергии активации полимеризации метилметакрилата

Цель работы: определение влияния температуры на скорость полимеризации, определение суммарной энергии активации полимеризации.

Реактивы: метилметакрилат перегнанный, инициатор (ЦПК, ДАК и т. п.), гексан.

Оборудование: пробирки с пробками, термостаты, фарфоровые чашки.

Методика работы: В шесть пробирок с пробками помещают по 3 мл 0,2 %-ного раствора инициатора в мономере. Пробирки (по две) погружают в термостаты, нагретые до температур 60, 70 и 80 °С. По достижении степени конверсии примерно 5–10 % (судят по сиропообразному состоянию системы) пробирки вынимают и быстро охлаждают проточной водой. Фиксируют время протекания полимеризации. Содержимое пробирок высаждают в чашки с гексаном. После декантирования осадителя полимер сушат под тягой до постоянной массы. Полученный полимер взвешивают. По уравнению (2.19) рассчитывают скорость полимеризации.

Константы скорости полимеризации метилметакрилата K при трех температурах находят по формуле

$$K = \frac{W}{[I]^{0.5}[M]}, \quad (2.21)$$

где $[I]$ и $[M]$ – концентрации инициатора и мономера, моль/л.

На основании полученных данных строят график зависимости $\ln K$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$.

Тангенс угла наклона прямой численно равен E/R , где R – универсальная газовая постоянная. Сравнивают полученные значения K , делают вывод о влиянии температуры на скорость полимеризации.

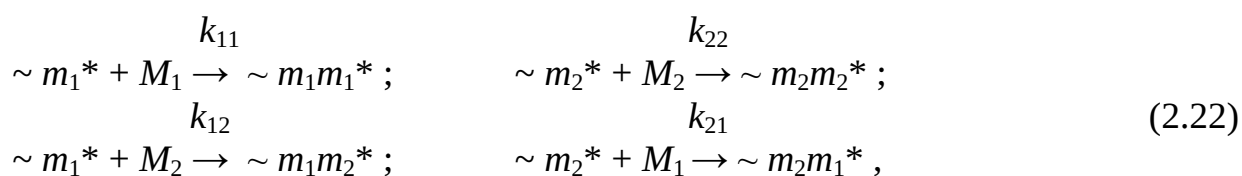
Вопросы коллоквиума

1. Способы инициирования радикальной полимеризации.
2. Кинетика радикальной полимеризации: уравнение скорости реакции, порядок по инициатору и мономеру.
3. Молекулярная масса при радикальной полимеризации. Способы ее регулирования.
4. Реакции передачи цепи.
5. Способы проведения радикальной полимеризации.

2.2. РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Сополимеризация – это совместная полимеризация двух или более мономеров с образованием макромолекул, содержащих в основной цепи звенья различных исходных мономеров. Соответствующим их подбором полимерным материалам придаются определенные физико-механические свойства. Соотношение компонентов в составе сополимера зависит от реакционной способности мономеров, активных центров роста, условий проведения процесса.

Сополимеризация может протекать по ионному и радикальному механизмам. В большинстве случаев реакционная способность активных центров на концах растущих цепей при сополимеризации определяется природой последнего звена. При этом рассматривают четыре реакции роста цепи:



где $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ – активные частицы (макрорадикалы, макроионы) с концевыми звеньями соответственно m_1 и m_2 ; k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} – константы скоростей соответствующих реакций.

На основании указанной схемы можно вывести уравнение, связывающее составы сополимера и мономерной смеси (уравнение Майо – Льюиса):

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} , \quad (2.23)$$

где M_1 и M_2 – молярные концентрации мономеров в смеси; m_1 и m_2 – молярные концентрации мономерных звеньев в образовавшемся сополимере. Константы r_1 и r_2 , характеризующие отношения констант скоростей взаимодействия радикала с мономером $\frac{k_{11}}{k_{12}}$ и $\frac{k_{22}}{k_{21}}$, называются константами сополимеризации. По их значениям можно судить о составе образующегося сополимера. При $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ сополимер обогащен M_1 по всей области составов; соответственно при $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$ сополимер обогащен M_2 . При $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ наблюдается тенденция к чередованию мономерных звеньев; если же $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, протекает раздельная гомополимеризация.

Произведение $r_1 r_2$ определяет склонность звеньев к чередованию. При $r_1 r_2 = 1$ звенья обоих типов присоединяются к полимерной цепи по закону случая. При $r_1 r_2 < 1$ вероятность чередования звеньев увеличивается. В пределе, когда $r_1 r_2 \rightarrow 0$, можно получить регулярно чередующийся сополимер.

Константы сополимеризации r_1 и r_2 отражают относительную реакционную способность мономеров. Сравнительная активность мономеров зависит от хими-

ческой природы заместителей при двойной связи и определяется активностью или стабильностью вновь образованного свободного радикала, образующегося при разрыве π -связи в молекуле мономера за счет атаки двойной связи другим радикалом. Стабильность образующегося свободного радикала мономера определяется возможностью сопряжения электронного облака неспаренного электрона этого радикала с электронной структурой заместителя при атоме углерода (*резонансная стабилизация*). Чем большей способностью к делокализации электронного облака обладает заместитель при двойной связи, тем стабильнее образующийся радикал и активнее мономер. Наибольшей резонансной стабилизацией характеризуются радикалы стирола и бутадиена, наименьшей – этилен, винилалкиловые эфиры, винилацетат. И, наоборот, наиболее активны мономеры стирол, бутадиен, наименее активны – винилацетат, винилалкиловые эфиры, этилен.

В результате активность мономеров винилового ряда изменяется следующим образом:

стирол > бутадиен > акрилонитрил > метилметакрилат, метакрилат >
> винилхлорид > винилацетат > винилметилэфир, этилен.

В соответствии с принятым принципом оценки активности мономеров в реакциях радикальной полимеризации активность радикалов, образующихся из этих мономеров, расположится в *антибатной* (строго обратной) последовательности. Иными словами, заместитель, повышающий активность мономера, одновременно стабилизирует и снижает активность соответствующего радикала. Причем влияние заместителя на активность радикала гораздо больше, чем его влияние на активность мономера. Например, радикал винилацетата примерно в 100–1000 раз более активен, чем радикал стирола, по отношению к данному мономеру; тогда как мономер стирол только в 50–100 раз активнее, чем мономер винилацетат, по отношению к данному радикалу. Таким образом, эти два эффекта почти полностью компенсируют друг друга и совместная полимеризация этих мономеров маловероятна.

Однако в некоторых парах мономеров, заметно отличающихся по активности, наблюдается повышенное сродство мономера к радикалу, нередко приводящее к образованию *чередующихся сополимеров*. Такое сродство объясняют либо резким различием в полярности мономера и радикала (электронодонорная частица взаимодействует с электроноакцепторной), либо стерическими эффектами.

В большинстве случаев состав сополимера изменяется с глубиной конверсии. Вследствие этого у сополимеров появляется неоднородность макромолекул по составу (композиционная неоднородность).

Константы r_1 и r_2 могут быть определены экспериментально. Знание их позволяет предсказать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Значения r_1 и r_2 при радикальной сополимеризации и, следовательно, состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и мало изменяются с температурой. При малых степенях превращения мономеров (не более 5–10 %) для определения констант r_1 и r_2 ис-

пользуют методы пересечений (Майо – Льюиса) и линеаризации уравнения (2.23) по Файнману – Россу и Келену – Тьюдошу.

Преобразуя уравнение состава сополимера (2.2), можно получить следующее выражение:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left\{ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \right) - 1 \right\}, \quad (2.24)$$

в котором константа сополимеризации r_2 линейно зависит от r_1 , а отношения $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ и $\frac{[m_2]}{[m_1]}$ являются параметрами прямой. Каждая пара значений этих параметров дает прямую линию в системе координат r_1 и r_2 . Теоретически эти прямые должны пересечься в одной точке, однако из-за ошибок эксперимента они ограничивают некоторую область наиболее вероятных значений r_1 и r_2 . Координаты центра полученного треугольника соответствуют искомым значениям r_1 и r_2 (метод Майо – Льюиса).

В методе линеаризации по Файнману – Россу уравнение состава сополимера имеет вид

$$\frac{f}{F} (F - 1) = r_1 \frac{f^2}{F} - r_2, \quad (2.25)$$

где $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ и $f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$.

Метод линеаризации уравнения состава по Келену – Тьюдошу учитывает степень разброса экспериментальных данных с помощью фактора α . Уравнение состава приведено ими к виду

$$\eta = r_1 \zeta - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \zeta), \quad (2.26)$$

где

$$\eta = \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left\{ \left(\frac{[m_1]}{[m_2]} \right) - 1 \right\}}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \div \left(\alpha + \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right), \quad (2.27)$$

$$\zeta = \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \div \left(\alpha + \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right), \quad (2.28)$$

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\min}} \cdot \sqrt{\left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\max}} \quad (2.29)$$

(min и max – экстремальные значения отношений величин из ряда экспериментальных данных).

Лабораторная работа 2.3

Определение констант сополимеризации стирола и моноэфира малеиновой кислоты

Цель работы: получение сополимера стирола и монобутилового эфира малеиновой кислоты, определение констант сополимеризации.

Реактивы: стирол перегнанный, монобутиловый эфир малеиновой кислоты, инициатор ЦПК, ацетон; КОН, 0,5 н. спиртовой раствор; фенолфталеин, 1 %-ный раствор.

Оборудование: пробирки с пробками, фарфоровые чашки, колбы конические, пипетки 5 мл, бюретка, стакан емкостью 100 мл, термостат, весы аналитические.

Методика работы: В три пробирки помещают по 0,015 г инициатора и по 5 мл смеси стирола и моноэфира следующих мольных составов: 90:10, 85:15, 75:25. Смеси перемешивают до растворения инициатора, пробирки закрывают пробками и помещают в термостат при температуре $70 \pm 0,5$ °С. Сополимеризацию проводят до сиропобразного состояния (степень конверсии 5–10 %). После охлаждения сополимеры выливают в кипящую дистиллированную воду, налитую в фарфоровые чашки. После выделения сополимера воду сливают и полученные пленки сушат до постоянной массы под тягой.

Содержание кислотных групп в полимере (мас. %) определяют титрованием ацетоновых растворов сополимеров спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина и рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0225 \cdot 100}{q}, \quad (2.31)$$

где V_1 и V_2 – объем раствора щелочи, пошедшего на титрование анализируемой и контрольной пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора щелочи; 0,0225 – количество COOH -групп, соответствующих 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН, г; q – навеска сополимера, г.

Обработка результатов

Состав сополимера рассчитывают по содержанию кислотных групп:

$$X_1 = \frac{X \cdot M_1}{M_{\text{ф.г.}}}, \quad (2.32)$$

где X_1 – содержание мономера 1 в сополимере, масс. %; M_1 – молекулярная масса мономера 1; $M_{\text{ф.г.}}$ – молекулярная масса функциональной группы ($M_{\text{ф.г.}} = 45$); X – содержание функциональных групп, масс. %.

Содержание мономера 2 составит $X_2 = 100 - X_1$.

Мольный состав сополимера (мол. %) рассчитывают по формулам

$$m_2 = \frac{\frac{X_1/M_1}{\frac{X_1}{M_1} + \frac{X_2}{M_2}}} \cdot 100 ; \quad m_2 = \frac{\frac{X_2/M_2}{\frac{X_1}{M_1} + \frac{X_2}{M_2}}} \cdot 100 , \quad (2.33)$$

где X_1 и X_2 – содержание мономеров 1 и 2 в составе сополимера, мас. %;
 m_1 и m_2 – содержание мономеров 1 и 2 в составе сополимера, мол. %;
 M_1 и M_2 – молекулярные массы мономеров 1 и 2.

Полученные данные сводят в таблицу:

№ опыта	Состав исходной смеси, мол. %			Состав сополимера, мол. %			r_1	r_2	$r_1 r_2$
	$[M_1]$	$[M_2]$	$[M_1]/[M_2]$	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_1]/[m_2]$			

Зная долю каждого мономера в исходной смеси и состав сополимера для трех соотношений компонентов, рассчитывают константы сополимеризации по методу, указанному преподавателем.

На основании полученных результатов делают вывод об активности мономеров при сополимеризации. По произведению $r_1 r_2$ оценивают эффект чередования звеньев мономеров в сополимере.

Лабораторная работа 2.4

Определение констант сополимеризации стирола и малеинового ангидрида

Цель работы: получение сополимера стирола и малеинового ангидрида, определение констант сополимеризации.

Реактивы: стирол перегнанный, малеиновый ангидрид; инициатор (ЦПК или другой по указанию преподавателя); толуол, гексан; КОН, 0,5 н. спиртовой раствор; фенолфталеин, 1%-ный раствор; диметилформамид.

Оборудование: как в работе 2.3; воронки, чашки Петри.

Методика работы: В три пробирки помещают по 0,012 г инициатора (0,3 мас. %) и по 4 г смеси стирола и малеинового ангидрида следующих мольных составов: 95:5, 90:10, 85:15 или 90:10, 85:15, 75:25 (по указанию преподавателя). При этом сначала растворяют инициатор в стироле, затем добавляют ангидрид. Пробирки закрывают пробками и помещают в термостат при температуре $70 \pm 0,5$ °С.

По окончании сополимеризации (помутнение или образование набухшего белого осадка) пробирки охлаждают, их содержимое высаждают в гексан. Осадок полимера декантируют или фильтруют через бумажный фильтр. Осадки переносят в конические колбы и обрабатывают горячим (60–80 °С) толуолом в течение

20–30 мин для удаления гомополимера стирола. Полученные сополимеры отделяют декантированием или фильтрованием, переносят в чашку Петри и сушат до постоянной массы под тягой.

Содержание звеньев малеинового ангидрида определяют титрованием раствора сополимера в диметилформамиде 0,5 н. раствором КОН в присутствии фенол-фталейна.

Содержание малеинового ангидрида (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0245 \cdot 100}{q}, \quad (2.34)$$

где V_1 и V_2 – объем раствора щелочи, пошедшего на титрование анализируемой и контрольной пробы, мл; q – навеска сополимера, г; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора щелочи; 0,0245 – количество малеинового ангидрида, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН, г.

Состав сополимера рассчитывают, как в работе 2.3.

Вопросы коллоквиума

1. Реакционная способность мономеров в реакциях радикальной сополимеризации.
2. Уравнение состава сополимера. Типы сополимеров.
3. Особенности ионной сополимеризации. Состав сополимера.

2.3. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При полимеризации по ионному механизму активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Инициирование ионной полимеризации происходит с участием катализаторов: для **катионной** полимеризации это соединения – доноры протонов, в том числе кислоты Льюиса; для **анионной** – соединения, доноры электронов, и соединения, способствующие предварительной координации мономера относительно атома переходного металла (катализаторы **ионно-координационной** полимеризации).

Суммарная энергия активации ионной полимеризации меньше, чем при радикальной полимеризации. Поэтому ионная полимеризация проводится при низких температурах, часто отрицательных. Скорость реакции при этом очень высока.

Ионная полимеризация, как правило, проводится в среде растворителя, закономерности полимеризации сильно зависят от его полярности. Растворитель оказывает сольватирующее действие на ионы, и является поэтому весьма специфическим для каждой из конкретных систем мономер – катализатор.

Для ионной полимеризации характерно существование устойчивых ионных пар (растущий карбокатион или карбанион и, соответственно, противоанион или противокатион катализатора). Стабильность и структура таких ионных пар зависит от сольватирующей способности растворителя. В результате ионные пары имеют различную степень разделения. Например, в случае алкиллитиевого катализатора:

- $R^- Li^+$ – контактная ионная пара (неполярный растворитель);
- $R^- || Li^+$ – ионная пара, разделенная молекулами растворителя (малополярный растворитель);
- $R^- + Li^+$ – свободная ионная пара (полярный растворитель);
- $R^{\delta-} - Li^{\delta+}$ – поляризованная молекула катализатора (поляризующее действие растворителя).

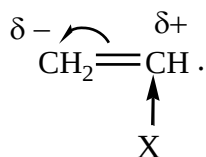
Высокая координирующая способность ионов обуславливает высокую степень химической регулярности макромолекул (присоединение мономерных звеньев исключительно по типу «голова к хвосту»), что, в ряде случаев, сопровождается и стереорегулярностью, т. е. правильно чередующейся пространственной упорядоченностью звеньев в цепи макромолекул.

Ионная полимеризация характеризуется полным отсутствием или очень малыми разветвлениями основной цепи полимера (передача цепи на полимер), а также более высоким значением средней молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением полимеров по сравнению с радикальной. Этому способствует невозможность обрыва цепи путем соударения двух растущих частиц, имеющих одинаковый по знаку заряд. Обрыв цепи в ионной полимеризации происходит либо в результате реакции растущей цепи с низкомолекулярными добавками и примесями, либо путем передачи реакционной цепи на мономер или растворитель.

Таким образом, ионная полимеризация обеспечивает получение полимеров с более регулярной и стабильной структурой, а следовательно, и с лучшим комплексом свойств, но технологическое оформление процессов ионной полимеризации по сравнению со свободнорадикальным механизмом значительно сложнее. Поэтому большую часть промышленных многотоннажных полимеров до настоящего времени получают путем свободнорадикальной полимеризации.

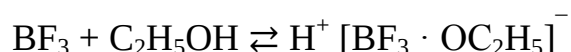
Катализаторами катионной полимеризации являются вещества – доноры протона – протонные кислоты (CF_3COOH , $HClO_4$, HI) или апротонные кислоты (кислоты Льюиса) – $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$. Последние образуют протонные кислоты в присутствии сокатализаторов (H_2O , HCl) и таким образом становятся также донорами протона. Электроноакцепторные свойства катализаторов катионной полимеризации реализуются при взаимодействии с мономерами, имеющими электронодонорные заместители: диены, изобутилен $CH_2=C(CH_3)_2$, стирол $CH_2=CHC_6H_5$, α -метилстирол $CH_2=C(CH_3)C_6H_5$, винилалкиловые эфиры $CH_2=CHOR$.

Смещение электронной плотности в молекулах мономеров можно отобразить схемой:

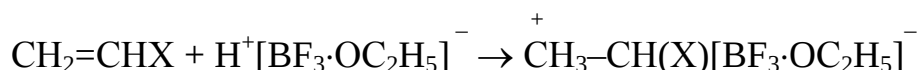


Катализатор является акцептором, а мономер – донором электронов.

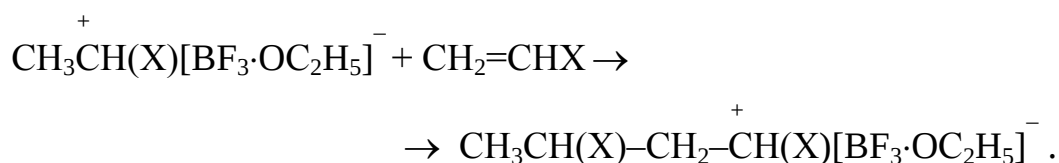
Обычно принятый механизм катионной полимеризации включает образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты, например:



На стадии инициирования протон присоединяется к молекуле мономера, и образуется ионная пара:

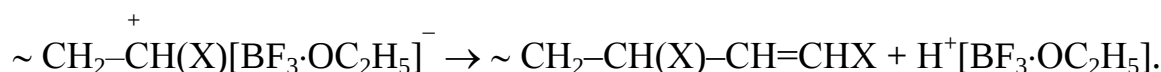


Этот ион затем реагирует со следующей молекулой мономера:

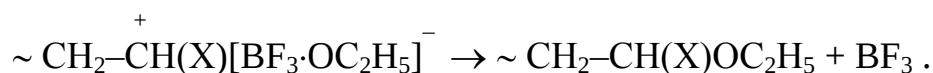


Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоанионом. Благодаря поляризации молекулы мономера обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту», так как другой тип присоединения здесь просто невозможен. Поэтому цепь полимера имеет химически регулярную структуру. Невысокая диэлектрическая постоянная растворителя, например хлорированных углеводородов, способствует сохранению ионной пары в процессе роста цепи.

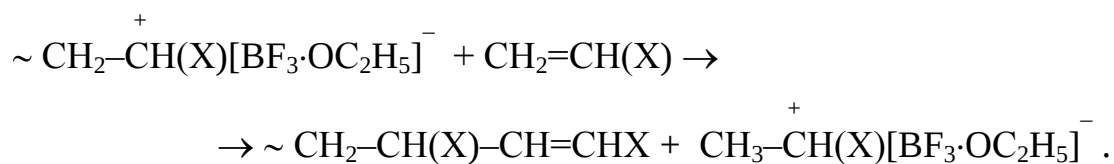
Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен. Он осуществляется вследствие перестройки ионной пары при уменьшении кинетической подвижности макроиона вследствие увеличения его размеров. При этом образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце и регенерируется исходный комплекс катализатор – сокатализатор:



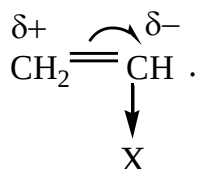
Возможно также соединение сокатализатора с растущей цепью с образованием ковалентной связи и регенерацией катализатора:



Обрыв реакционной цепи может происходить в результате передачи ее на мономер:



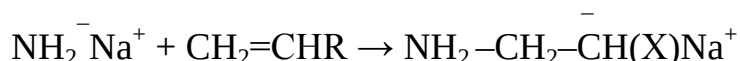
Катализаторами анионной полимеризации являются вещества основного характера, металлоорганические соединения и металлы, легко образующие положительно заряженные ионы: щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и их амиды, алкилы, алкоголяты, комплексы щелочных металлов с ароматическими углеводородами (нафталениды натрия, калия). Такого рода катализаторы способствуют полимеризации мономеров с пониженной электронной плотностью у двойной связи (стирол, эфиры (мет)акриловой кислот, акрилонитрил и т. п.):



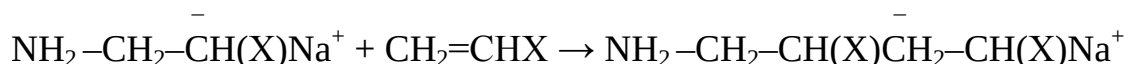
Инициирование происходит за счет переноса электрона от металла к мономеру с последующей быстрой рекомбинацией радикалов с образованием дианиона и рост цепи с двух концов:



Инициирование может осуществляться под действием сильного нуклеофила R^-Me^+ :



Дальнейший рост цепи происходит путем внедрения мономера между активным центром цепи и противоионом, что приводит к регулярному построению цепи типа «голова к хвосту»:



Обрыв цепи происходит разными путями в зависимости от природы мономера, катализатора, реакционной среды и пр.

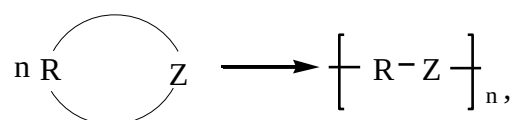
Таким образом, активные центры в ионной полимеризации несут положительный или отрицательный заряд, могут иметь структуру свободных ионов, но чаще рост полимерных цепей протекает на ионных парах, поляризованных молекулах

или комплексах, что зависит от природы растворителя, катализатора, сокатализатора и т. п.

Карбанионы являются относительно более устойчивыми и менее реакционно-способными частицами по сравнению с карбокатионами, поэтому при анионной полимеризации неполярных мономеров в малополярных растворителях (например, стирол или бутадиен-1,3 в бензоле) отсутствуют все основные реакции обрыва материальной и кинетической цепи. В связи с этим полимеризация продолжается до полного исчерпания мономера, и по ее окончании активные центры (анионы) макромолекул сохраняются 1–2 недели. Такие цепи называют *живыми* или *живущими*. В течение этого периода полимеризация может быть возобновлена при добавлении новой порции мономера. Для живой анионной полимеризации характерны линейный рост молекулярной массы с конверсией и узкое молекулярно-массовое распределение.

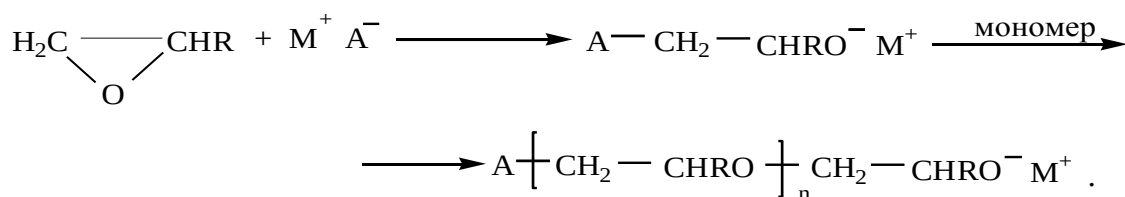
Живая полимеризация используется в промышленности для получения блок-сополимеров. Общий метод состоит в том, что по окончании полимеризации одного мономера к его живым цепям добавляется другой мономер. В общем случае путем последовательной живой анионной полимеризации разных мономеров могут быть получены мультиблочные сополимеры, содержащие много разных блоков.

Ионная полимеризация характерна не только для непредельных мономеров. Гетероциклические мономеры также могут полимеризоваться как по катионному, так и по анионному механизму (например, оксиды этилена и пропилена, триоксан, ϵ -капролактам и др.). Отличительной особенностью образования полимеров из циклических соединений является то, что в системе не изменяется электронная структура химических связей и их общее число, не возникает новых типов химических связей. Полимеризация циклов сопровождается только изменением порядка расположения связей. В общем виде этот процесс может быть выражен схемой:

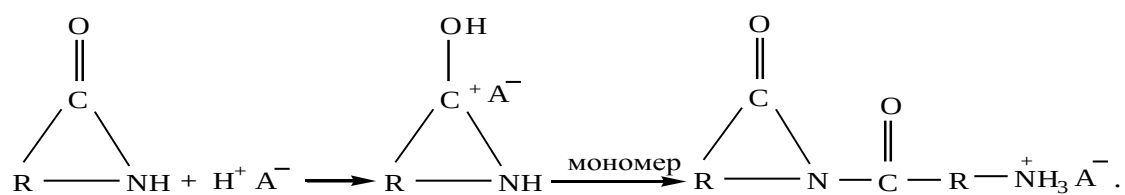


где R – двухвалентный радикал, Z – группа атомов, замыкающая радикал в цикл.

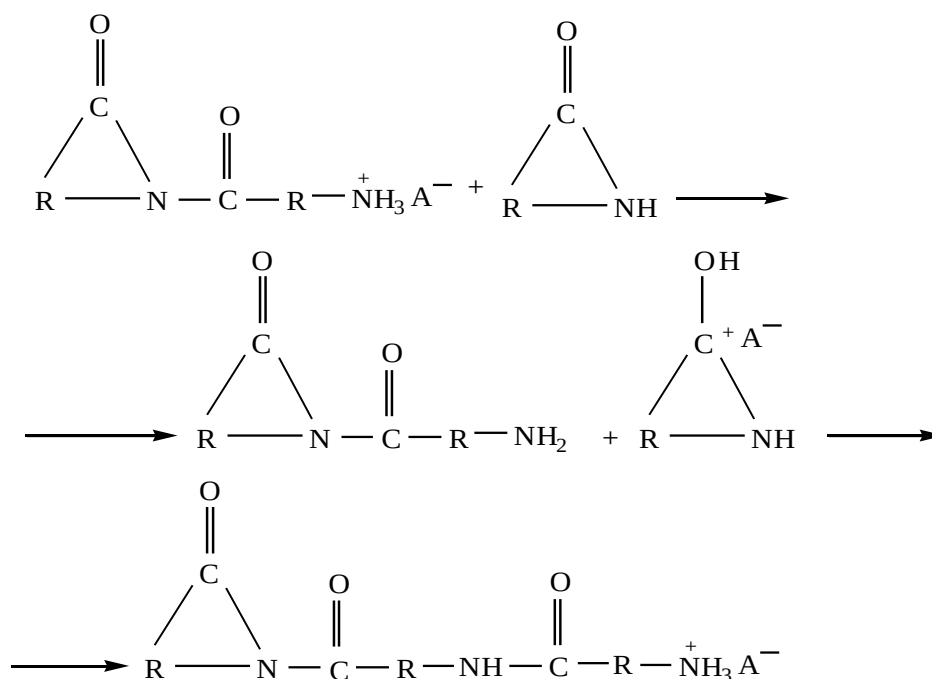
Схема анионной полимеризации эпоксидов может быть представлена следующим образом:



Катионная полимеризация циклических амидов инициируется протонными и апротонными кислотами и протекает по схеме:



Далее реакция роста идет в две стадии – протонирование мономера растущей цепью, содержащей на конце заряженную группу NH_3^+ , и присоединение к амидной группе:



и т. д.

Лабораторная работа 2.5

Получение поли-ε-капролактама методом анионной полимеризации

Цель работы: получение поли-ε-капролактама полимеризацией с раскрытием цикла.

Реактивы: ε-капролактam, перекристаллизованный из циклогексана и высушенный в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 в течение 48 ч, металлический натрий, ксилол, концентрированная серная или муравьиная кислоты, азот.

Оборудование: колба с коническим дном на 50 мл, стеклянный капилляр, стакан емкостью 100 мл, песчаная баня, весы аналитические, капиллярный вискозиметр.

Методика работы: Из колбы с коническим дном откачивают воздух и заполняют азотом. В колбу загружают 25 г (0,22 моль) чистого капролактама и нагревают до 80–100 °С. Затем к расплавленному капролактаму добавляют 0,04–0,08 %

металлического натрия, диспергированного в ксилоле. В колбу до дна опускают капилляр, через который медленно пропускают ток азота, продолжая нагревать колбу на песочной бане до 255–265 °С. Спонтанно начинающаяся полимеризация завершается в течение 5–6 мин. Об ее окончании можно судить по замедлению скорости подъема пузырьков газа.

Расплав быстро переливают в стакан. Готовят раствор полиамида (0,5 г/100 мл) в концентрированной кислоте и с помощью капиллярного вискозиметра измеряют характеристическую вязкость (работа 1.1) и рассчитывают средневязкостную молекулярную массу, принимая $K \cdot 10^4 = 2,29$ и $\alpha = 0,5$ для смеси растворителей муравьиная кислота – вода (63,5:35,5).

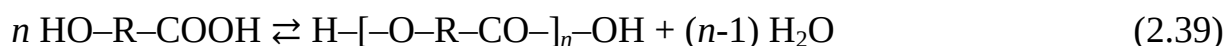
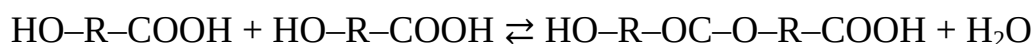
Вопросы коллоквиума

1. Привести уравнения всех возможных в данной системе реакций.
Объяснить полученное значение молекулярной массы полиамида.
2. Сравнить особенности получения полиамидов различными методами (гидролитическая и катионная полимеризация, полиприсоединение).

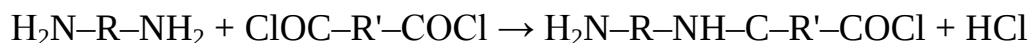
2.4. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация – это процесс образования макромолекул, при котором рост полимерных цепей происходит путем химического взаимодействия как исходных, так и образовавшихся в ходе реакции би- и полифункциональных соединений друг с другом с выделением низкомолекулярного продукта.

Примерами поликонденсации могут служить реакции полиэтерификации:



и полиамидирования:



В отличие от полимеризации элементный состав полимеров не совпадает с составом мономерных соединений. Различие определяется составом выделяющегося низкомолекулярного продукта (вода, спирт, аммиак и др.).

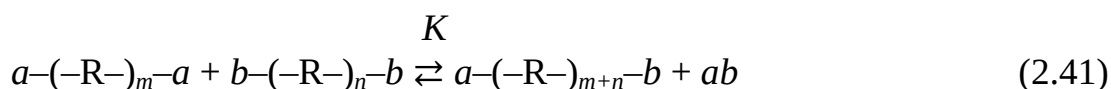
Различают *линейную* и *трехмерную* поликонденсацию. В линейной поликонденсации участвуют бифункциональные мономеры, приводящие к получению ли-

нейных полимеров. Для проведения трехмерной поликонденсации используют мономеры с тремя или большим числом функциональных групп. В этом случае вначале образуются разветвленные полимеры, а при глубоких степенях превращения – пространственно-сшитые (сетчатые).

По типу (и числу) участвующих в реакции мономеров различают *гомополиконденсацию* (участвуют молекулы одного мономера, содержащие реакционно-способные группы разных типов) (реакция 2.39) и *гетерополиконденсацию* (участвуют молекулы различных мономеров, каждый из которых содержит группы одного типа) (реакция 2.40), а также *сополиконденсацию*, в которой участвуют как минимум два различных гетерофункциональных мономера или два мономера с однотипными группами.

При поликонденсации наиболее распространены мономеры с амино-, карбокси-, гидрокси-, эпокси-, меркаптогруппами, из которых получают важнейшие типы поликонденсационных полимеров. В отличие от полимеризации, при которой для получения определенного полимера обычно требуется один мономер, поликонденсационные полимеры одного типа можно синтезировать из мономеров с самыми разнообразными функциональными группами. Например, при получении сложных полиэфиров гидроксилсодержащие мономеры могут быть заменены на соответствующие галогенпроизводные или сложные эфиры, а вместо карбоновых кислот можно использовать их хлорангидриды, эфиры, соли, ангидриды и т. п. Естественно, что при такой замене меняются закономерности и условия поликонденсации, тип катализа, характер концевых групп в образующихся макромолекулах и, кроме того, появляются возможности получения полимеров с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

При поликонденсации часто возможны обратная и различные обменные реакции. В зависимости от абсолютного значения константы равновесия реакций между макромолекулами образующихся линейных полимеров и низкомолекулярным продуктом, выделяющимся в ходе реакции, различают равновесную (обратимую, $K = 5-100$) и неравновесную (необратимую, $K > 10^3$) поликонденсацию.



При равновесной (обратимой) поликонденсации степень превращения и молекулярная масса полимеров определяются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции. В этом случае для получения полимера высокой молекулярной массы из системы необходимо постоянно удалять низкомолекулярный продукт. Напротив, при неравновесной (необратимой) поликонденсации реакции, обратные росту, практически несущественны и степень превращения функциональных групп, а также молекулярная масса полимера лимитируются не термодинамическими, а кинетическими факторами. Как равновесная, так и неравновесная поликонденсация приводят к получению полимеров, неоднородных по молекулярным массам.

Обратимые (равновесные) реакции синтеза полимеров характеризуются малыми скоростями и большими значениями энергии активации (80–170 кДж/моль) из-за невысокой реакционной способности мономеров, что обуславливает высокие температуры ведения процесса, большую продолжительность реакции, необходимость применения катализаторов. Необратимые (неравновесные) реакции имеют высокие скорости и малые значения энергии активации (8–42 кДж/моль). Отсутствие деструктивных и обменных реакций при необратимых процессах объясняется различными причинами: ведением процесса при низких температурах, образованием полимера такой химической структуры, которая не подвержена превращениям при взаимодействии с низкомолекулярными продуктами поликонденсации, быстрым удалением низкомолекулярного соединения из сферы реакции.

Обычно при рассмотрении механизма поликонденсации принимают, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит, и от вязкости реакционной среды, которая сильно возрастает при поликонденсации. Эти допущения позволяют заменять концентрации всех молекул концентрациями функциональных групп. Тогда скорость линейной поликонденсации будет измеряться скоростью изменения концентрации одной из расходуемых в реакции функциональных групп (C_A или C_B):

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k'C_{\text{кат}}C_AC_B, \quad (2.42)$$

где k' – эффективная константа, имеющая размерность константы скорости третьего порядка; $C_{\text{кат}}$ – концентрация катализатора.

Катализаторами поликонденсации являются те же соединения, которые катализируют аналогичные реакции низкомолекулярных веществ (минеральные кислоты, сульфокислоты и т. д.). Так как концентрация катализатора остается постоянной в течение процесса, то $k'C_{\text{кат}} = k$, т. е. эффективной константе скорости реакции второго порядка. Если $C_A = C_B = C$, то уравнение (2.42) принимает вид

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2. \quad (2.43)$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$ktC_0 = \frac{p}{(1-p)}, \quad (2.44)$$

где $p = (C_0 - C_t)/C_0$ – глубина превращения или степень завершенности реакции; C_0 и C_t – начальная и текущая концентрация функциональных групп.

Средняя степень полимеризации образующегося полимера при поликонденсации с внешним катализом выражается уравнением

$$\overline{X}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-p} = 1 + ktC_0. \quad (2.45)$$

Для линейных макромолекул среднечисловая молекулярная масса определяется через эквивалентный вес функциональных групп. Если m – число функциональных групп в макромолекуле, L – ее эквивалентный вес, то $\overline{M}_n = Lm$. Так как $L = a/e$, где a – навеска вещества; e – общее число эквивалентов функциональных групп, то

$$\overline{M}_n = \frac{ma}{e}.$$

На практике для определения молекулярных масс методом концевых групп используют так называемые *кислотное, гидроксильное, аминное, эпоксидное числа*, которые выражают массу титранта, необходимую для связывания соответствующих концевых групп. Так, молекулярную массу полиэфиров линейного строения определяют по кислотному или гидроксильному числу:

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{KЧ}, \quad (2.46)$$

где $KЧ$ – кислотное число реакционной смеси, мг КОН/г полимера.

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{ГЧ}, \quad (2.47)$$

где $ГЧ$ – гидроксильное число, выражающее мг КОН, необходимых для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с ОН-группами в 1 г полимера.

Величина молекулярной массы полимера определяется глубиной протекания поликонденсации. Прекращение роста цепи макромолекул может быть вызвано причинами физического характера (увеличение вязкости среды и уменьшение скорости взаимодиффузии, высокая температура плавления образующихся продуктов, снижение температуры реакции) и химического характера (неэквивалентное соотношение мономеров, химическое изменение концевых групп, добавление монофункциональных соединений, достижение динамического равновесия, циклизация и пр.).

По мере увеличения глубины реакции кривые молекулярно-массового распределения становятся все более широкими, максимум их смещается в сторону больших молекулярных масс макромолекул. Это значит, что возрастает полидисперсность, увеличивается доля высокомолекулярных фракций.

Для регулирования молекулярной массы чаще всего вводят монофункциональные соединения или берут неэквивалентное соотношение мономеров. Для получения полимера предельно большой молекулярной массы следует брать строго эквимольное соотношение мономеров и проводить наиболее полное удаление низкомолекулярного продукта реакции.

Лабораторная работа 2.6

Синтез полиэфира на основе фталевого ангидрида и глицерина

Цель работы: получение полиэфира на основе фталевого ангидрида и глицерина; определение кинетических характеристик поликонденсации.

Реактивы: фталевый ангидрид, глицерин; ацетон; КОН, 0,5 н. спиртовой раствор; фенолфталеин, 1%-ный раствор.

Оборудование: фарфоровый стакан, чашка для выпаривания, бюретка, термометр до 350 °С, колбы конические 50 мл, цилиндр или градуированная пробирка, аналитические весы, электроплитка.

Методика работы: В фарфоровый стакан помещают 5,5 г фталевого ангидрида и 3,35 г глицерина, прикрывают фарфоровой чашкой. Смесь нагревают до 180 °С, поддерживая эту температуру в течение двух часов. В процессе синтеза полиэфира отбирают пробы реакционной смеси, растворяют в ацетоне и определяют кислотное число (*КЧ*). Первую пробу отбирают сразу после расплавления фталевого ангидрида, следующие пробы – через 15, 30, 45 и 60 мин. Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках стакана и чашки. Перед отбором пробы его очищают в стакан и тщательно перемешивают реакционную смесь. По окончании работы отбирают часть полиэфира и нагревают при температуре 200–220 °С в течение 15 мин.

Определение кислотного числа проводят следующим образом: в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу помещают 0,1–0,3 г пробы, взвешенной с точностью до 0,0002 г, добавляют 5–7 мл ацетона и после растворения навески титруют раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя.

*Кислотное число (*КЧ*)*, означающее количество мг КОН, необходимое для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества, рассчитывают по формуле

$$KЧ = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,00561 \cdot 1000}{q}, \quad (2.48)$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора щелочи, пошедшего на титрование анализируемой пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора щелочи, пошедшего на титрование кон-

трольной пробы, мл; F – поправка к титру 0,1 н. раствора KOH; 0,00561 – титр 0,1 н. раствора щелочи, г/мл; q – навеска вещества, г.

По полученным результатам строят график зависимости кислотного числа, молекулярной массы и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации и определяют выход полиэфира.

Молекулярную массу полиэфира рассчитывают по формуле (2.46).

Количество выделившейся в процессе поликонденсации воды можно замерить, пользуясь прибором Дина – Старка, или рассчитать, зная $KЧ_{теор}$ и $KЧ$ анализируемого полиэфира – $KЧ_{эфф}$:

$$X = \left(1 - \frac{KЧ_{эфф}}{KЧ_{теор}}\right) \cdot 18 \cdot n, \quad (2.49)$$

где n – число молей ангидрида дикарбоновой кислоты.

Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярной массы:

$$KЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_{\Sigma}}, \quad (2.50)$$

где M_{Σ} – суммарная молекулярная масса исходной смеси.

Выход полиэфира (N) определяют как простым взвешиванием, так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды.

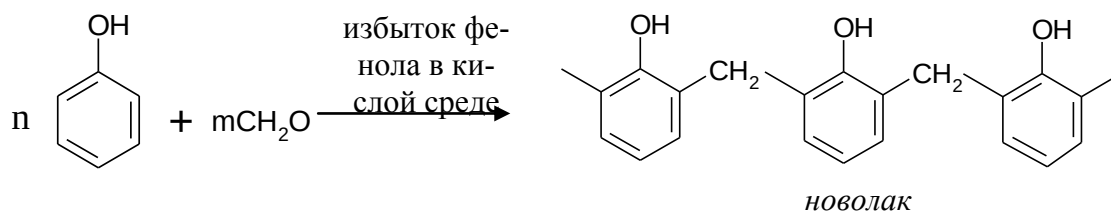
Лабораторная работа 2.7

Получение фенолоформальдегидных олигомеров

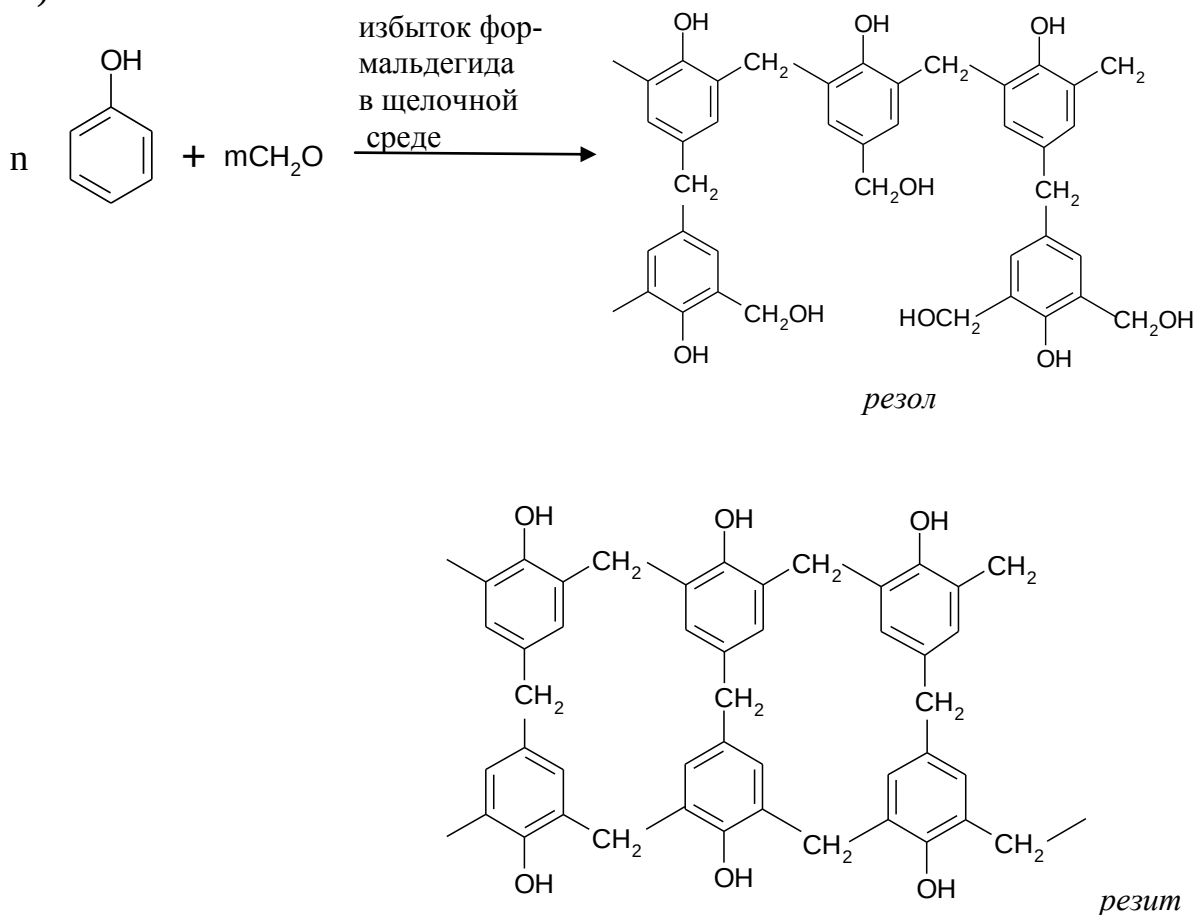
Фенолы реагируют с альдегидами в кислой или щелочной среде с образованием линейных и разветвленных олигомеров, способных к дальнейшему превращению в полимеры пространственного строения.

Реакции фенола с формальдегидом могут быть представлены следующими схемами: 1) образование *новолаков*; 2) образование *резолов* и *резитов*.

1)



2)



Цель работы: получение фенолоформальдегидных олигомеров, проведение их отверждения и определение растворимости до и после отверждения.

Реактивы: фенол, формалин (36%-ный раствор формальдегида); HCl, 1 н. раствор; концентрированный аммиак, ацетон, бензол, этанол; KOH, 1 н. раствор или NaOH; уротропин.

Оборудование: колба круглодонная на 100 мл, обратный холодильник, стаканы емкостью на 100 мл, фарфоровая чашка, ступка с пестиком, водяная баня.

Методика работы: **А. Получение фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа.** В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола, нагревают колбу до 40–50 °С для расплавления фенола и добавляют 8,5 мл (0,085 моль) формалина. После перемешивания к содержимому колбы добавляют 5 мл (0,0005 моль) 1 н. раствора HCl. Смесь нагревают с обратным холодильником на водяной бане до 80–90 °С. Через некоторое время смесь начинает мутнеть и расслаиваться: верхний слой – водный, нижний – продукт поликонденсации. После резкого разделения водного и смоляного слоев (слой смолы перестает увеличиваться в объеме) колбу снимают и выливают содержимое в фарфоровую чашку. Дав жидкости отстояться, осторожно сливают верхний слой и нагревают некоторое время для удаления следов воды. Горячую смолу выливают на металлическую или стеклянную пластину.

ную поверхность, после остывания описывают внешний вид смолы, проверяют ее поведение при нагревании и растворимость в этаноле, ацетоне, бензоле.

Далее проводят *отверждение* новолачной смолы уротропином. Для этого 0,2 г олигомера растирают в ступке с 0,02 г уротропина. Смесь насыпают на металлическую пластинку, нагретую до 150 °С, распределяя ее в виде пятна диаметром порядка 5 мм. Период с момента помещения олигомера на нагретую поверхность до момента его приклеивания к поверхности считают временем отверждения. Проверяют растворимость отвержденного полимера в перечисленных выше растворителях и 1 н. растворе щелочи.

Б. Получение фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола, 9,2 мл (0,11 моль) формалина и после тщательного перемешивания к содержимому колбы добавляют 0,8 мл (0,013 моль) концентрированного раствора аммиака. К колбе присоединяют обратный холодильник, и смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 40 мин. В процессе поликонденсации реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя: верхний – водный, нижний – маслянистый продукт реакции. Как только будет видно разделение слоев, нагревание прекращают, содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку. Верхний слой осторожно сливают, смолу промывают несколько раз водой и сушат, нагревая в фарфоровой чашке при температуре не выше 80 °С. Расплавленную смолу выливают на металлическую пластину. После остывания описывают внешний вид смолы, проверяют ее поведение при нагревании и растворимость в этаноле, ацетоне, бензоле.

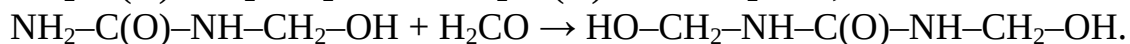
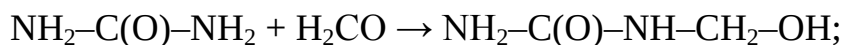
Приводят уравнения реакций получения и отверждения фенолоформальдегидного олигомера, сравнивают его растворимость до и после отверждения.

Лабораторная работа 2.8

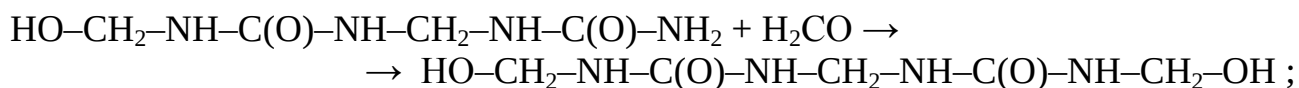
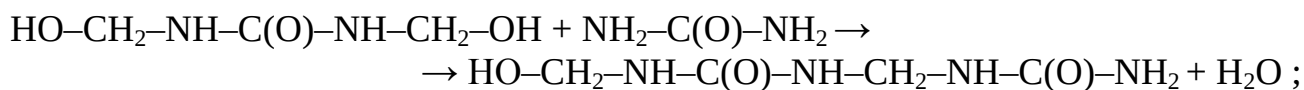
Получение мочевиноформальдегидных смол

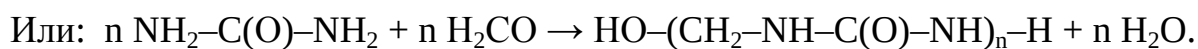
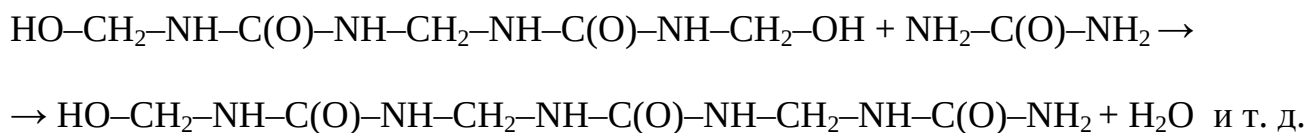
Мочевина способна к реакции конденсации с формальдегидом, которая протекает по следующему механизму:

1. Образование моно- и диметиловых производных мочевины:

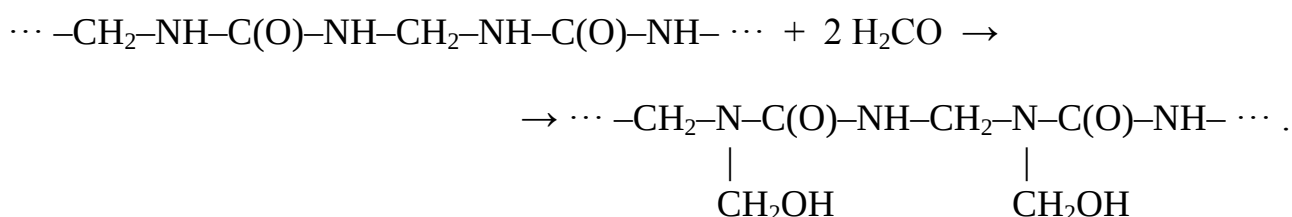


2. Взаимодействие полученных производных с мочевиной с образованием мочевиноформальдегидной смолы линейного строения:



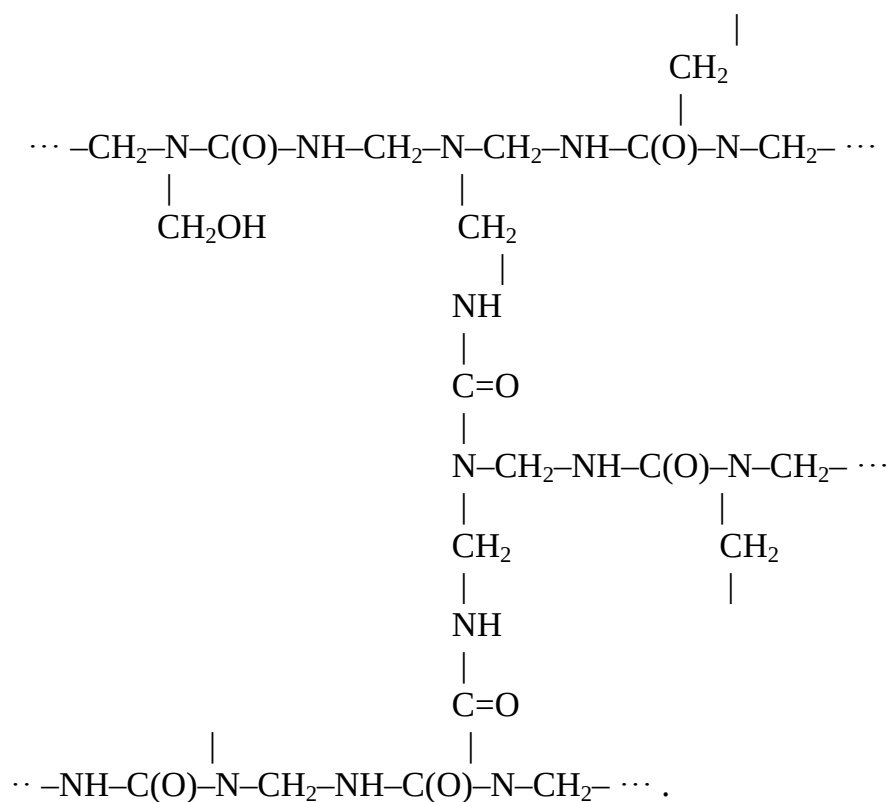


3. Атомы водорода имидной группы $-\text{NH}$ линейного полимера могут взаимодействовать с избытком формальдегида с образованием боковых метилольных группировок:



Образуется полимер с разветвленной структурой и, возможно, с редкими поперечными «сшивками».

4. При дальнейшем нагревании частота поперечных сшивок увеличивается, образуется полимер с частой пространственной сеткой – сшитый полимер:



При этом полимер отверждается и становится термореактивным. Конденсация мочевины с формальдегидом является необратимым процессом. Структура ко-

нечного продукта зависит от соотношения мочевины и формальдегида в исходной смеси, температуры, присутствия катализатора. Можно получить нерастворимый в воде линейный полимер аморфной структуры, смолообразный продукт с разветвленным строением и, наконец, «сшитый» термореактивный полимер.

Цель работы: получение мочевиноформальдегидных смол, проведение их отверждения и определение растворимости до и после отверждения.

Реактивы: мочевина, формалин (40%-ный раствор формальдегида); аммиак, 25%-ный раствор; щавелевая кислота, красители (можно сухие индикаторы), универсальная индикаторная бумага.

Оборудование: пробирки, фарфоровые чашки, штатив с плоской лапкой, тигельные щипцы, асбестированная сетка, стеклянная палочка, мерный цилиндр на 10 мл, пипетка, лабораторные весы, электроплитка.

Методика работы: **А. Получение мочевиноформальдегидной смолы без катализатора.** В пробирку помещают 2 г мочевины и приливают 3 мл 40 %-ного раствора формальдегида. Смесь нагревают в пламени в течение 1–2 мин, затем охлаждают. Отмечают внешний вид полученного полимера и проверяют его растворимость в воде.

Б. Получение мочевиноформальдегидной смолы в щелочной среде.

В фарфоровую чашку помещают 2,5 г мочевины, приливают 10 мл 40 %-ного раствора формальдегида и 1 мл 25 %-ного раствора аммиака. После перемешивания смесь нагревают 10–15 мин, постоянно контролируя индикаторной бумагой или фенолфталеином реакцию среды. При необходимости добавляют раствор аммиака. Отмечают внешний вид полученного полимера. В горячий полимер добавляют краситель, отмечая способность полимера к окрашиванию. Проверяют растворимость полимера в воде.

В. Получение термореактивной мочевиноформальдегидной смолы

Повторяют опыт Б. После 10–15 минутного нагревания в щелочной среде к смеси добавляют 25 мг щавелевой кислоты до создания слабокислой среды (контролируют индикаторной бумагой). Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и через 2–3 мин нагревание прекращают. Проверяют растворимость полимера в воде. С помощью тигельных щипцов ставят чашку с полимером на теплую электроплитку на 15–20 мин. Отмечают изменение внешнего вида полимера.

Объясняют различие растворимости в воде полимеров, полученных в разных опытах, и обосновывают их структуру. Объясняют роль щавелевой кислоты.

Вопросы коллоквиума

1. Привести примеры гомо-, гетеро- и совместной поликонденсации.
2. Привести примеры линейных, разветвленных и пространственных полимеров поликонденсационного типа.
3. Молекулярная масса при поликонденсации. Способы ее регулирования.
4. Способы проведения поликонденсации.

III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические реакции в цепях полимеров имеют важное значение, т. к. открывают широкие возможности химической модификации и получения новых полимеров, в частности таких, которые трудно или невозможно синтезировать другими путями. Так, реакции в цепях полимерных сложных виниловых эфиров дают возможность получать два типа технически ценных полимеров – поливиниловый спирт и поливинилацетали, чего нельзя достичь прямой полимеризацией соответствующих мономеров.

Поливиниловый спирт получают сольволизом – гидролизом или алкоголизом полимеров сложных виниловых эфиров. В зависимости от природы катализатора различают щелочной и кислотный гидролиз, которые осуществляются с применением спиртовых растворов щелочей или минеральных кислот.

Поливинилацетали получают взаимодействием поливинилового спирта с альдегидами в присутствии кислых катализаторов.

Разнообразнее других полимеров модифицируют целлюлозу: простые и сложные эфиры (метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, ацетаты, нитраты, ксантогенаты, и пр.), гидратцеллюлоза и др.

Химические превращения полимеров могут также протекать самопроизвольно под действием тепла, света, кислорода воздуха, механических напряжений и других факторов при эксплуатации полимеров, что приводит к ухудшению их физико-механических характеристик.

Различают три типа химических реакций в цепях полимеров:

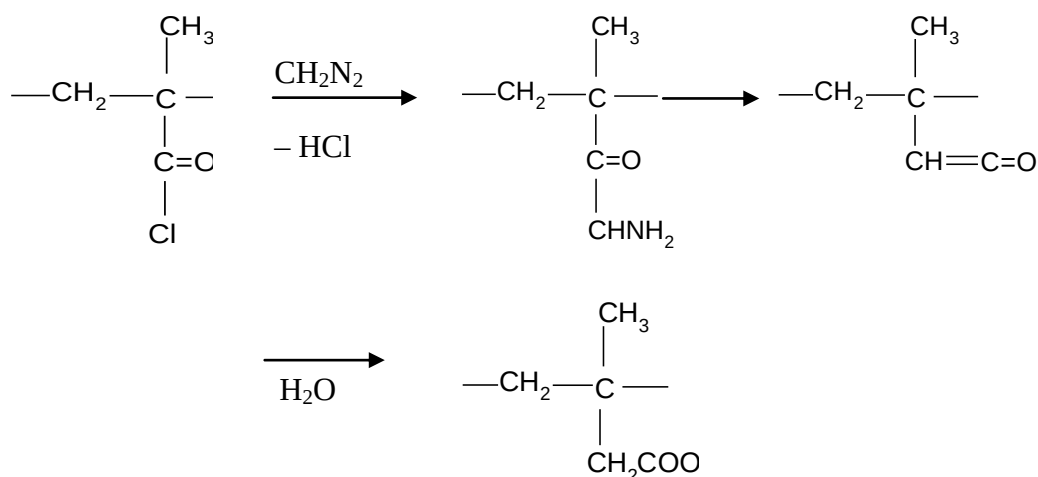
1. Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции – реакции, происходящие без существенного изменения молекулярной массы полимера.
2. Межмолекулярные реакции (получение привитых и блок-сополимеров, сшивание) – реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы полимера.
3. Деструкция макромолекул – реакция, приводящая к уменьшению молекулярной массы полимера.

Все реакции в полимерных цепях могут происходить либо в системе полимер – полимер, либо полимер – низкомолекулярное вещество. Реакционная способность полимеров определяется в основном реакционной способностью групп.

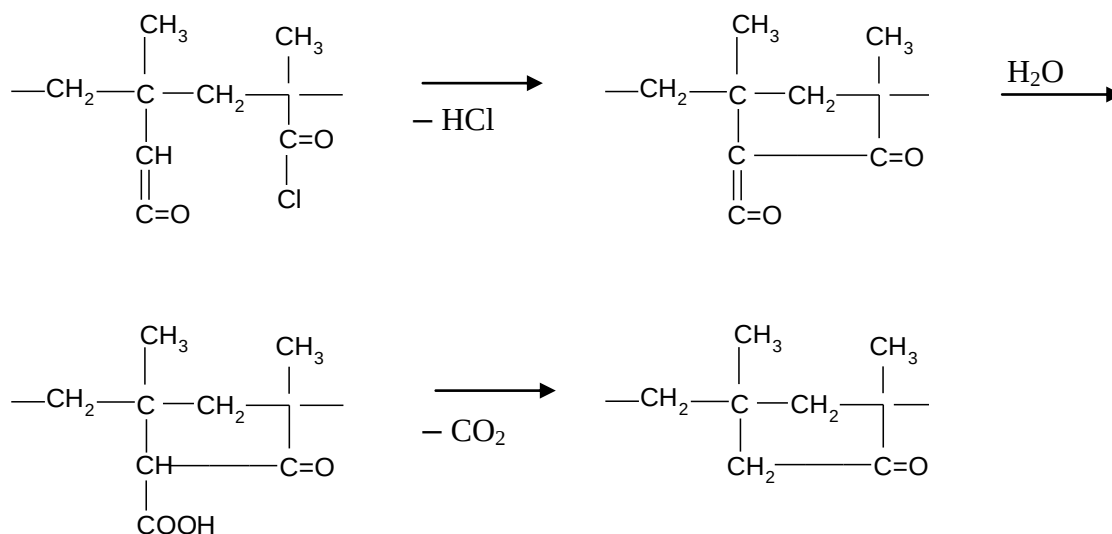
3.1. Химические превращения без изменения молекулярной массы полимера

Полимераналогичные превращения – это реакции в главных или боковых цепях с участием низкомолекулярных реагентов, происходящие без существенного изменения степени полимеризации полимера. Вследствие макромолекулярной природы одного из реагентов продукт реакции представляет собой фактически сополимер, содержащий как исходные мономерные звенья, так и продукты прямой и побочных реакций. Такие факторы, как конфигурация и конформация цепи, «эффект соседа», агрегация макромолекул и т. п., способствуют композиционной неоднородности конечного полимера.

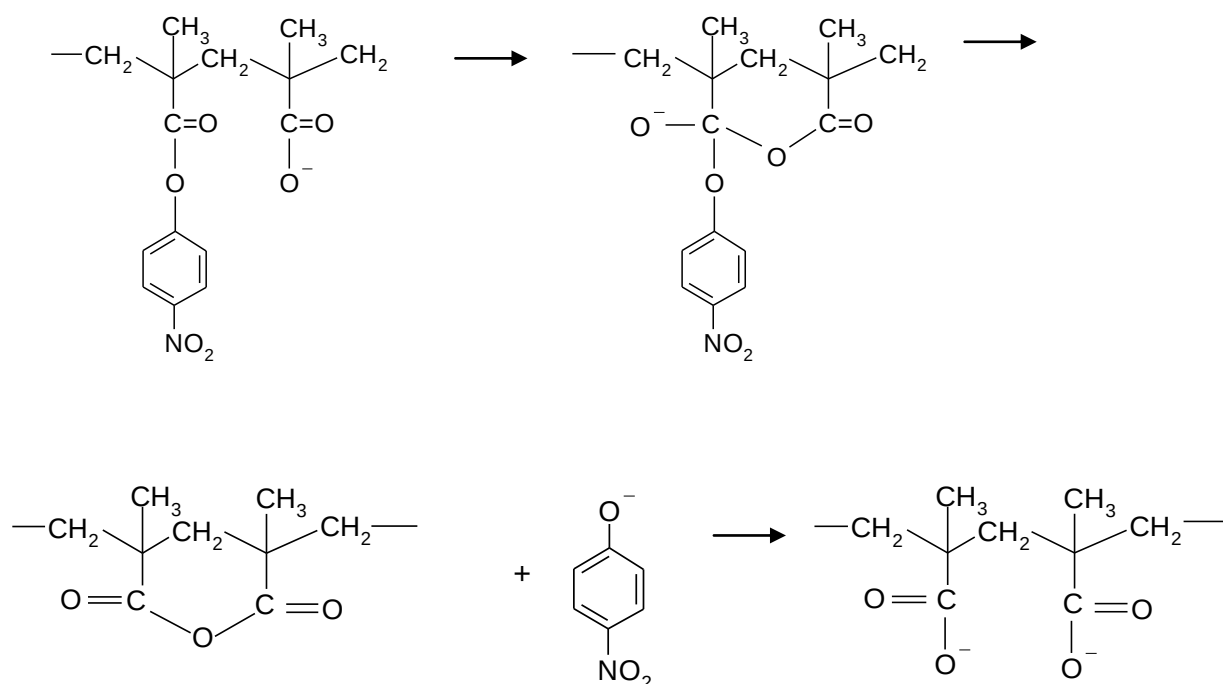
На скорость и даже направление реакции функциональной группы могут влиять **стерические факторы**, обусловленные близостью группы к основной цепи и взаимодействием с соседними группами. Примером проявления «эффекта цепи» является реакция Арндта – Эйлера между полиметакрилоилхлоридом и диазومتаном. Если бы реакция протекала по направлению, характерному для низкомолекулярных реагентов, конечным продуктом реакции была бы полиизопропенилкарбоновая кислота:



Однако в результате реакции промежуточных кетеновых групп с соседними непрореагировавшими хлорангидридными группами образуются β-кетокетеновые циклы, которые при последующих гидролизе и декарбоксилировании превращаются в пятичленные циклические кетоны:



Под **эффектом соседних звеньев** понимают изменение реакционной способности функциональной группы или звена под влиянием уже прореагировавшей соседней группы. Этот эффект имеет место в десятках реакций гидролиза, циклизации, галогенирования, эпоксидирования и многих других реакциях превращения полимеров. Например, гидролиз сополимеров акриловой или метакриловой кислоты с небольшим (не более 1%) количеством *n*-нитрофенилметакрилата протекает с гораздо большей скоростью, чем низкомолекулярный аналог – *n*-нитрофениловый эфир изомасляной кислоты. Причина – изменение механизма реакции: гидролиз эфирных групп в сополимере идет не под действием «внешних ионов» OH^- , а соседних ионизированных карбоксильных групп:



Прореагировавшие соседние группы могут оказывать и ингибирующее влияние на реакционную способность данной группы. Об этом свидетельствуют, например, данные по щелочному гидролизу полиметакриламида, который не проходит до конца из-за блокирования амидной группы двумя ионизированными карбоксильными группами, и ряда других реакций (хлорирования полиэтилена, гидролиза, сольволиза, окисления и др.).

Реакционная способность группы *R* может зависеть от того, в составе какой триады – изо-, гетеро- или синдиотактической – эта группа находится (рис 3.1).

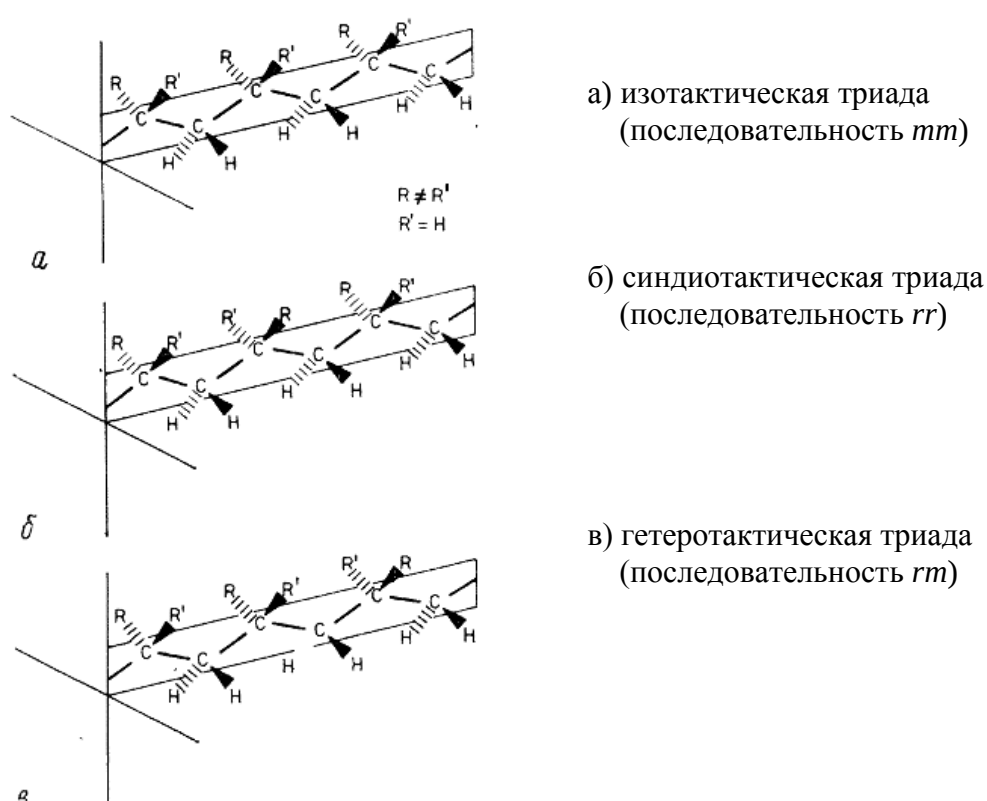


Рис. 3.1. Типы стереорегулярности в полимерах

Так, гидролиз изотактических сополимеров метакриловой кислоты с различными метакрилатами протекает с большей скоростью, чем гидролиз атактических сополимеров. Ярким примером влияния **стереохимической структуры цепи** на внутримолекулярную реакцию является циклизация полиакриловой кислоты: при обработке синдиотактического полимера тионилхлоридом ангидридные циклы не образуются, тогда как с изотактической поликислотой эта реакция идет легко. Напротив, скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида при 175–185 °С пропорциональна доле синдиотактических триад в полимере.

На кинетику макромолекулярной реакции может влиять как **конформация цепи**, так и ее изменение с конверсией. С одной стороны, от этих факторов зависит вероятность сближения двух участвующих в реакции, но удаленных вдоль цепи звеньев, как это имеет место при внутримолекулярном катализе; с другой – сворачивание или разворачивание макромолекулярного клубка в ходе реакции соответственно уменьшает или увеличивает доступность функциональных групп полимера для атаки низкомолекулярного реагента.

Влияние степени свернутости полимерного клубка на кинетику гидролиза ацетатных групп подтверждается данными по гидролизу сополимеров винилацетат – виниловый спирт различного состава. С увеличением содержания гидроксильных групп в сополимере (при этом «улучшается» качество растворителя) возрастает скорость реакции и при содержании ОН-групп примерно 20 % кинетические кривые становятся линейными. Очевидно, при таком составе цепи настолько развер-

нуты, что все ацетатные группы становятся в равной степени доступны для гидролизующего агента и реагируют с одинаковой скоростью.

Аналогичное проявление конформационного эффекта наблюдается при кватернизации поли-4-винилпиридина. В ходе реакции из-за электростатического отталкивания прореагировавших групп клубок сначала разворачивается, но с конверсией ухудшается качество растворителя и макромолекула начинает сворачиваться и реакция замедляется.

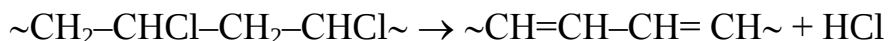
Еще большее влияние на кинетику реакции может оказывать ухудшение качества растворителя, если в результате такой замены возникают надмолекулярные структуры или реакция протекает в твердой полимерной матрице. Такие эффекты наблюдаются, например, в реакциях с участием целлюлозы, скорость которых зависит от морфологии полимера. Эта зависимость объясняется изменением диффузионной доступности функциональных групп. Например, на глубину конверсии при ацетилировании целлюлозы влияет влажность исходного полимера, которая влияет на морфологию целлюлозы, увеличивая доступность гидроксильных групп.

Еще ярче *надмолекулярные эффекты* проявляются в реакциях полимеров в твердом состоянии. С увеличением степени упорядоченности надмолекулярных структур затрудняется доступ реагента к функциональным группам полимера. Так, при хлорировании полиэтилена в твердой фазе аморфные участки хлорируются быстрее, чем кристаллические, поэтому линейный полиэтилен реагирует медленнее, чем разветвленный.

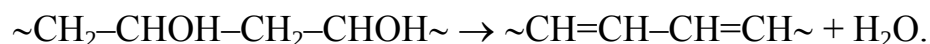
Таким образом, макромолекулярные реакции отличаются специфическими особенностями, обусловленными длинноцепным строением полимерного реагента.

Внутримолекулярные реакции – это реакции, в которых участвуют функциональные группы или атомы одной и той же макромолекулы. Как и полимераналогичные превращения, внутримолекулярные реакции не сопровождаются существенным изменением степени полимеризации.

Примерами внутримолекулярных реакций могут служить реакции, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных продуктов и приводящие к образованию соединений с сопряженными связями. К ним относятся дегидрохлорирование поливинилхлорида:



и дегидратация поливинилового спирта:



В результате внутримолекулярной реакции происходит циклизация полимеров, приводящая к синтезу термостойких полимеров. Например, при нагревании полиакрилонитрила в контролируемой кислородной среде образуется продукт следующего строения:



Реактивы: поливиниловый спирт, формалин (40 %-ный раствор формальдегида); соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); AgNO_3 , 1 %-ный раствор.

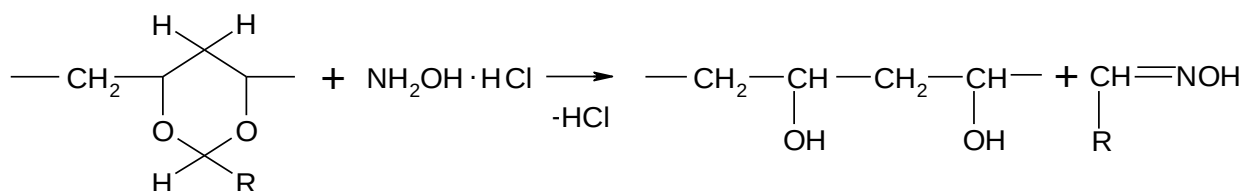
Методика работы: В колбу наливают 70 мл воды, нагревают ее до 70–80 °С и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют 5 г поливинилового спирта. В полученный раствор при 60 °С загружают 6,9 г формальдегида, а затем 3,5 % (от суммарной загрузки) соляной кислоты. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании по следующему режиму:

Температура, °С	60	от 60 до 75	от 75 до 90	90
Время, ч	2	2	1,5	1

Определяют выход полимера, содержание ацетальных групп и рассчитывают массовый и мольный состав поливинилформала.

Определение ацетальных (кетальных) групп

Метод основан на взаимодействии солянокислого гидроксилamina и ацеталей (кеталей) с последующим титрованием выделившейся кислоты щелочью:



По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп или винилацетальных звеньев.

Реактивы: гидроксилламин солянокислый, 1 н. водный или спиртовой раствор; этанол; NaOH, 0,5 н. раствор; бромфеноловый синий, 0,1 %-ный раствор.

Оборудование: колбы конические емкостью 100 мл, обратный холодильник, водяная баня, бюретка, пипетка 25 мл, цилиндр мерный на 100 мл, аналитические весы.

Методика работы: Навеску (~ 1,0–1,5 г) измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, приливают 30–50 мл спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Если анализируемый полимер не растворяется в этаноле, в качестве растворителя применяют водно-спиртовую смесь (соотношение воды и спирта подбирают опытным путем). Затем добавляют 25 мл 1 н. раствора солянокислого гидроксилламина (спиртового или водного) и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1–1,5 ч. Для растворения осадка поливинилового спирта через верх холодильника в колбу наливают около 50 мл воды. Содержимое колбы перемешивают и снова нагревают 10–15 мин. Раствор охлаждают и титруют щелочью в присутствии 4–5 капель раствора бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую.

Анализируют две навески. Из полученных результатов берут среднее значение. Предварительно определяют кислотное число поливинилацетата и вносят соответствующую поправку.

Содержание ацетальных групп X (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_2 - V_1 - V_3) \cdot F \cdot K \cdot 100}{q}, \quad (3.1)$$

где V_1 – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы; V_2 – объем раствора щелочи, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл; V_3 – поправка на кислотность ацетата, мл; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора щелочи; q – навеска ацетата, г; K – количество ацетальных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г ($K = 0,5 \text{ М}/1000$, где М – молекулярная масса ацетальной группы $-\text{O}-\text{CHR}-\text{O}-$).

Лабораторная работа 3.2

Получение поливинилкетала

Цель работы: получение поливинилкетала полимераналогичными превращениями поливинилового спирта, определение состава полученного полимера.

Реактивы: поливиниловый спирт; циклогексанон ($\rho = 0,947 \text{ г/см}^3$); соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); AgNO_3 , 1 %-ный раствор.

Оборудование: как в работе 3.1.

Методика работы: В реакционной колбе нагревают до 70–80 °С 60–70 мл воды и порциями (по мере растворения) добавляют при перемешивании 5 г поливинилового спирта. Полученный раствор охлаждают до 50 °С и вносят 11,2–16,5 г циклогексанона и соляной кислоты в количестве 1 % от суммарной загрузки. Кеталирование проводят при 45–50 °С при интенсивном перемешивании в течение 1–1,5 ч.

После охлаждения кеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера и многократно промывают в колбе с теплой водой до отсутствия циклогексанона и ионов Cl^- (проба с AgNO_3). При необходимости для высаживания кетала используют 10 %-ный раствор NaCl .

Полученный полимер сушат на воздухе до постоянной массы, определяют содержание кетальных групп (как в работе 3.1) и рассчитывают массовый и мольный состав.

Лабораторная работа 3.3

Химические превращения поливинилхлорида

Цель работы: провести дегидрохлорирование поливинилхлорида и определить количество дегидрохлорированных звеньев.

Реактивы: поливинилхлорид; соляная кислота, 0,1 н. раствор; аммиак, 0,1 Н раствор; AgNO_3 , 1 %-ный раствор; метиловый оранжевый, 1 %-ный раствор; лакмус, 1 %-ный раствор.

Оборудование: прибор для дегидрохлорирования (пробирка с П-образной трубкой), глицериновая баня, колбы конические емкостью 50 мл, бюретка 25 мл, термометр на 200 °С.

Методика работы: **А. Качественное изучение дегидрохлорирования поливинилхлорида.** В пробирку для дегидрохлорирования помещают около 0,5 г поливинилхлорида, закрывают пробкой с отводной П-образной трубкой. Пробирку помещают в глицериновую баню и нагревают до температуры 170–175 °С. Конеч трубки погружают в пробирку с раствором нитрата серебра, а затем в пробирку с дистиллированной водой, в которую добавлено несколько капель лакмуса. Через несколько минут наблюдают за изменениями в пробирках.

Б. Количественное изучение дегидрохлорирования поливинилхлорида. В пробирку для дегидрохлорирования помещают навеску поливинилхлорида около 1 г, взвешенную с точностью 0,0001 г, закрывают пробкой с отводной П-образной

трубкой, конец которой должен быть погружен в раствор аммиака (25 мл 0,1 н. раствора). Пробирку помещают в глицериновую баню и нагревают до температуры 170–175 °С (необходимо следить за равномерным повышением температуры и не допускать засасывания раствора аммиака в пробирку с поливинилхлоридом) и выдерживают при заданной температуре в течение 15 мин.

Затем непрореагировавший аммиак оттитровывают 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии 1–2 капель индикатора метилового оранжевого. Параллельно титруют холостую пробу (25 мл 0,1 н. раствора аммиака).

Количество хлористого водорода (X , %), выделившегося из навески поливинилхлорида, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 100 \cdot 0,00365}{m}, \quad (3.2)$$

где V и V_1 – объемы раствора соляной кислоты, пошедшие на титрование холостой и анализируемой пробы, мл; F – поправка к титру 0,1 н. раствора соляной кислоты; m – масса навески, г; 0,00365 – количество соляной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, г.

Рассчитывают количество хлористого водорода, выделившегося из навески поливинилхлорида, и количество дегидрохлорированных звеньев (в %) в исходном полимере.

Вопросы коллоквиума

1. Особенности химических реакций полимеров.
2. Реакции в цепях полимеров, происходящие без существенного изменения молекулярной массы.
3. Главные и побочные реакции при получении поливинилбутираля из поливинилацетата.

3.2. Реакции полимеров с изменением молекулярной массы

Межмолекулярные реакции – реакции, в результате которых между макромолекулами полимера возникают химические связи и происходит сшивание макромолекулярных цепей. В этих реакциях макромолекулы выступают как единое целое и возникновение даже одной поперечной химической связи между линейными макромолекулами достаточно для того, чтобы они утратили кинетическую самостоятельность.

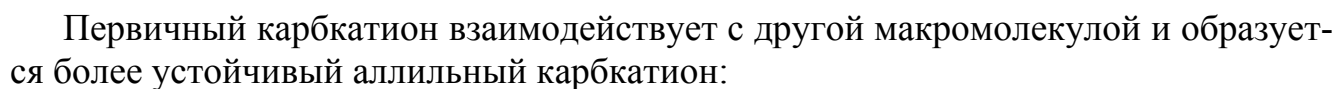
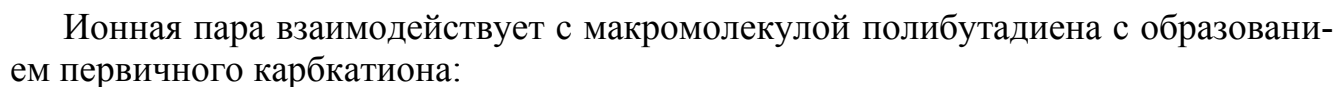
Межмолекулярные реакции могут происходить либо в результате взаимодействия функциональных групп разных макромолекул друг с другом, либо при химическом взаимодействии макромолекул с помощью низкомолекулярных веществ, специально вводимых в систему, либо путем инициирования межцепных реакций воздействием различных источников энергии (тепла, света, радиационно-

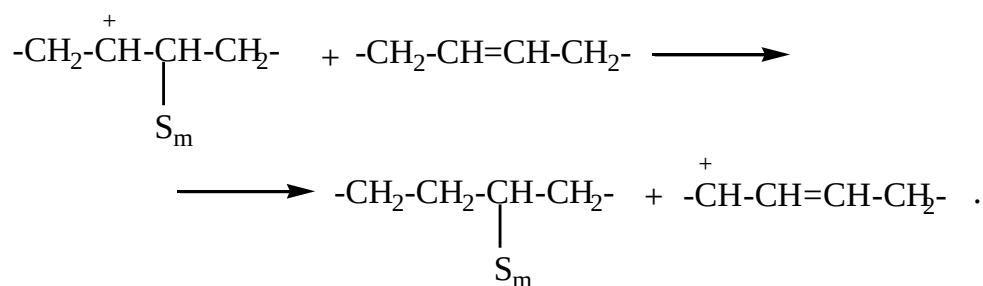
Переход от линейных полимеров к сетчатым структурам в результате межмолекулярных реакций сопровождается потерей растворимости, способности плавиться, а также изменением физико-химических и физико-механических свойств полимера. Изменение свойств тем более существенно, чем больше частота сшивок. В зависимости от количества сшивок можно получить полимерные материалы от мягких эластичных до совершенно твердых.

Вулканизация каучуков – процесс, при котором каучук превращается в резину в результате соединения линейных макромолекул поперечными связями в пространственную сетку.

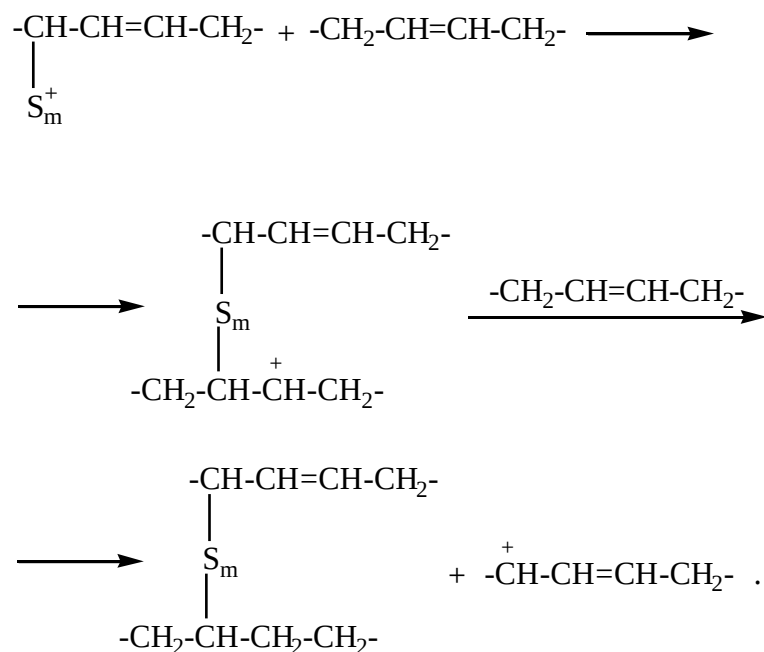
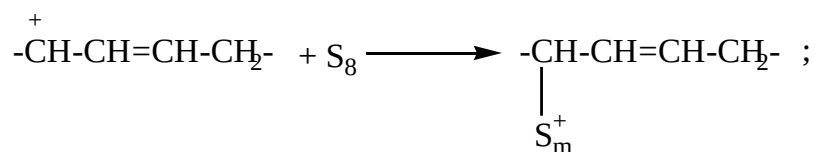
Наиболее распространенным вулканизирующим агентом является сера. В зависимости от природы добавок (ускорители, активаторы) вулканизация происходит по радикальному либо по ионному механизму.

Так, например, при высокой температуре циклическая сера распадается на ионные пары или разделенные ионы:





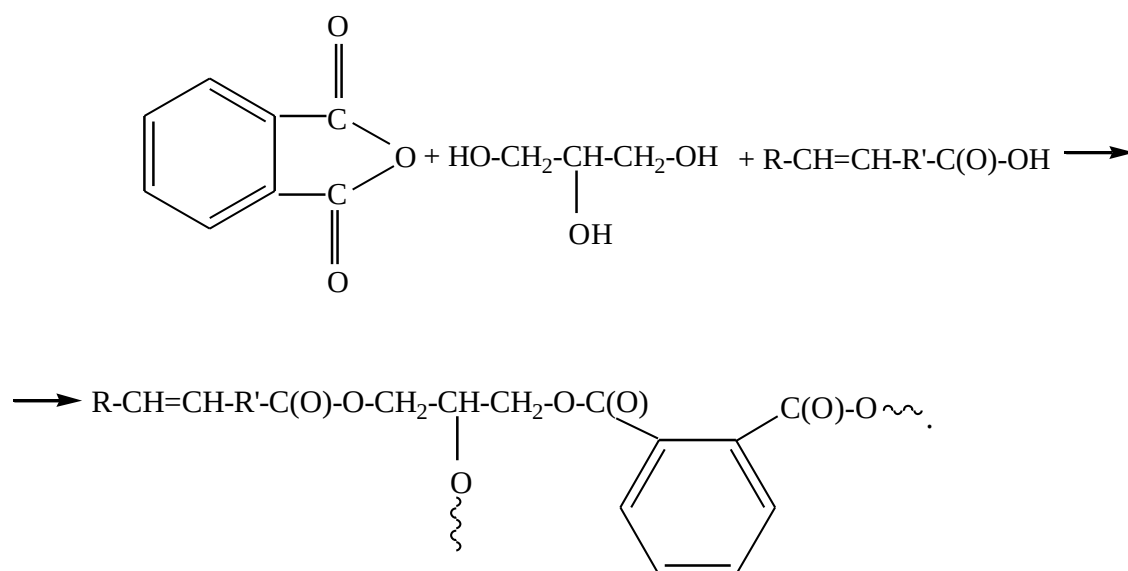
Далее в реакции участвует сера, возникают сшивки и регенерируется карбкатион:



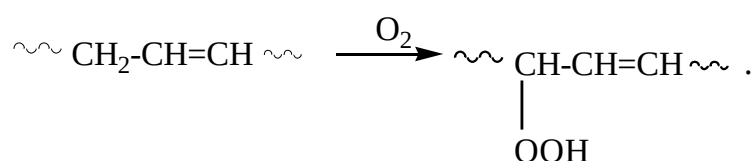
При серной вулканизации натурального каучука максимум прочности при достаточно большой эластичности (850 %) наблюдается при введении 4–5 % серы, при этом в сшивании принимает участие 1–2 % мономерных звеньев макромолекулы. Такое количество серы вводится в каучук при превращении в резину, которая применяется при производстве автомобильных шин и камер. При содержании более 32 % серы каучук превращается в эбонит – жесткий и прочный материал, практически не способный к деформации.

Сшивание каучуков может происходить под действием соединений серы, пероксидов, диизоцианатов, оксидов металлов и других агентов.

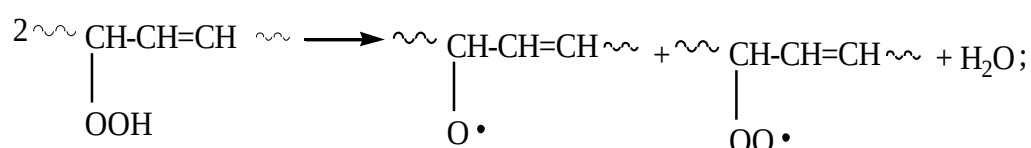
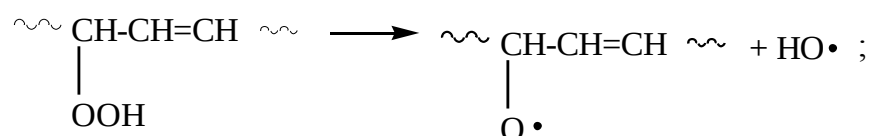
Высыхание лаков и красок – результат полимеризации по кратным связям в радикалах карбоновых кислот полиэфиров, инициированной кислородом. Основой многих лаков и красок являются полиэфиры, содержащие ненасыщенные связи на концах цепи, которые вводятся добавлением жирных ненасыщенных монокарбоновых кислот при синтезе полимера. Например, алкидные смолы – продукты взаимодействия поликарбоновых кислот (фталевой), полиспиртов (глицерина) и небольшого количества одноосновных жирных кислот (олеиновой или линолевой):

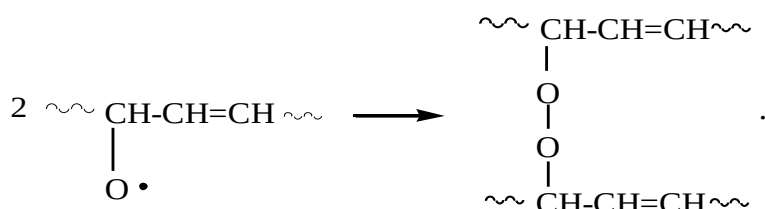
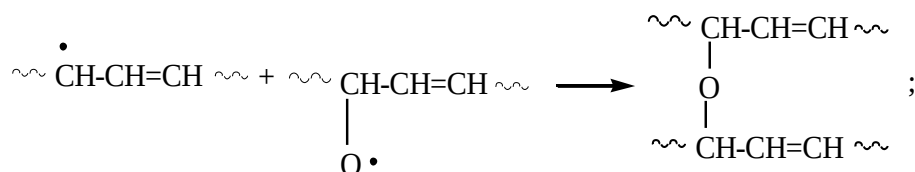
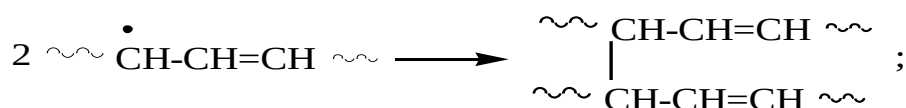
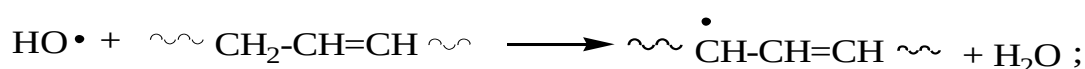
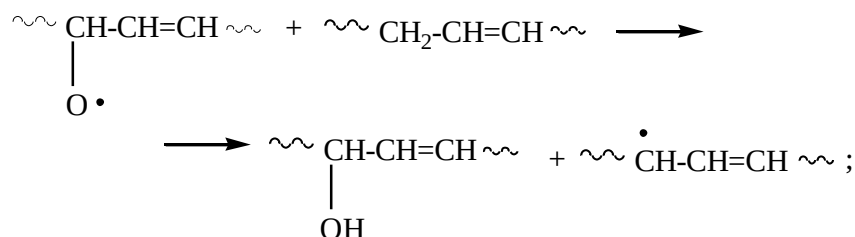
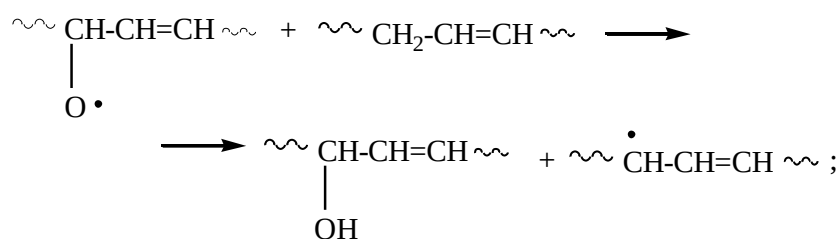


Сшивка алкидных полиэфиров осуществляется кислородом воздуха. Несопряженные двойные связи образуют аллильные гидропероксиды в результате реакции с кислородом:



Гидропероксиды претерпевают следующие превращения:

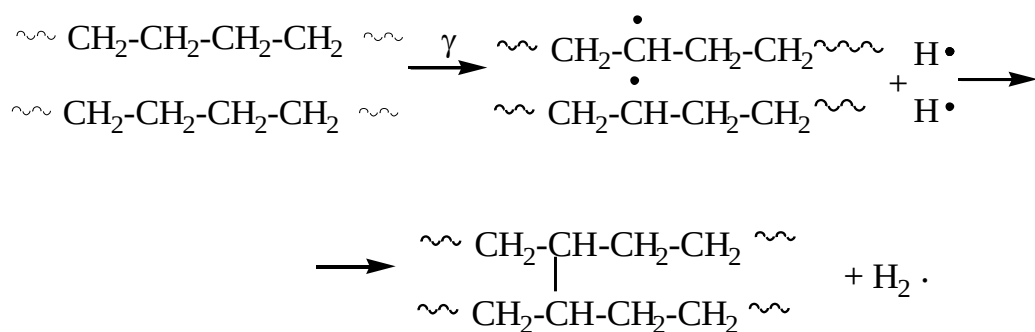




В результате подобных превращений возникают углерод-углеродные и углерод-кислородные сшивки. Для ускорения процесса структурирования добавляют соли жирных кислот (свинца, железа, кобальта).

Сопряженные двойные связи реагируют с кислородом с образованием циклических пероксидов, которые распадаются с образованием макрорадикалов, взаимодействующих с другими макромолекулами. В результате формируются сшивки.

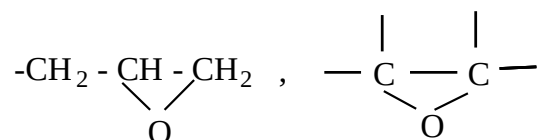
Радиационно-химическое сшивание макромолекул осуществляется при действии на полимеры быстрых электронов, γ - или рентгеновского излучения. Сущность этого процесса заключается в возбуждении макромолекул и образовании макрорадикалов, которые затем рекомбинируют. При этом часто выделяются низкомолекулярные продукты. Например, полиэтилен под действием излучения высокой энергии отщепляет водород, что приводит к сшиванию полимера:



Дублением называется химическое взаимодействие дубящих веществ с функциональными группами макромолекул белков, которое приводит к образованию поперечных связей между ними. Белковое вещество кожи состоит в основном из белка коллагена, а дубящими веществами являются соли хрома, алюминия, титана, цинка и т. д. Дубящее действие определяется способностью иона металла образовывать стабильные комплексы, содержащие не менее двух центральных атомов, с функциональными группами коллагена. Особенностью этого процесса является то, что он протекает гетерогенно. В реакцию вступают функциональные группы (–ОН, –СООН, –SH и др.) белка коллагена, находящиеся на поверхности. Дубление приводит к резкому изменению физико-химических и физико-механических свойств кожи: уменьшается степень набухания в воде, увеличивается прочность, стойкость к действию ферментов, различных химических веществ, устойчивость к нагреванию во влажном состоянии. Таким образом, в результате дубления кожа приобретает ценные специфические свойства, которые делают ее пригодной для изготовления изделий и их эксплуатации.

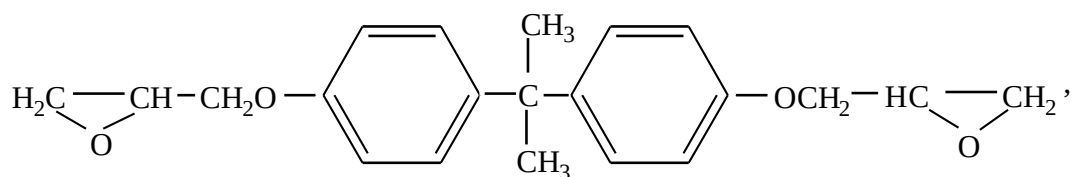
Отверждением называют необратимое превращение жидких линейных реакционноспособных полимеров с небольшой молекулярной массой в твердые, нерастворимые, неплавкие трехмерные полимеры. Оно происходит как за счет собственных функциональных групп полимера (отверждение фенолформальдегидной смолы), так и за счет специально вводимых молекул *отвердителя*. Примером последнего может служить отверждение эпоксидных смол.

Эпоксидными смолами называют олигомеры, содержащие в молекуле не менее двух глицидиловых или α -окисных (эпоксидных) групп:



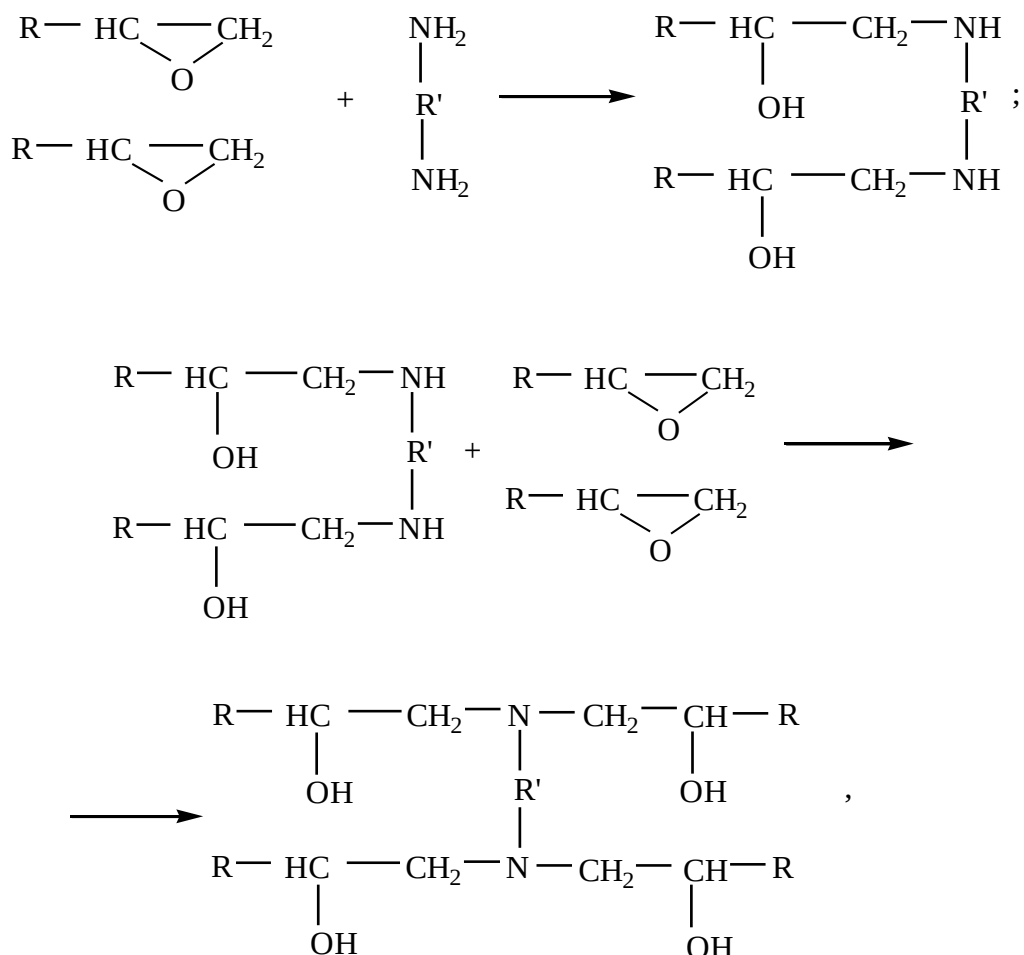
и способные превращаться в полимеры пространственного строения. Эпоксидное кольцо – напряженная структура, что обуславливает высокую реакционную способность эпоксисоединений.

Основной вид жидких эпоксидных смол, выпускаемых промышленностью – эпоксидиановые, содержащие фрагмент *диана* (диглицидиловый эфир дифенилпропана):



В качестве отвердителей эпоксидных смол используют первичные алифатические и ароматические диамины (гексаметилендиамин, фенилендиамин, полиэтиленполиамин и др.), дициандиамид, ангидриды дикарбоновых кислот.

В случае применения, например, первичных диаминов отверждение проходит по следующей схеме:



где R – остаток смолы, R' – алифатический или ароматический радикал.

Поперечные связи в отвержденных эпоксидиановых смолах расположены сравнительно редко. Поэтому они менее хрупкие, чем фенолформальдегидные. Эпоксидные клеи имеют хорошую адгезию к стеклу, керамике, древесине, пластмассам, металлам. Клеевые швы устойчивы к действию воды, неполярных растворителей, кислот, щелочей и характеризуются высокой механической прочностью.

Реакциями *деструкции* называются реакции, протекающие с разрывом связей основной макромолекулярной цепи и приводящие к понижению молекулярной массы полимера без существенного изменения его химического состава.

Деструкция является очень важной реакцией в химии высокомолекулярных соединений. В частности, реакции деструкции используют:

- в исследовательских целях для определения строения и состава высокомолекулярных соединений;
- для получения низкомолекулярных веществ из природных полимеров (глюкозы из крахмала, аминокислот из белков);
- для облегчения переработки полимеров за счет частичного снижения их молекулярной массы (при этом улучшается растворимость, снижается температура размягчения и плавления);
- для регенерации отходов синтетических полимеров.

Однако чаще деструкция полимеров является нежелательной реакцией и приводит к ухудшению свойств полимера при их переработке и эксплуатации.

Различают два типа деструкции: *цепная деструкция* (деполимеризация) и *деструкция по закону случая*. В первом случае деструкция начинается с концов цепи и заключается в последовательном отщеплении мономерных звеньев. Молекулярная масса макромолекулы при этом уменьшается постепенно.

Деструкция второго типа происходит в результате разрыва цепи в любом случайном месте, при этом образующиеся осколки велики по сравнению с размером мономерного звена. Молекулярная масса макромолекулы сразу резко уменьшается.

Деполимеризация специфична и характерна для некоторых полимеров, полученных цепной полимеризацией (например, нагревание полиметилметакрилата приводит к образованию мономера с выходом, близким к 100 %). К этому типу можно отнести расщепление некоторых природных полимеров под действием ферментов. Деструкция по закону случая возможна для всех полимеров. Эти два вида деструкции могут протекать одновременно либо раздельно.

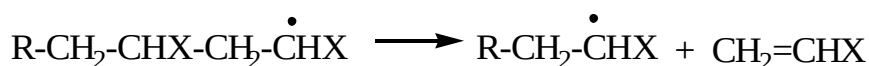
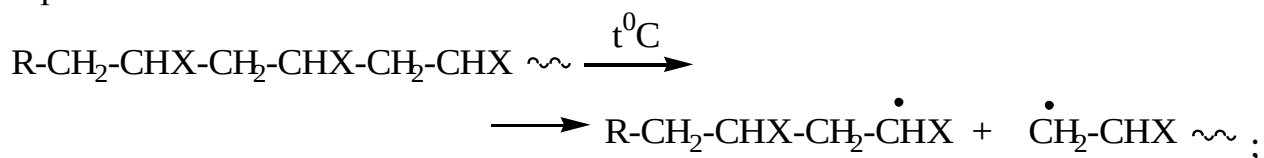
Как правило, инициирование деструкции происходит в местах так называемых «слабых связей»:

- аномальное соединение мономерных звеньев («голова к голове»);
- пероксидные фрагменты ($-\text{O}-\text{O}-$) в цепи;
- места разветвлений в цепи;
- связь в β -положении относительно кратной в диенах и др.

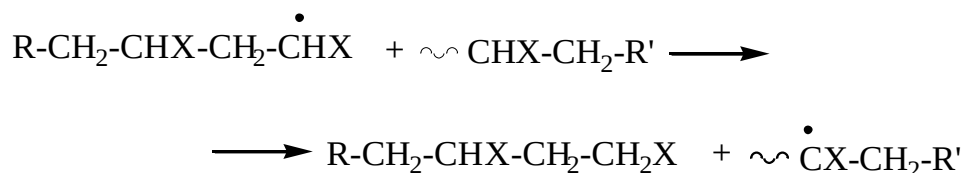
Деструкция полимеров может протекать под действием физических факторов (тепловое и механическое воздействия, световое и радиационное излучения) и химических реагентов (кислород, озон, вода, кислоты, щелочи и т. п.). В послед-

нее время в связи с проблемой охраны окружающей среды и все более широким применением полимеров в сферах их контактирования с живыми организмами (например, полимерные материалы, введенные в живой организм для лечения или протезирования), значительно возрос интерес к созданию *биоразлагаемых* полимерных материалов, способных разлагаться в естественных условиях под действием микроорганизмов, ферментов, солнечного света и т. п.

Термическая деструкция – один из наиболее распространенных видов деструкции. Она протекает, как правило, по цепному свободнорадикальному механизму. В зависимости от строения макромолекул разрушение связей при нагревании может происходить как по закону случая, так и по механизму деполимеризации. Однако первой стадией процесса всегда является образование макрорадикалов в результате разрыва наиболее ослабленных связей в макромолекуле, затем макрорадикалы или деполимеризуются или вовлекаются в реакцию передачи цепи с образованием нового макрорадикала и макромолекулы с меньшей молекулярной массой:



или



Деполимеризация начинается при некоторой предельной температуре ($T_{\text{пред}}$). При оценке склонности полимера к деполимеризации исходят из равновесия:



где $k_{\text{н}}$ и $k_{\text{д}}$ – константы скорости реакций роста и деполимеризации цепи.

Приняв $[M_{X+1}^*] \approx [M_X^*]$, можно получить выражение для константы равновесия реакции (3.3):

$$K = \frac{k_{\text{н}}}{k_{\text{д}}} = \frac{[M_{X+1}^*]}{[M_X^*] \cdot [M]} = \frac{1}{[M]} \quad (3.4)$$

Известно, что $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$. При $\Delta G = 0$ $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$. Тогда

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.5)$$

или

$$T_{пред} = \frac{\Delta H^0}{\left(\Delta S^0 + R \ln [M]_{крит} \right)}. \quad (3.6)$$

Так как ΔH^0 и ΔS^0 – величины отрицательные, то чем больше по абсолютной величине ΔH^0 , тем больше константа равновесия и меньше вероятность деполимеризации (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Влияние строения полимера и теплоты полимеризации на выход мономера при деполимеризации

Полимер	Мономерное звено	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Выход мономера, %
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	42–54	90–100
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	84	Почти нет
Полистирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	71	> 40
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	92–104	Почти нет

Уравнение (3.6) показывает линейную зависимость $\ln [M]_{крит}$ от $1/T$ с отрицательным наклоном, что означает увеличение концентрации мономера, находящегося в равновесии с полимером, при повышении температуры.

Таким образом, термодинамическими условиями деполимеризации являются $T > T_{пред}$ и $[M] < [M]_{крит}$. Для большинства виниловых полимеров при $T > 200$ °С равновесные концентрации мономеров не превышают 10^{-3} – 10^{-5} моль/л. Однако при высоких температурах мономер, образующийся в результате деполимеризации, быстро улетучивается, поэтому условие $[M] < [M]_{крит}$ обычно выполняется.

Соблюдение термодинамических критериев является необходимым, но не достаточным условием деполимеризации. Для ее развития необходимо, чтобы макро-радикалы с активным центром на конце цепи были достаточно устойчивы, а по-

лимер не содержал бы подвижных атомов водорода, обычно находящихся при третичных атомах углерода. В случае полиметилметакрилата выполняются оба условия, способствующие деполимеризации. Поэтому при термическом распаде этого полимера выход мономера близок к количественному. Для полистирола и полиизобутилена выполняется одно из перечисленных выше условий. В продуктах термического распада этих полимеров доля мономера достаточно высока.

В случае полиэтилена и большинства других полиолефинов не выполняется ни одно из условий, способствующих деполимеризации. При термическом распаде полиэтилена образуется олигомер со средней молекулярной массой 700. Почти каждая молекула олигомера содержит на конце двойную связь.

Стойкость полимеров к термической деструкции определяется прочностью химической связи в основной цепи. Термический распад наименее стойких полимеров поливинилхлорида и полиметилметакрилата начинается при 150 и 220 °С, наиболее стойких – полидиметилсилоксана, политетрафторэтилена, полиимида – при 300, 400, 450 °С соответственно.

В ряду полиолефинов термическая устойчивость понижается в последовательности:

полиэтилен > полипропилен > полистирол >
> полиизобутилен > поли- α -метилстирол.

Гетероцепные полимеры распадаются главным образом вследствие разрушения связей углерод–гетероатом. В результате термического разложения таких полимеров образуется сложная смесь продуктов. Например, полиэтилентерефталат разлагается с образованием терефталевой кислоты, ацетальдегида, оксида углерода, бензойной, ацетилбензойной кислот, ацетофенона, этилена, метанола и др. При термической деструкции полиамидов выделяются метан, этан, бутан, этилен и др.

Механическая деструкция вызывается действием на полимер различных механических нагрузок, превосходящих энергию химических связей в макромолекуле. В результате происходит разрыв валентных связей основной цепи макромолекулы с образованием макрорадикалов, способных инициировать дальнейшие превращения. В итоге может изменяться структура полимера и уменьшаться его молекулярная масса. Механическая деструкция протекает при размоле и вальцевании полимеров, при интенсивном перемешивании их растворов скоростными мешалками, при пропускании растворов и расплавов полимеров через капиллярные отверстия, а также в процессе эксплуатации изделий из полимеров, претерпевающих различные виды деформации.

Примером применения механической деструкции в промышленности является *пластикация* каучука. Перед вулканизацией каучук подвергают предварительной обработке, пропуская между двумя вращающимися валами, в результате чего жесткий каучук переходит в мягкую пластичную и даже полужидкую массу.

При исследовании механической деструкции выявлен ряд интересных закономерностей. Например, чем больше молекулярная масса макромолекулы, тем в большей степени она подвергается деструкции. Таким образом, механическая де-

струкция не только снижает среднюю молекулярную массу полимера, но и сужает молекулярно-массовое распределение.

Ультразвуковая деструкция наблюдается при действии на разбавленный раствор полимера звука частотой более 20 кГц и сопровождается уменьшением молекулярной массы. Ультразвуковую деструкцию рассматривают как частный случай механической деструкции, так как высокочастотные колебания – это тоже механическое воздействие, что подтверждается схожими закономерностями протекания этих процессов.

Радиационная деструкция происходит под влиянием ионизирующих излучений (α -, β -, γ -, рентгеновских лучей, потока быстрых электронов) и протекает по свободно-радикальному механизму. Разрыв связей С–С и С–Н приводит к образованию макрорадикалов и низкомолекулярных радикалов, таких как $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{H}$, которые, отрывая атом водорода от макромолекул, выделяются в виде соответствующих газов. В результате облучения в зависимости от типа полимера могут протекать следующие процессы:

- сшивание макромолекулярных цепей;
- деструкция и распад макромолекул с образованием летучих продуктов и молекул меньших размеров, вплоть до превращения полимеров в вязкие жидкости;
- изменение числа и характера двойных связей.

Перечисленные процессы могут протекать одновременно, но с различными скоростями. Отличительной особенностью этого вида деструкции является то, что полимер практически никогда не разрушается до мономера. Доза облучения, приводящая к структурным изменениям в полимере, зависит от его строения: наличие двойных связей или ароматических колец увеличивает стойкость к облучению.

Фотодеструкция вызывается действием на полимер световой энергии, что происходит всегда в процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов даже при относительно низких температурах. Следствием фотодеструкции является изменение свойств полимера: снижается растворимость, ухудшаются оптические свойства, повышается хрупкость, изменяется окраска и т. п.

Фотохимические превращения происходят в полимере под действием ультрафиолетового ($180 < \lambda < 400$ нм) и видимого света ($400 < \lambda < 800$ нм), если полимер содержит химические связи или группы, поглощающие свет в этих областях спектра (так называемые хромофорные группы). При поглощении фотона хромофорные группы переходят в возбужденное состояние, энергия которого может превысить энергию диссоциации химической связи. В этом случае связь диссоциирует с образованием радикалов, которые вызывают вторичные, так называемые темновые, фотохимические реакции распада, деполимеризации, изомеризации, передачи цепи и т. д.

Солнечный свет, достигший поверхности Земли, содержит ультрафиолетовый участок спектра с $\lambda > 270$ нм. Казалось бы, что интенсивной фотодеструкции должны подвергаться лишь полимеры, содержащие в макромолекулах хромофорные группы, поглощающие свет в близкой области, – карбонильные ($\lambda = 279; 285$ нм), ароматические ($\lambda > 193; 260$ нм). Однако фотодеструкции под действием ес-

тественного освещения подвергаются практически все полимеры. Это обусловлено содержанием хромофорных групп в составе случайных примесей (пластификаторов, стабилизаторов) и в продуктах окисления полимера. Такие неконтролируемые хромофорные группы могут инициировать фотодеструкцию полимера, выступая в качестве фотосенсибилизаторов или фотоинициаторов. Молекулы сенсибилизатора, поглотившие квант света, передают энергию возбуждения макромолекулам, что приводит к диссоциации химических связей. Фотоинициатор под действием света распадается на радикалы, которые инициируют цепные реакции с участием макромолекул.

Первичные процессы в полимерах, проходящие под действием света, зависят от природы хромофорной группы. Как уже указывалось, наиболее часто встречаются карбонильные и ароматические хромофорные группы. В карбоцепных полимерах, содержащих только ординарные С–С-связи и изолированные двойные С=С-связи, не поглощающих излучение с $\lambda > 190$ нм, под действием света отщепляются в основном боковые группы или водород и образуются макрорадикалы, которые затем вызывают дальнейшие превращения.

В большинстве случаев фотодеструкция сопровождается гидролизом и окислением под действием влаги и кислорода воздуха и имеет весьма сложный характер (*фотоокислительная деструкция*).

Часто фотодеструкция определяет срок службы полимеров, синтетических и натуральных волокон, резиновых изделий, лакокрасочных покрытий.

Отметим, что процесс фотодеструкции является одним из наиболее важных природных факторов, способствующих утилизации отходов полимерных материалов.

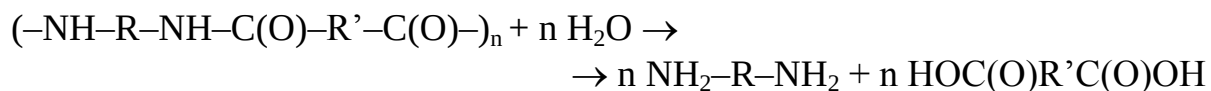
Химическая деструкция протекает под действием различных химических реагентов: воды, кислот, оснований, спиртов, аминов, окислителей. Химическая деструкция наиболее характерна для гетероцепных полимеров и протекает избирательно – с разрывом связи углерод-гетероатом. Связь С–С устойчива к действию химических агентов, поэтому предельные карбоцепные полимеры обычно мало склонны к химической деструкции.

Распространенным видом химической деструкции является *гидролиз* – расщепление химической связи с присоединением молекулы воды. Катализаторами процесса являются кислоты, основания, ферменты. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей в макромолекуле. Гидролитическая деструкция может сопровождаться гидролизом боковых функциональных групп, вызывающим изменение химического состава полимера. При гидролизе связей основной макромолекулярной цепи происходит уменьшение молекулярной массы, но вновь возникающие концевые группы не отличаются по своей природе от концевых групп исходного полимера.

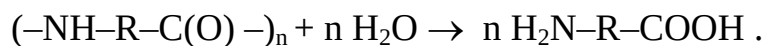
Большое практическое значение имеет гидролиз природных полиацеталей – полисахаридов (крахмала и целлюлозы), при полном гидролизе которых образуется глюкоза.

Гидролитической деструкцией белков, катализируемой кислотами, щелочами или ферментами, получают пептиды и α -аминокислоты.

Синтетические полиамиды гидролизуются до соответствующих мономеров: диаминов и дикарбоновых кислот:

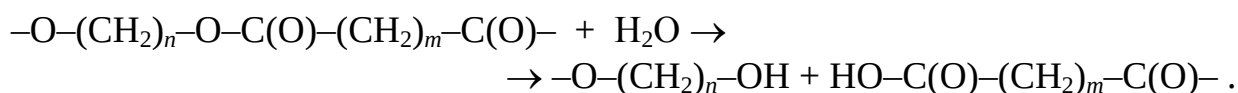


или аминокислот:



Этот метод имеет большое значение при регенерации и вторичном использовании изделий из полиамидов.

Сложные полиэфиры также гидролизуются в присутствии кислот и щелочей. При гидролитическом расщеплении эфирной связи возникают спиртовые и кислотные концевые группы:



Легче гидролизуются полиэфиры гликолей и алифатических дикарбоновых кислот. Полиэфиры, образованные ароматическими кислотами, более устойчивы к гидролизу.

Карбоцепные полимеры, как правило, гидролизу не подвергаются.

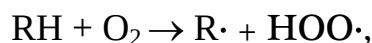
Окислительная деструкция протекает менее избирательно, чем другие виды химической деструкции. Она характерна и для гетероцепных и для карбоцепных полимеров, так как затрагивает не какой-то определенный вид связей, а любые, вплоть до связей С–Н. Отсутствие избирательности объясняется тем, что окислительная деструкция протекает по цепному радикальному механизму. Сначала с окислителем взаимодействует группа, наиболее подверженная окислению, образуется свободный радикал и начинается цепная реакция, в которой принимают участие другие группы макромолекулы.

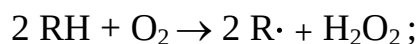
Считается, что механизм окисления полимеров не отличается от хорошо изученного радикального механизма окисления углеводов.

Инициирование окисления полимера теоретически возможно в результате окисления связей С–Н кислородом воздуха, который, находясь в триплетном би-радикальном состоянии, отличается высокой реакционной способностью. Однако эта реакция протекает с низкой скоростью. В реальных полимерах инициаторами являются примеси – остатки инициатора, соединения металлов переменной валентности, легко окисляющиеся вещества и т. п.

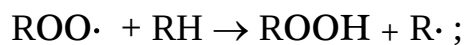
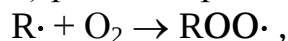
Механизм реакций окисления полимеров может быть представлен следующей схемой:

1) зарождение цепи и образование свободных радикалов

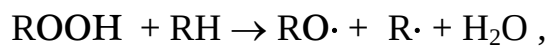




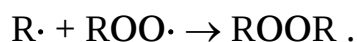
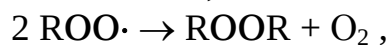
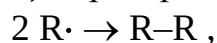
2) развитие реакционной цепи



3) вырожденное разветвление реакционной цепи



4) обрыв реакционной цепи



Скорость окислительной деструкции сильно зависит от природы полимера. Среди олефинов склонность к окислительной деструкции падает в ряду:

полиизобутилен > полибутадиен > полистирол >
> полипропилен > полиэтилен.

Для виниловых полимеров установлена следующая последовательность:

поливинилхлорид > полиметилакрилат > полиметилметакрилат > полиакрилонитрил > политетрафторэтилен.

Окислительная деструкция оказывает сильное влияние на свойства полимеров, особенно каучуков. Изменение свойств обусловлено уменьшением молекулярной массы и сшивками макромолекул. При повышении температуры процессы окисления многократно ускоряются, поэтому, в частности, резинотехнические изделия при температуре выше 80–100 °С быстро теряют прочность и эластичность.

Лабораторная работа 3.4

Реакции полимеров с изменением молекулярной массы

Цель работы: проведение реакций с уменьшением молекулярной массы полимера (деструкция) и ее увеличения (отверждение), сравнение свойств полимеров до и после химических превращений.

Реактивы: полистирол, полиметилметакрилат; KMnO_4 , 5 %-ный раствор; бромная вода; эпоксидная смола; отвердитель и ускоритель (по указанию преподавателя); ацетон; раствор HCl в ацетоне (готовят смешением 60 мл ацетона с 1,5

мл концентрированной HCl); NaOH, 0,1 н. раствор; фенофталеин, 1%-ный раствор.

Оборудование: пробирки, газоотводные трубки, предметные стекла, стаканы, конические колбы емкостью 100 и 250 мл с притертыми пробками, бюретка, аналитические весы.

Методика работы: **А. Деполимеризация.** Кусочки измельченного полиметилметакрилата смешивают в пробирке из тугоплавкого стекла с прокаленным песком в соотношении 2:1. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Длина трубки должна составлять 25–30 см. Открытый конец трубки опускают в узкую пробирку-приемник. Приемник помещают в стакан с водой, охлаждаемой льдом. Пробирку с полимером нагревают: сначала медленно, затем сильнее. Нагревание прекращают при накоплении в приемнике 0,5–1 мл жидкости – метилметакрилата. В пробирку-приемник добавляют несколько капель 5 %-ного раствора перманганата калия.

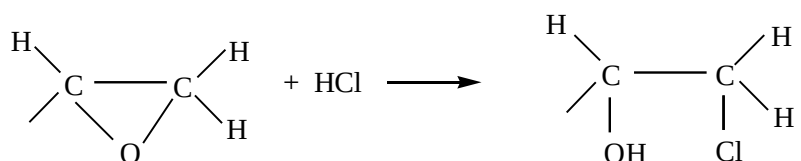
Аналогичным образом проводят деполимеризацию полистирола: кусочки полистирола помещают в пробирку, закрепляют ее наклонно в штативе, закрывают пробкой с газоотводной трубкой и нагревают. Затем газоотводную трубку опускают в пробирку с бромной водой.

Сравнивают способность обоих полимеров к термодеструкции, приводят уравнения реакций.

Б. От отверждение эпоксидной смолы

Эпоксидное число – главная характеристика эпоксидных смол. По эпоксидному числу определяют необходимое для отверждения смолы количество отвердителя.

Эпоксидное число, выраженное в процентах, показывает массовую долю эпоксидных групп в 100 г смолы. Определение эпоксидного числа основано на реакции присоединения галогеноводородной кислоты к эпоксигруппам:



Определение эпоксидного числа

Точные навески эпоксидной смолы по 0,2–0,3 г помещают в две плоскодонные колбы с притертыми пробками и наливают в каждую по 15 мл ацетонового раствора соляной кислоты. В третью колбу наливают только 15 мл ацетонового раствора соляной кислоты (холостая проба). Приготовленные смеси выдерживают 30 мин при комнатной температуре.

Объем кислоты, затраченный на взаимодействие с эпоксигруппами, определяют титриметрическим методом. Для этого избыток соляной кислоты, непрореа-

гировавший с эпоксидной смолой, оттитровывают 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

Эпоксидное число (ЭЧ) в процентах вычисляют по формуле:

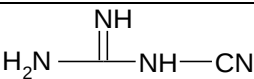
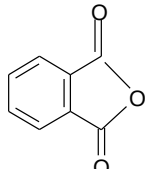
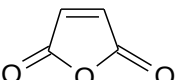
$$\text{ЭЧ} = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0043 \cdot F \cdot 100}{m}, \quad (3.7)$$

где V – объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование холостой пробы, мл; V_1 – объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование пробы с навеской эпоксидной смолы, мл; F – поправка к титру 0,1 н. раствора гидроксида натрия; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия; m – масса навески, г.

В качестве отвердителей используют амины или кислоты (ангидриды) – табл.3.2.

Таблица 3.2

Примеры отвердителей для эпоксидных смол

Отвердитель	Формула	Молекулярная масса, г/моль
Дициандиамид		84
Полиэтиленполиамин	$[-C_2H_4NH-]_n$	$n = 250-1500$
Фталевый ангидрид		148
Малеиновый ангидрид		98

Необходимое количество отвердителя рассчитывают, исходя из значения эпоксидного числа смолы (для смолы ЭД-5, например, оно составляет 5,18 %). На одну эпоксидную группу требуется одна реактивная группа отвердителя. Количество отвердителя G (в г на 100 г смолы) рассчитывают по формуле:

$$G = \frac{M}{43 \cdot n} \cdot \text{Э}, \quad (3.8)$$

где M – молекулярная масса отвердителя; n – число реактивных групп в отвердителе; 43 – молекулярная масса эпоксидной группы; Э – эпоксидное число смолы.

В качестве ускорителей можно использовать уротропин, бензимидазол и др.

На предметные стекла помещают примерно по 0,1–0,2 г эпоксидной смолы, добавляют необходимое количество отвердителя и ускорителя (последний из расчета 1% от массы эпоксидолигомера), равномерно распределяют по стеклу и выдерживают в сушильном шкафу или электроплитке при температуре 180–200 °С в течение 20–30 мин. Сравнивают растворимость в ацетоне исходной смолы и продукта отверждения.

Объясняют наблюдаемые изменения, приводят уравнения соответствующих реакций.

Вопросы коллоквиума

1. Деструкция и изменение молекулярной массы полимеров. Виды деструкции.
2. Каковы особенности термической деструкции ПВХ? Приведите схемы превращений. Механизмы термической деструкции полимеров и способы защиты.
3. Полимер имеет строение цепи АААБББААА (А и Б – составные звенья). Как он называется и каким образом может быть получен?

IV. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полимеры способны образовывать коллоидные и истинные растворы. Коллоидные растворы характеризуются агрегативной неустойчивостью и способны к самопроизвольной коагуляции. Истинные растворы полимеров являются молекулярно-дисперсными системами и отвечают основным критериям истинных растворов: 1) самопроизвольность образования, термодинамическая устойчивость, равновесность и обратимость; 2) постоянство концентрации во времени; 3) однофазность, гомогенность.

Первой стадией растворения любого полимера является его набухание. Набухание – это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объема полимера и изменением конформаций его макромолекул. Большие по размерам молекулы полимера характеризуются низкими значениями коэффициента диффузии. Поэтому смешение осуществляется медленно и его промежуточные стадии легко фиксируются. При этом благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель на промежуточных стадиях растворения не только заполняет пустоты между отдельными звеньями, но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков и расстояния между их центрами масс, не нарушая при этом сплошности полимерного тела. Последнее приводит к значительному увеличению объема полимерной фазы по сравнению с исходным. Набухший полимер фактически представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Набухание не всегда заканчивается растворением. Часто набухание идет до какого-то определенного (максимального) значения и дальнейший контакт с растворителем не изменяет ни массы, ни объема полимера (ограниченное набухание).

Состояние набухания характеризуют степенью набухания α , которую определяют как количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} = \frac{V_t - V_0}{V_0}, \quad (4.1)$$

где m_0 и V_0 – масса и объем исходного полимера; m_t и V_t – масса и объем набухшего полимера к моменту времени t .

Таким образом, за процессом набухания можно наблюдать, либо периодически взвешивая набухающее вещество (гравиметрический метод), либо измеряя объем жидкости, оставшейся после набухания (объемный метод).

Набухание может быть *ограниченным* и *неограниченным*. При неограниченном набухании процесс односторонней диффузии молекул растворителя в полимер приводит к тому, что постепенно разрушаются межмолекулярные взаимодействия, становится возможным отрыв молекул друг от друга и уже макромолекулы начинают переходить в растворитель. Таким образом, процесс неограниченного набухания самопроизвольно завершается растворением.

Если энергия взаимодействия растворителя и полимера недостаточна, чтобы преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами, то наблюдается ограниченное набухание. В этом случае самопроизвольного растворения не происходит.

Ограниченное набухание линейных полимеров может перейти в неограниченное, например, при изменении температуры.

Полимеры, имеющие пространственную сетку, образованную химическими связями, способны только к ограниченному набуханию и не могут быть переведены в растворенное состояние. Чем больше число поперечных химических связей между цепями макромолекул, тем меньше набухает полимер.

Растворитель, с которым полимер смешивается неограниченно в любых соотношениях при широком интервале температур, является «хорошим». Растворитель, смешивающийся с данным полимером в ограниченной области составов и температур, является «плохим». Растворы полимеров в плохих растворителях при изменении состава и температуры разделяются на две сосуществующие фазы: разбавленный раствор полимера в растворителе и набухший в растворителе полимер.

Ограниченное набухание характеризуется скоростью набухания, которая выражается кинетическим уравнением первого порядка

$$W = \frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha_t), \quad (4.2)$$

где α_t – степень набухания к моменту времени t ; k – константа скорости набухания, зависящая от природы полимера и растворителя, температуры; $\alpha_{\max}$ – максимальная степень набухания.

Интегрирование уравнения (4.2) дает линейную зависимость

$$\ln(\alpha_{\max} - \alpha_t) = \ln(\alpha_{\max} - kt), \quad (4.3)$$

откуда может быть определена константа скорости набухания по тангенсу угла наклона зависимости $\ln(\alpha_{\max} - \alpha_t)$ от времени.

На степень и скорость набухания в одном и том же растворителе влияют температура, давление, рН среды, наличие электролитов, природа полимера и растворителя и т. д.

Растворы полимеров (даже разбавленные) характеризуются высокой вязкостью. Вязкость (внутреннее трение жидкости) обусловлена взаимодействием молекул жидкости и проявляется при ее течении. Течение жидкости в потоке диаметром x характеризуется градиентом скорости dW/dx . Согласно закону Ньютона напряжение сдвига τ , вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \cdot dW/dx, \quad (4.4)$$

где η – коэффициент вязкости или просто вязкость. Таким образом, вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости.

Характеристическая вязкость, определяемая по уравнению $[\eta] = K \cdot M^a$, определяет поведение изолированных молекул, где величина a может служить мерой свернутости макромолекул в растворе. Для плотно свернутых молекул $a \approx 0$, для идеальных клубков $a = 0,5$. Чем более вытянута макромолекула, тем ближе a к 1. Для предельно вытянутых молекул (жестких палочек) $a \approx 2$. Таким образом, чем более вытянута молекула, тем выше вязкость раствора (рис. 4.1).

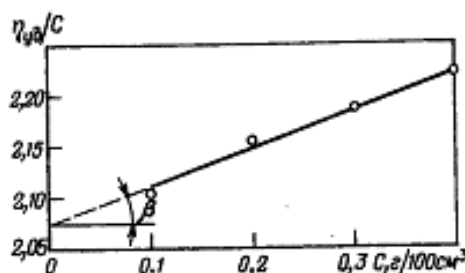


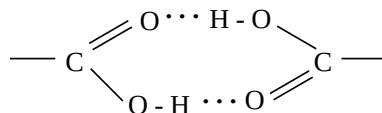
Рис. 4.1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации изотактического полипропилена в тетралине при 125 °C ($a = 1,0$)

Увеличение вязкости наблюдается также при разбавлении растворов полиэлектролитов. *Полиэлектролиты* – высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы, способные в растворах распадаться на ионы. По природе содержащихся ионогенных групп они разделяются на три класса: поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Полиамфолиты содержат одновременно кислотные и основные группы и в зависимости от pH среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования.

Для каждого полиамфолита, сочетающего в цепи кислотные и основные группы, существует определенное, зависящее от его состава, значение pH, при котором количества положительных и отрицательных зарядов в цепи равны. Иными словами, суммарный заряд полиамфолита при этом pH равен нулю. Такое значение pH называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). При pH, меньших ИЭТ, в цепи начинают доминировать положительные заряды. При достаточно низком pH ионизация всех кислотных групп оказывается подавленной и полиамфолит превращается в полиоснование. Наоборот, при pH, больших ИЭТ, полиамфолит превращается в поликислоту.

Степень ионизации, а в случае полиамфолита – удаленность от ИЭТ, сильно влияет на конформационные свойства обычных линейных полиэлектролитов, приводя к разворачиванию макромолекул и увеличению их линейных размеров (явление полиэлектролитного набухания). Поскольку о размерах макромолекул можно судить по характеристической вязкости $[\eta]$, пропорциональной объему клубков, оценку полиэлектролитного набухания можно произвести по изменению

$[\eta]$ в зависимости от степени ионизации. В известных условиях (при полном подавлении ионизации) можно наблюдать эффекты, противоположные полиэлектролитному набуханию, обусловленные наличием в ионогенных группах подвижных атомов водорода, способных образовывать водородную связь. Возникновение таких связей (например, карбоксил-карбоксильных)



может привести к образованию «внутрицепной вулканизационной сетки». В молекулах полиамфолитов вблизи ИЭТ могут наряду с водородными возникать и внутрицепные солевые связи, также приводящие к «замораживанию» конформаций клубков и свертыванию цепей.

Лабораторная работа 4.1

Влияние pH среды на набухание полиэлектролита

Цель работы: изучение кинетики набухания желатина в воде и влияния pH на данный процесс.

Реактивы: желатин пищевой; уксусная кислота и ацетат натрия, 0,2 М растворы.

Оборудование: пробирка с корковой пробкой, пипетки 5 и 10 мл, бюксы, часовое стекло, pH-метр, весы аналитические.

Методика работы: Для изучения кинетики набухания желатина в воде в пробирку помещают взвешенную пластинку желатина (массой не менее 100 мг). В пипетку набирают 5 мл дистиллированной воды, вставляют пипетку на корковой пробке в пробирку таким образом, чтобы носик ее упирался в дно, и выпускают растворитель (при этом вся пластинка должна быть погружена в растворитель).

Через заданные промежутки времени растворитель набирают в пипетку и измеряют его объем, следя за тем, чтобы весь растворитель не остался в пробирке. Восемь измерений производят через каждые 5 мин, последующие четыре – через 10 мин.

Массу набухшего желатина определяют по количеству поглощенного растворителя по формуле

$$m_t = m_0 + \rho V_t, \quad (4.5)$$

где m_t – масса желатина к моменту времени t ; m_0 – масса желатина до набухания; ρ – плотность растворителя; V_t – объем поглощенного растворителя к моменту времени t .

По полученным данным рассчитывают степень набухания полимера в каждый момент времени. Строят графики зависимости степени набухания α_t от времени, $\ln(\alpha_{\max} - \alpha_t)$ от времени. Вычисляют константу скорости набухания.

Изучение влияния pH среды на набухание желатина проводят в растворах составов, приведенных в табл. 4.1.

Кислотность растворов контролируют с помощью pH-метра. Взвешенные пластинки желатина (массой порядка 50 мг) вносят в бюксы с предварительно приготовленными растворами. Через 60 мин пластинки извлекают из бюксов, осторожно промакивают между листами фильтровальной бумаги и взвешивают на часовом стекле.

Таблица 4.1

Составы буферных растворов

Объем 0,2 М раствора уксусной кислоты, мл	Объем 0,2 М раствора ацетата натрия, мл	Примерное значение pH
0	10	7,0
1	9	5,7
3	7	5,1
4	6	4,9
5	5	4,8
7	3	4,4
9	1	3,8
10	0	2,7

Вычисляют степень набухания желатина. Строят график зависимости степени набухания α от pH. Объясняют полученные результаты.

Лабораторная работа 4.2

Определение изоэлектрической точки полиамфолита

Цель работы: определение изоэлектрической точки белка методом вискозиметрии.

Реактивы: желатин пищевой или другой белок (по указанию преподавателя); NaOH, 0,02 М раствор; HCl, 0,04 М раствор.

Оборудование: pH-метр, вискозиметр капиллярный, секундомер, магнитная мешалка, термостат, бюретка или пипетка 5 или 10 мл, стакан.

Методика работы: Работа выполняется с использованием pH-метра при температуре 40 °С. Изоэлектрическую точку (ИЭТ) белка определяют по изменению вязкости его раствора при титровании кислотой и щелочью. Готовят 40 мл 1 %-го раствора белка в воде, растворяя его при нагревании до температуры не выше 40 °С.

Часть приготовленного раствора (20 мл) помещают в стакан и, перемешивая с помощью магнитной мешалки, титруют 0,04 М раствором кислоты. Измеряют вязкость полученного раствора с помощью вискозиметра. Вязкость измеряют для

исходного раствора и в процессе титрования его кислотой до следующих значений pH: 5,0; 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0.

Для определения вязкости раствора белка измеряют время истечения t_0 и t (с) равных объемов воды и раствора желатина через капилляр вискозиметра при температуре 40 °С. Время прохождения мениском жидкости расстояния от верхней до нижней метки измерительного шарика вискозиметра фиксируют не менее трех раз.

Определив время истечения растворителя (t_0), сливают его из вискозиметра, выдавливая с помощью груши из капилляра. Затем пипеткой вносят в вискозиметр 10 мл раствора полимера и, промыв им капилляр и измерительный шарик, определяют время истечения раствора белка. После измерения вязкости раствора при минимальном значении pH снова в вискозиметр заливают чистый растворитель и измеряют время его истечения.

Другую порцию (20 мл) раствора белка титруют 0,02 М раствором щелочи. Аналогичным образом измеряют вязкость исходного раствора и вблизи значений pH: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0.

Полученные данные заносят в таблицу:

Количество добавленной кислоты или щелочи, мл	pH	Время истечения раствора t , с	$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$

Строят кривую потенциометрического титрования раствора белка и кривые зависимости удельной вязкости от pH. Объясняют полученные результаты.

Вопросы коллоквиума

1. Объяснить влияние различных факторов на набухание полимеров.
2. Что такое термодинамическое сродство полимера и растворителя? Критерии термодинамического сродства.
3. Что такое коэффициент набухания макромолекулы?

V. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры обладают особыми механическими свойствами, принципиально отличающими их от низкомолекулярных твердых тел и жидкостей. Эти отличия обусловлены цепным строением и высокой молекулярной массой макромолекул. Постепенное увеличение длины макромолекулы приводит к проявлению нового качества, свойственного только полимерам, – гибкости макромолекул.

Вращение отдельных групп атомов вокруг направлений валентных связей в молекулах даже небольшой длины приводит к появлению большого числа поворотных изомеров (конформеров). Под влиянием теплового движения вращение отдельных частей молекулы происходит без существенного изменения валентных углов и межатомных расстояний. При достаточно большой длине макромолекула может последовательно приобретать различную форму: от растянутой (рис. 5.1, *а*, *б*) до клубкообразной (*в*, *г*).

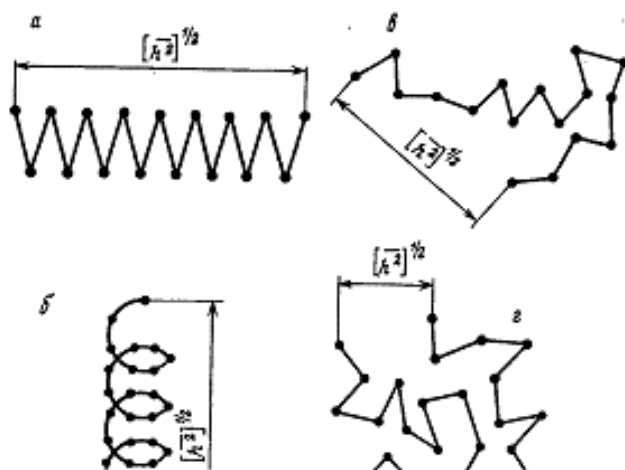


Рис. 5.1. Различные конформации макромолекул: *а* – β -спираль; *б* – α -спираль; *в*, *г* – клубки

$(\overline{h^2})^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, главная характеристика конформации и гибкости макромолекулы

Возможность конформационных переходов предопределяется их гибкостью. Различают понятия термодинамической и кинетической гибкости полимерной цепи.

Термодинамическая гибкость характеризует способность линейных макромолекул изменять свою форму в результате теплового движения и зависит от природы полимера. В присутствии соседних молекул гибкость макромолекул ограничивается межмолекулярными и внутрицепными взаимодействиями. Кинетическая гибкость обусловлена способностью макромолекул изменять свою форму под действием внешних энергетических полей (электрического, силового и пр.).

Гибкость макромолекул определяется возможностями взаимной ориентации связей, вдоль направления которых возможно вращение звеньев. Если полимерная цепь построена из звеньев, соединенных связями, допускающими свободное их вращение, она считается идеально гибкой (свободносочлененной). В реальных макромолекулах вместо свободного вращения имеют место повороты на некоторый угол или колебания относительно равновесного состояния. Для удобства математического описания системы реальная полимерная цепь с заторможенным

вращением звеньев заменяется гипотетической моделью, способной принимать такое же количество конформаций, что и реальная цепь, но построенной из свободно сочлененных жестких участков – *сегментов*. Очевидно, чем жестче макромолекула, тем больше размер сегмента.

Гибкость макромолекул обуславливает также возможность реализации различных способов упаковки полимерных цепей и, следовательно, разнообразие *фазовых состояний*.

Фазовые состояния отличаются друг от друга лишь взаимным расположением частиц – атомов, молекул (их «порядком»). Жидкое (аморфное) состояние определяется ближним порядком во взаимном расположении частиц и отсутствием дальнего порядка. Кристаллическое состояние вещества характеризуется как ближним, так и дальним порядком во взаимном расположении частиц. Иными словами, если в аморфном полимере вероятность нахождения центров тяжести соседних макромолекул максимальна только на расстояниях, соизмеримых с размером этих частиц, то в кристаллических полимерах эти максимумы вероятности наблюдаются и на расстояниях, в целое число раз превышающих размеры частиц.

Совокупности макромолекул, которые по-разному упакованы в определенных условиях друг относительно друга и составляют макроскопическое полимерное тело, называются *надмолекулярными структурами*. Образование надмолекулярных упорядоченных структур является характерной особенностью аморфных и кристаллических полимеров.

Аморфные полимеры характеризуются меньшей степенью упорядоченности структурных элементов, которые не образуют кристаллографической решетки. Для надмолекулярных структур кристаллических полимеров характерно разнообразие морфологии, зависящей от степени упорядоченности, размера и формы структурных элементов. Для макромолекул в кристаллическом состоянии наиболее характерны складчатая или максимально вытянутая (струна) конформации. Из образующихся на стадии зародышеобразования кристаллитов далее формируются *монокристаллы* (пластинчатого, фибриллярного или глобулярного типов), либо поликристаллические структуры – *сферолиты*.

Таким образом, полимеры могут либо кристаллизоваться, либо оставаться при всех температурах аморфными. В последнем случае они находятся в различных физических (релаксационных) состояниях : стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем. Под *физическим состоянием* полимеров понимают их способность к определенным типам деформации в зависимости от соотношения теплового движения атомов и молекул и внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

При низких температурах все полимеры деформируются так же, как и низкомолекулярные твердые упругие тела. В стеклообразном состоянии (малые напряжения) наблюдается только упругая деформация $\epsilon_{упр}$ с высоким модулем упругости ($E = 2\text{--}50$ ГПа). Такая деформация связана с изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний в полимере и деформацией валентных углов макромолекул. При переходе через температуру стеклования к этой деформации добавляется обратимая высокоэластическая составляющая $\epsilon_{вэл}$, которая превосходит упругую составляющую в тысячи раз и характеризуется модулем высокоэластич-

ности $E_{\text{вэл}} = 0,1$ МПа. Высокоэластическое состояние специфично для полимеров: низкомолекулярные материалы таким свойством не обладают. Выше температуры текучести наблюдается еще одна составляющая деформации – $\epsilon_{\text{вяз}}$, которая приводит к постепенному накоплению остаточной (необратимой) деформации.

В общем случае деформация полимеров состоит из трех слагаемых, вклад которых различен при низких и высоких температурах.

Деформируемость определяют термомеханическим методом, состоящим в измерении зависимости деформации полимера от температуры. При постоянной нагрузке эту зависимость называют *термомеханической кривой* (рис. 5.2). Действующая нагрузка должна быть заданной и малой по величине, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры. Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига. С помощью данного метода возможно определение температур физических и фазовых переходов в полимерах (температуры стеклования, кристаллизации, текучести, начала химического разложения).

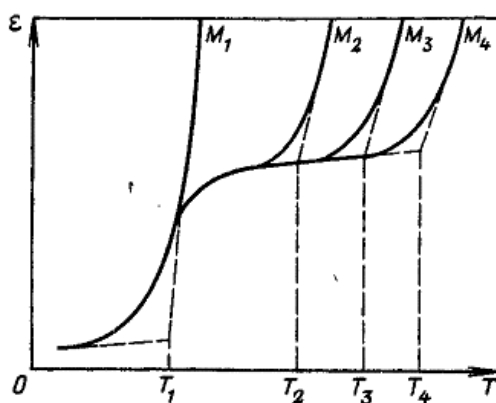


Рис. 5.2. Термомеханические кривые фракций полимера с разной молекулярной массой: $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$ ($\sigma = \text{const}$); T_1 – температура стеклования, T_2 – T_4 – температуры текучести

При помощи термомеханического метода можно также исследовать влияние различных веществ на отверждение полимеров, изучать влияние пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов на технологические свойства полимерных материалов.

С каждым из физических состояний связан определенный комплекс свойств, и каждому состоянию отвечает своя область технического и технологического применения. Физические состояния и границы их существования изучают многими структурными методами, но чаще всего их определяют по изменению механических свойств полимеров, которые очень чувствительны к структурным изменениям и релаксационным переходам. Зависимость величины деформации от физического состояния полимера, температуры, скорости и величины нагружения связана с *релаксационными процессами* в полимерах.

Релаксационными называют протекающие во времени процессы перехода системы из неравновесного состояния в равновесное. Под действием внешней силы происходит сложный процесс целого ряда элементарных изменений отдельных частей макромолекул за разные промежутки времени. Так, если для поворота одного звена требуется некоторое минимальное время t_1 , для согласованного поворота двух соседних звеньев – t_2 , для изменения ориентации сегмента – t_3 , для изменения конформации всей макромолекулы – t_4 , для изменения взаимного расположения плотно упакованных участков – t_n , то время релаксации всей молекулы складывается из всего набора времен релаксации отдельных ее частей (*спектр времен релаксации*):

$$t = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + \dots + t_n. \quad (5.1)$$

Время релаксации зависит также от размеров макромолекул и надмолекулярных структур, фазового и физического состояния полимера и других факторов, определяющих подвижность структурных элементов. Тогда на разные скорости внешнего воздействия и температуру полимер будет реагировать разными участками своего релаксационного спектра.

Знание скорости релаксационных процессов и умение ее регулировать, определение остаточных напряжений и деформаций имеет большое значение в технологии формования изделий из полимеров, так как позволяет выбрать режим, обеспечивающий минимальное изменение формы и размеров изделия (*усадка*) при переходе системы в равновесное состояние.

Лабораторная работа 5.1

Определение деформационных свойств полимеров при растяжении

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

Оборудование: полимерные пленки (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат и др.), универсальная испытательная машина Instron 5882 с соответствующим программным обеспечением, механический пресс, штанцевый вырубной нож в виде лопатки, толщиномер.

Методика работы: Перед проведением испытаний готовят образцы в соответствии с ГОСТ 12423–65. При помощи механического прессы штанцевым вырубным ножом вырезают из каждого полимера по 3–4 образца в виде лопаток в соответствии с ГОСТ 11262–80 (рис. 5.3). Образцы нумеруют и измеряют толщину и ширину рабочей части лопаток с помощью толщиномера с точностью 0,1 мм. Полученные данные вводят в компьютер для учета площади поперечного сечения образцов.

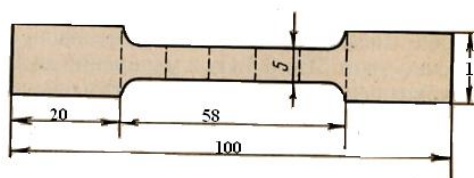


Рис. 5.3. Форма и размеры образца для испытания пленок на растяжение

На рабочей части лопаток при помощи шаблона карандашом наносят две риски на расстоянии 20 мм (l_0). Образцы закрепляют в зажимах разрывной машины и испытывают согласно инструкции к разрывной машине и при соблюдении требований ГОСТ 11262–80. Испытания проводят при нагрузке 50 кГс и скорости перемещения подвижного зажима машины 50 мм/мин. При этом на мониторе производится запись изменения деформации образца в зависимости от нагрузки. Фиксируют значения нагрузок при вынужденно-эластической деформации P_τ и при разрыве образца P_p , а также расстояние между рисками на рабочей части лопатки при разрыве образца l_p .

Результаты испытаний заносят в таблицу:

№ п/п	Образец	Максимальная нагрузка, Н	Максимальное напряжение при растяжении (пре- дел текучести) σ_τ , МПа	ε_p , %	E, МПа

Обработка результатов

На основании полученных данных для всех образцов рассчитывают относительное удлинение при разрыве:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Используя полученную диаграмму напряжение – деформация, рассчитывают начальный модуль упругости в соответствии с ГОСТ 9550–81:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot 100, \quad (5.3)$$

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

Полученные данные вносят в таблицу. За окончательный результат принимают среднеарифметические значения ε_p , σ_t и E , полученные в 3–4 измерениях. Разброс данных оценивают по стандартным отклонениям отдельных значений.

Задание. Сопоставить найденные и справочные деформационно-прочностные характеристики исследованных полимеров, объяснить влияние на них структуры полимера.

Лабораторная работа 5.2

Влияние скорости растяжения на прочность и относительное удлинение пленок

Цель работы: получить кривые напряжение – деформация для аморфного и кристаллического полимеров при разных скоростях деформации и оценить деформационно-прочностные свойства полимеров.

Оборудование: полимерные пленки (полиэтилен низкого давления, полистирол марки УМП-0612), универсальная испытательная машина Instron 5882 с соответствующим программным обеспечением, механический пресс, штанцевый вырубной нож в виде лопатки, толщиномер.

Методика работы: Перед проведением испытаний готовят образцы в соответствии с ГОСТ 12423–65. При помощи механического прессы штанцевым вырубным ножом вырезают из каждого полимера шесть параллельных образцов в виде лопаток как в работе 5.1. В образцах размечают рабочий участок, измеряют толщину и ширину образца. Полученные данные вводят в компьютер для учета площади поперечного сечения образцов.

Далее испытания проводят как в работе 5.1 при скоростях растяжения пленок 5, 50, 100 и 200 мм/мин. Полученные данные оформляют в виде таблицы, как в работе 5.1.

Задание. Сравнить прочность при растяжении и разрыве, модуль упругости и относительное удлинение образцов аморфного и кристаллического полимеров при разных скоростях растягивающего напряжения, объяснить полученные результаты.

Вопросы коллоквиума

1. Физические состояния полимеров. Механизм деформации.
2. Влияние содержания и природы пластификатора на температуры физических переходов полимера.
3. Влияние наполнителя на температуры физических переходов полимера.
4. Влияние молекулярной массы полимера на его термомеханические свойства.
5. Какие процессы протекают в полимере при растяжении?
6. Факторы, определяющие скорость перестройки структуры полимеров при деформации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров: учебное пособие / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Высшая школа, 1979. – 352 с.
2. Зильberman, Е.Н. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений : учебное пособие / Е.Н. Зильberman, Р.А. Наволокина. – М.: Высшая школа, 1984. – 224 с.
3. Касьянова, А. А. Лабораторный практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений: учебное пособие / А.А. Касьянова, Л.Е. Добрынина. – М.: Легкая индустрия, 1979. – 182 с.
4. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров : учебник для вузов / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: КолосС, 2007. – 366 с.
5. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 616 с.
6. Платэ, Н.А. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, Я.В. Кудрявцев. – М.: Наука, 2008. – 380 с.
7. Кабанов, В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям: учебное пособие / В.А. Кабанов [и др.]. – М.: Высшая школа, 1985. – 224 с.
8. Куренков, В.Ф. Практикум по физике и химии полимеров: учебное пособие / В.Ф. Куренков [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
9. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия, 2008. – 368 с.
10. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров: учебное пособие / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
11. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров: учебное пособие / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 2009. – 432 с.
12. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник для ун-тов / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Основные мономеры и их физико-химические свойства

Мономер	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Т _{кип} , °С	Показатель преломления	Растворимость	
					в воде	орг.
Винилацетат	86,09	0,932	75	1,3953	р.	сп., э.
Винилхлорид	62,49	0,9195	–13,4	–	м.р.	сп., э., хлф, дхэ
Глицерин	92	1,26	290	1,4747	р.	сп., э.
Капролактам	113,16		262	1,4768	–	сп., э, бз
Малеиновый ангидрид	98	1,48	202	–	р.	ац., бз, хлф
Монобутил- малеинат	172	1,089	–	1,4533	м.р.	сп., бз
Метакриловая кислота	86,09	1,015	163	1,4314	р.	сп., э.
н-Бутиловый эфир метакри- ловой кислоты	142,2	0,895	163	1,4215	н.	сп., э.
Метилловый эфир метакри- ловой кислоты	100,12	0,936	100	1,413	м.р.	сп., э.
Стирол	104	0,906	145,2	1,5468	н.	сп., э.
Фталевый ан- гидрид	142	–	–	284,5	м.р.	сп.
Этиленгликоль	62	1,1133	197,6	1,4319	р.	ац, сп.

Таблица растворимости полимеров

Полимер	Растворители
Бутадиеновый, бутадиенстирольный каучуки	Ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды
Натуральный каучук	Бензол, толуол, <i>n</i> -алканы
Поли(мет)акриламид	Вода
Поли(мет)акриловая кислота	Вода, водные растворы щелочей
Полиакрилонитрил	Диметилформамид
Полиамиды ароматического ряда	Диметилформамид, диметилсульфоксид, серная кислота
Полиамиды алифатического ряда	Фенолы, муравьиная и серная кислоты
Полиамиды смешанные	Те же, а также уксусная кислота, тетрахлорэтан
Поливинилацетат	Сложные эфиры, спирты, ацетон, хлорированные углеводороды, диметилформамид
Поливиниловый спирт	Вода, смеси вода–ацетон, диметилформамид
Поливинилацетали (кетали)	Спирты, ацетон, диоксан, ароматические и хлорированные углеводороды
Поливинилхлорид	Хлорированные углеводороды, бензол, нитробензол, циклогексанон
Поливинилиденхлорид	Диметилформамид
Полиметилметакрилат и др. эфиры метакриловой кислоты	Сложные эфиры, ароматические и хлорированные углеводороды, диоксан, ацетон, диметилформамид
Полипропилен	Ксилолы, керосин
Полисилоксаны	Алифатические, ароматические углеводороды, циклогексанон
Полистирол	Ароматические и хлорированные углеводороды, циклогексан, диоксан
Полиуретан	<i>m</i> -крезол
Полиэтилен высокого давления низкого давления	Алифатические углеводороды (при кипячении), ксилолы, толуол, нитробензол (при кипячении)
Полиэтилентерефталат	Фенолы, бензиловый спирт, нитробензол
Полиэфиры алифатического ряда	Ароматические углеводороды, низшие спирты, кетон, сложные эфиры
Триацетат целлюлозы	Сложные эфиры, кетоны
Целлюлоза	Медноаммиачный комплекс

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
I. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ.....	4
Лабораторная работа № 1.1 Оценка полидисперсности макромолекул полимера вискозиметрическим методом	11
Лабораторная работа № 1.2 Оценка полидисперсности макромолекул методом турбидиметрического титрования.....	12
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ.....	14
2.1. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.....	15
Лабораторная работа 2.1. Изучение кинетики полимеризации стирола в массе.....	20
Лабораторная работа 2.2 Определение суммарной энергии активации полимеризации метилметакрилата.....	21
2.2. РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.....	22
Лабораторная работа 2.3 Определение констант сополимеризации стирола и моноэфира малеиновой кислоты.....	25
Лабораторная работа 2.4 Определение констант сополимеризации стирола и малеинового ангидрида.....	26
2.3. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.....	28
Лабораторная работа 2.5 Получение поли-ε-капролактама методом анионной полимеризации.....	33
2.4. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ.....	34
Лабораторная работа 2.6 Синтез полиэфира на основе фталевого ангидрида и глицерина.....	37
Лабораторная работа 2.7 Получение фенолоформальдегидных олигомеров.....	38
Лабораторная работа 2.8 Получение мочевиноформальдегидных смол.....	40
III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	43
3.1. Химические превращения без изменения молекулярной массы полимера.....	44
Лабораторная работа 3.1 Получение поливинилформаль.....	48
Лабораторная работа 3.2 Получение поливинилкетала.....	50
Лабораторная работа 3.3	

Химические превращения поливинилхлорида.....	50
3.2. Реакции полимеров с изменением молекулярной массы.....	52
Лабораторная работа 3.4	
Реакции полимеров с изменением молекулярной массы.....	65
IV. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ///.....	68
Лабораторная работа 4.1	
Влияние pH среды на набухание полиэлектrolита.....	71
Лабораторная работа 4.2	
Определение изоэлектрической точки полиамфолита.....	72
V. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ.....	74
Лабораторная работа 5.1	
Определение деформационных свойств полимеров при растяжении.....	77
Лабораторная работа 5.2	
Влияние скорости растяжения на прочность и относительное удлинение пленок.....	79
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	80
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	84

