



О. Н. Дажиба

Синтез, свойства и коллоидно-химические особенности полимеров



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Забайкальский государственный университет

О. Н. ДАБИЖА

**Синтез, свойства
и коллоидно-химические
особенности полимеров**

Учебное пособие

Чита
ЗабГУ
2020

УДК 544.77–036(075)

ББК 24.7я7

Д 146

Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом
Забайкальского государственного университета

Рецензенты

Н. А. Коновалова, канд. хим. наук, доцент, начальник научно-исследовательского проектно-технологического бюро «ЗАБИЖТ-Инжиниринг», Забайкальский институт железнодорожного транспорта – филиал Иркутского института путей сообщения, г. Чита

Т. В. Хамова, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Дабижа, Ольга Николаевна

Д 146

Синтез, свойства и коллоидно-химические особенности полимеров : учебное пособие / О. Н. Дабижа ; Забайкальский государственный университет. – Чита : ЗабГУ, 2020. – 176 с.

ISBN 978-5-9293-2687-5

Учебное пособие подготовлено для углублённого изучения методов синтеза и анализа коллоидно-химических свойств полимеров. Этому способствуют подготовка теоретических работ и выполнение 16 лабораторных экспериментов, разработанных на приборной базе кафедры химии Забайкальского государственного университета. В книгу включены краткие теоретические сведения к каждому из них, контрольные вопросы и задачи, а также библиографический список для освоения дисциплин «Высокомолекулярные соединения», «Коллоидная химия полимеров и материалов на их основе» и приобретения навыков выполнения экспериментальных исследований и практических расчётов.

Издание предназначено для студентов направлений 04.03.01 *Химия*; 04.04.01 *Химия* (магистерская программа «Коллоидная химия»), отрабатывающим лабораторные практикумы по курсам «Высокомолекулярные соединения» и «Коллоидная химия полимеров и материалов на их основе».

УДК 544.77–036(075)

ББК 24.7я7

ISBN 978-5-9293-2687-5

© Забайкальский государственный
университет, 2020

Оглавление

Введение	4
1. Развитие мышления при изучении полимеров	6
1.1. Методы исследования структуры полимеров	6
1.2. Анализ научной статьи как путь к самостоятельному научному исследованию	11
1.3. Создание презентации и составление доклада по результатам научного исследования	16
2. Лабораторные работы	26
2.1. Идентификация полимеров	28
2.2. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом	51
2.3. Изучение кинетики набухания сшитых полимеров	61
2.4. Определение размера надмолекулярных образований полимера в растворе	69
2.5. Определение температуры плавления полимеров в присутствии жидкостей	83
2.6. Определение изоэлектрической точки полиамфолита и её смещение в присутствии хлорида бария методом вискозиметрии	92
2.7. Синтез полимера методом поликонденсации и изучение его свойств	100
2.9. Получение фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде	106
2.9. Полимераналогичные превращения полимеров	112
2.10. Определение изменения массы и линейных размеров образцов пластмасс, коэффициентов диффузии, сорбции и проницаемости	119
2.11. Построение фазовой диаграммы системы аморфный полимер – растворитель	126
2.12. Изучение морфологии смесей полимеров	136
2.13. Адсорбция полимеров на твёрдой поверхности	143
2.14. Получение полимерных композиций на основе термореактивных связующих и армирующих наполнителей	150
2.15. Изучение дисперсности и устойчивости пены, полученной из растворов поливинилового спирта	159
2.16. Исследование влияния pH среды на студнеобразование	165
Заключение	172
Библиографический список	173

Введение

*Всякое настоящее образование
добывается только путём
самообразования.*

Н. А. Рубакин

В мире стремительно возрастает спрос на специалистов-химиков – исследователей и лаборантов. Быстрое развитие полимерной химии и расширение ассортимента промышленных товаров, созданных на базе полимеров, значительное опережение полимерных материалов по темпам производства и использования металлов и неорганических материалов обуславливает актуальность формирования у обучаемых вузов профессиональных компетенций по таким дисциплинам, как «Высокомолекулярные соединения» и «Коллоидная химия полимеров и материалов на их основе».

Полимеры (от греч. πολύ – «много»; μέρος – «часть») составляют большинство высокомолекулярных соединений. В соответствии с определением ИЮПАК, «полимер – это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов составных звеньев, соединённых между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев».

Согласно С. М. Липатову, «все коллоидные свойства полимерных систем определяются агрегацией макромолекул, явлениями, связанными с возникновением границы раздела, и взаимодействиями на ней» [22]. Применение полимеров в качестве современных материалов объясняется уникальным комплексом их физических и физико-химических свойств, вследствие цепного строения макромолекул.

Учебное пособие подготовлено для углублённого изучения методов синтеза и анализа коллоидно-химических свойств полимеров. Этому способствуют подготовка теоретических работ и выполнение лабораторных экспериментов, разработанных на приборной базе кафедры химии Забайкальского государственного университета.

Важной исследовательской задачей является умение мыслить и анализировать, представлять полученные результаты. В ситуациях решения учащимися нестандартных задач В. В. Ерёмин справедливо отмечает: любое, малейшее отклонение от проторенной дорожки приводит большинство учащихся в ступор, переходящий в полный паралич умственной деятельности». В этой связи в практикум включён материал для развития мышления. Описанию лабораторных методик предшествует краткое теоретическое изложение материала, содержащее необходимый минимум информации для облегчения выполнения конкретных экспериментальных задач. Однако совокупность этого введения не может претендовать на замену учебника. Имеется список рекомендуемой для изучения литературы. После описания каждой лабораторной и теоретической работы приведены контрольные вопросы, которые помогают студентам подготовиться, а преподавателю оценить качество усвоения пройденной темы.

Издание может быть полезно студентам других специальностей, изучающим химию и физику полимеров.

1. Развитие мышления при изучении полимеров

Мышление – это высшая аналитически расчленённая форма познания, отображение связей и отношений между предметами и явлениями объективной реальности.

1.1. Методы исследования структуры полимеров

*Наука начинается тогда,
когда начинают измерять.*

Д. И. Менделеев

Полимеры представляют собой достаточно обширную группу высокомолекулярных органических и неорганических соединений. *Классификация полимеров* – процесс объединения в группы полимеров, обладающих определёнными признаками (рис. 1). Разработка новых эффективных процессов получения полимеров требует точного анализа их состава и строения.

Метод (от греч. «путь исследования, теория, учение» – это совокупность приёмов или операций практического или теоретического освоения (познания) действительности. *Исследование* – это процесс выработки новых знаний, вид познавательной деятельности [1]. *Методы исследования полимеров* многообразны и включают комплекс химических, физико-химических и физико-механических методов.

Анализ полимеров имеет *специфические особенности*, так как они находятся обычно в твёрдом состоянии, растворяются в небольшом числе растворителей и образуют высоковязкие растворы даже при очень низких концентрациях. Способ соединения мономерных звеньев в цепь или пространственное расположение заместителей определяющим образом влияют на *свойства полимера*.

Фундаментальные характеристики материала связаны с химическим и физическим строением вещества.

При оценке полимеров выделяют *основные аналитические задачи*:

– определение химической микроструктуры полимеров в твёрдой фазе, особенно реактопластов и труднорастворимых полимеров;

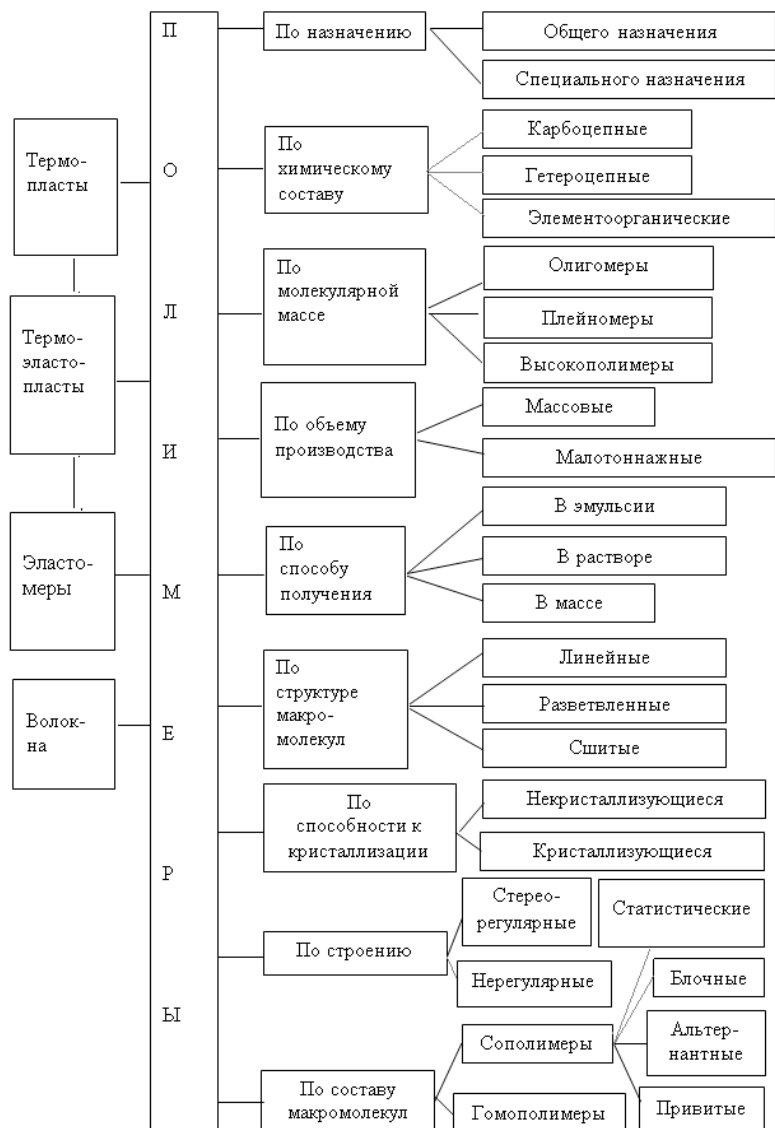


Рис. 1. Классификации полимеров по различным признакам

– изучение морфологии полимеров, в том числе соотношения кристаллической и аморфной фаз, определение параметров ядерной релаксации;

– оценка степени взаимодействия активных центров (или групп) полимерной матрицы с различными добавками, например, наполнителями, армирующими волокнами;

– исследование динамических свойств полимеров, определение некоторых параметров релаксации макромолекул и блоков, установление их корреляции с физико-механическими свойствами полимеров;

– изучение реакции полимерной матрицы в объёме (или массе), что особенно важно при реакционном формировании изделий.

Приборы для испытаний полимерных материалов разделяют на следующие группы:

1) аналитические (спектроскопия, гелепроникающая хроматография, термомеханическая спектрометрия);

2) приборы для механических испытаний;

3) приборы для реологических испытаний;

4) приборы для определения цветовой гаммы и качества поверхности изделий (спектрофотометры и колориметры).

Используемые *методики анализа*, как правило, состоят из *двух частей*: подготовка для анализа и инструментальное окончание. Для *контроля производства* используют аналитическую химию, молекулярную и атомную спектроскопию, электрохимию, хроматографию и др. Преимущества и недостатки каждого метода позволяют определить *область его рационального применения* (рис. 2).

В практике лабораторий отечественных предприятий преобладают хроматографические методы анализа, а из спектроскопических методов часто используются УФ-спектроскопия и фотоколориметрия в сочетании с химическим анализом или экстракцией, ИК-спектроскопия.

Классификация методов исследования структуры и свойств полимеров (согласно И. Ю. Аверко-Антоновичу) приведена на рис. 3.

Цель работы: изучить один из современных методов исследования полимеров и полимерных материалов.

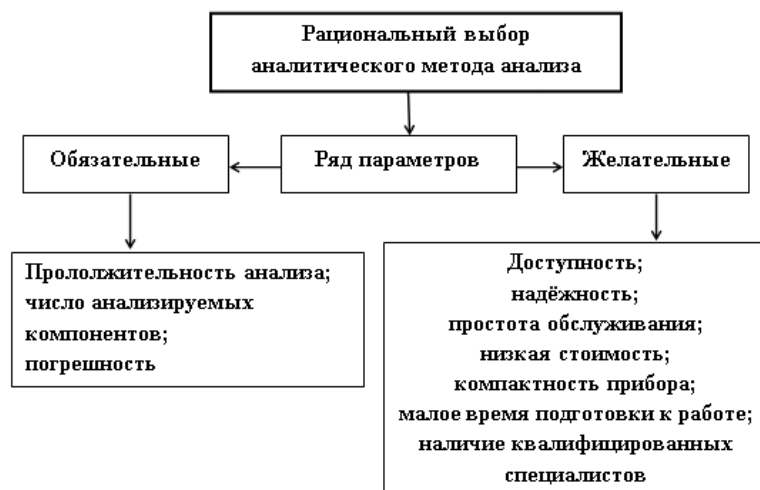


Рис. 2. Алгоритм выбора аналитического метода анализа



Рис. 3. Классификация методов исследования

Учебные задачи:

- 1) ознакомиться с учебной и научной литературой по методам исследования полимеров;
- 2) выбрать один из распространённых методов анализа полимеров;
- 3) дать краткую характеристику выбранного метода.

Приборы и материалы: учебники, учебные пособия, статьи в научных журналах и электронные ресурсы по запросу «Исследование полимеров».

Порядок выполнения работы

1. Выбрать один из известных методов исследования полимеров и записать его характеристики, указав достоинства и недостатки.
2. Отнести выбранный метод согласно представленной на рис. 3 классификации: практический или теоретический; химический, физический, физико-химический или научный, служебный, смешанный и т. д.
3. Сравнить выбранный метод с каким-либо другим (альтернативным), используя обязательные и желательные параметры сравнения (см. рис. 2). Данные занести в табл. 1.

Таблица 1

Данные сравнения методов анализа полимеров

<i>Критерии сравнения</i>	<i>Выбранный метод – ...</i>	<i>Альтернативный метод – ...</i>
Погрешность		
Длительность анализа		
...		

4. Описать сущность метода анализа на двух конкретных примерах (можно взять пример из научной статьи). Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Какие группы приборов используют для испытаний полимерных материалов?
2. Перечислите основные аналитические задачи, стоящие перед исследователями при оценке полимеров.

3. Что относится к характеристикам, объединяемым общим понятием «структура полимеров»?
4. Объясните алгоритм действий при выборе оптимального метода исследования.
5. Какие методы исследования чаще всего используют для контроля производства полимеров? В чём суть одного из них?
6. Из каких двух частей состоят используемые методики анализа?
7. Приведите примеры химических, физических и физико-химических методов исследования полимеров.
8. Назовите три уровня, которые выделяют в свойствах полимеров?
9. В чём заключаются специфические особенности анализа полимерных материалов, в отличие от анализа других органических веществ?
10. Как определить качественно и количественно в составе полимера атом галогена, азота, серы?

1.2. Анализ научной статьи как путь к самостоятельному научному исследованию

Наука – это организованное знание.

Г. Спенсер

Проблема качества выполнения и написания рефератов, курсовых и выпускной квалификационной работ, магистерской диссертации является чрезвычайно актуальной. Чтобы грамотно поставить химическую работу, необходимо иметь экспериментальные навыки и уметь работать с литературой. Следует планировать и анализировать результаты экспериментов, обосновывать их целесообразность. Один из рациональных подходов к решению обозначенной проблемы – это семинар, посвящённый анализу опубликованной научной статьи, так как последняя является конечным результатом проведённого учёными исследования.

При изучении высокомолекулярных соединений необходимы знания таких дисциплин, как «Органическая химия» (синтез полимеров), «Физическая химия» и «Коллоидная химия» (исследования полимеров). Это позволяет достичь определённого уровня интеграции знаний химических наук, важность которой трудно

переоценить. Научное исследование имеет свою определённую организацию, с которой можно ознакомиться посредством анализа научных публикаций.

Анализ – это метод исследования путём рассмотрения отдельных сторон, свойств, составных частей чего-либо [28].

Формулировка темы должна отражать характер исследования с позиций возможности его отнесения к классу теоретических, методологических и прикладных научных исследований и разработок. *Наименование работы* призвано иметь содержательное начало, наполненность, наличие проблемности и направленности, целевой ориентации [18].

Научная новизна темы состоит в её отличии от тем ранее выполненных исследований и в оригинальности основной идеи, обеспечивающей обновление сложившихся в науке представлений.

Следует отличать объект и предмет исследования. *Объект исследования* – это та часть материального мира, которой занимается исследователь, например, поливинилхлорид, полиэтилен и т. д.

Предмет исследования – та сторона объекта исследования, те его свойства, которые исследуются, например, водопоглощение поливинилхлорида, атмосферостойкость полиэтилена.

Оригинальность работы заключается в новизне в предметной области, методах или результатах.

Ответом на вопрос «Для чего проводили данное исследование?» является его цель, которая, как правило, обозначается в статье. *Цель исследования* – это планируемый конечный результат, практическая потребность, во имя которой осуществляется решение актуальной научной задачи [4], например: «исследование возможности структурно контролируемого создания на поверхности пластин и в межплоскостных пространствах природной глины граничных слоёв модификаторов, обеспечивающих условия для интеркалирования полимеров» [9].

Задачи исследования, которые необходимо решить для достижения главной цели. Это либо решение подпроблем, вытекающих из общей проблемы, либо задачи анализа, обобщения, выявления, обоснования, разработки, оценки отдельных аспектов общей проблемы, решение которых ведёт к решению самой проблемы.

Очень важным этапом научного исследования является *выбор методов исследования*, которые служат инструментом в добывании фактического материала, являясь необходимым условием достижения поставленной в такой работе цели.

Проблема в науке – это противоречивая ситуация, требующая своего разрешения. Такая ситуация чаще всего возникает в результате открытия новых фактов, которые явно не укладываются в рамки прежних теоретических представлений, т. е. когда ни одна из теорий не может объяснить вновь обнаруженные факты. По существу, именно выбор проблем, если не целиком, то в очень большой степени определяет стратегию исследования вообще и направление научного поиска в особенности. Формулировка проблемной ситуации – очень важная часть введения.

Методологическая и теоретическая основа исследования представляет собой научные труды отечественных и зарубежных авторов (15–20 имён) в области тех отраслей и направлений науки, к которым относится тема исследования.

Информационную базу исследования составляют сведения из книг, журнальных статей, научных докладов и отчётов, материалов научных конференций, семинаров, законодательные и нормативные акты, результаты собственных расчётов и проведённых экспериментов.

Актуальность темы отражает её важность, злободневность, соответствие задачам науки и практики, решаемым в настоящее время.

Особое внимание в исследовании имеет *научная новизна*. Новым считается научный результат, ранее неизвестный науке. Выделяют следующие пути достижения нового научного результата:

- а) создание новой, более эффективной методики исследования;
- б) применение известного методического аппарата в новой области;
- в) усовершенствование известной методики исследования дополнением используемого в ней научно-методического аппарата новыми элементами.

Практическая значимость избранной темы характеризует её приложимость к прикладным задачам, встречающимся в науке, жизни, обществе, хозяйстве.

Достоверность результатов работы обеспечивается строгостью используемых математических методов, непротиворечивостью результатов с ранее полученными данными исследований, совпадением результатов численных расчётов с расчётами других авторов и экспериментальными данными.

Цель работы: ознакомиться с методологией научно-исследовательских работ для дальнейшего использования её при написании выпускной квалификационной работы или магистерской диссертации.

Учебные задачи:

- 1) выбор научной статьи о синтезе или исследовании полимеров;
- 2) разбор научного исследования авторов статьи и его критическая оценка.

Приборы и материалы: статья из журнала «Высокомолекулярные соединения» в печатном или электронном виде.

Порядок выполнения работы

1. Распечатать на принтере статью по своему выбору о полимерах из научного журнала. Прочитать её и подчеркнуть карандашом главное.
2. Проработать статью по плану, представленному в табл. 2.

Таблица 2

Анализ научной статьи

<i>№ п/п</i>	<i>Порядок действий</i>
Вариант 1 (для обучающихся по направлению 04.03.01 <i>Химия</i>)	
1	Определить соответствие названия содержанию статьи
2	Выделить ключевые слова и главные мысли
3	Сформулировать цель работы и задачи исследования
4	Обозначить актуальность работы и новизну, её практическую значимость
5	Назвать объекты исследования

6	Перечислить методы исследования, присутствующие в работе
7	Отметить, присутствует ли постановка проблемы и объяснение её сути в работе
8	Вывод(ы) авторов
9	Оценить достоверность результатов
Вариант 2 (для обучающихся по направлению 04.04.01 Химия)	
1	Какой проблеме посвящена анализируемая статья?
2	Определить порядок проведения всех необходимых операций и составить технологическую схему.
3	Указать материалы, оборудование и методы (приборы), которые понадобятся для воспроизведения этой технологической схемы
4	Каковы в процессе получения варьируемые (регулируемые) параметры?
5	Какие характеристики определяются для промежуточных/конечных продуктов?
6	Зачем нужен продукт, каковы его функциональные свойства?
7	Как зависит п. 5 от п. 4? Как зависит п. 4 от п. 3?
8	Какие натяжки и неточности имеются в п. 4?
9	С какой точностью определяются характеристики, в том числе характерные размеры элементов, их взаимное расположение и состав?

3. Написать конспект и сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой научная проблема?
2. В чём может заключаться научная новизна исследования?
Приведите пример из статьи.
3. Объясните разницу между объектом и предметом исследования.
4. Как можно оценить достоверность результатов научного исследования?
5. Сравните цель и задачи исследования. Какая связь и отличие между ними?
6. В чём сущность актуальности и практической значимости научного исследования?
7. Что должно отражать наименование научной статьи?
8. Назовите рекомендации по формулированию выводов?

9. Что такое анализ? Как провести анализ научной работы?
10. Приведите примеры методов исследования, наиболее часто используемых для изучения высокомолекулярных соединений.

1.3. Создание презентации и составление доклада по результатам научного исследования

Наука – это искусство ставить вопросы так, чтобы на них можно было получать точные ответы; это искусство достоверности.

А. Круглов

Высшим уровнем развития мышления является *теоретический уровень*, который формируется проходя через стадии *понимания, осознанности и произвольности*. Необходимым условием развития теоретического мышления является формирование содержательных абстракций учебных дисциплин и мыслительной деятельности теоретического типа, позволяющей строить теоретические абстракции [2]. Сегодня актуальными являются разработка и внедрение технологий обучения, не только использующих механизмы, в результате которых происходит развитие теоретического мышления, но и объясняющих необходимые источники и условия этого процесса.

Научная исследовательская работа имеет чёткую структуру, которую можно представить следующим образом: введение → материалы и методы → результаты исследования → обсуждение полученных результатов → выводы. Во введении дают краткую характеристику значения и состояния вопроса, цель работы, основную идею. При этом информация должна быть ёмкой, чёткой и краткой. Формулирование проблемы исследования включает некоторое условие неполного знания и следствия из этого неполного знания. Необходимо помнить, что наилучшая форма красноречия – это обезоруживающая простота. В целом научная речь характеризуется объективностью, логичностью, точностью, обобщённостью, отвлечённостью и насыщенностью фактической информацией.

Для наглядности принято использовать числовые таблицы, гистограммы, графики. *Числовая таблица* даёт возможность сравнить цифры системно и сделать вывод. *Гистограмма* помо-

гает делать индивидуальные сравнения. *График* даёт связь между имеющимися величинами и предлагает более выразительный образ, позволяющий обнаружить определённые тенденции. Следует подчеркнуть, что в докладе необходимо приводить анализ графических данных, а не их перечисление.

Основные результаты работы надо формулировать кратко и конкретно. Согласно Б. П. Вейнбергу, «*вывод* – это как бы концентрация и без того близкого к насыщению раствора и выделение из полученного агломерата кристаллов наиболее крупных и ценных экземпляров». Научные выводы необходимо отличать от научных результатов. Общий признак результата и вывода: они дают обобщение научной информации в кратком изложении. Результат представляет собой факт получения завершённого продукта, а научный вывод содержит новое научное знание.

Презентации научно-исследовательских работ с помощью программы Power Point используются активно. От качества презентации во многом зависит умение грамотно представить работу. При этом не следует забывать, что слайды играют роль вспомогательного средства во время устного выступления. Показ презентации должен сопровождаться устной речью, дополняющей и описывающей (но не пересказывающей!) отображаемую на экране информацию. При подготовке презентации необходимо пользоваться *следующими рекомендациями*:

1. Использовать размер шрифта для текста не менее 24 пт.
2. Текст должен хорошо читаться. Поэтому не должно быть черных надписей на сиреновом фоне. Не нужно использовать больше 2–3 цветов на слайде. Контрастные цвета помогают привлечь внимание, подчеркнуть главное. Один и тот же элемент на разных слайдах должен быть одного цвета.
3. Необходимо использовать максимальное пространство экрана (слайда), например, растянув рисунки. По возможности следует использовать верхние 3/4 площади экрана (слайда), так как с последних рядов нижняя часть экрана обычно не видна.
4. Первый слайд презентации должен содержать наименование проекта (работы), фамилию, имя, отчество исполнителя, номер учебной группы, а также фамилию, имя, отчество, должность, учёную степень научного руководителя.

5. Каждый слайд должен иметь заголовок. Заголовок может располагаться сверху слайда без точки в конце. В заголовках следует отражать вывод из представленной на слайде информации. При этом использовать слова, написанные заглавными буквами, нужно только для коротких заголовков.

6. Следует помещать 5–6 строк на слайде и 5–7 слов в строке.

7. Слайды не перегружать анимационными эффектами. Для смены слайдов использовать один и тот же анимационный эффект.

8. Если слайд содержит единицы измерения в m^2 или m^3 , нужно использовать верхние индексы (Формат – Шрифт – надстрочный).

9. При использовании формул можно оставить общую форму записи и/или результат, а отображать всю цепочку решения не нужно.

10. На заключительный слайд нужно вынести самое основное, главное, что было в презентации.

Для оценивания презентаций используют следующие *критерии*:

1) *оформление*: шрифт должен легко читаться; размер шрифта должен подчёркивать важность информации; анимационные эффекты (если они присутствуют) не должны отвлекать внимание от информации, представленной на слайде;

2) *содержание*: отсутствие грамматических, стилистических и ошибок в формулах; формулировка вывода по результатам проведённой работы; грамотное представление графиков, диаграмм, таблиц; соответствие заявленной теме и целям.

Пример презентации в Power Point

(Михайлов А. А., Краснов А. А., Дюрягин Б. С. Самоорганизация твердофазных систем в процессах ударно-волнового измельчения полимерно-неорганических смесей с образованием агрегативно-агломерационных структур // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. X, ч. 1. – С. 375–378)

Учебный проект по дисциплине
«Высокомолекулярные соединения»

Ф. И. О.
СТУДЕНТ(КА) ГР. ХИМ-...

ФГБОУ ВПО «ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ЧИТА-2013

1

Самоорганизация твердофазных систем в процессах ударно-волнового измельчения полимерно-неорганических смесей с образованием агрегативно-агломерационных структур

МИХАЙЛОВ А.А., КРАСНОВ А.А., ДЮРЯГИН Б.С.
ИНСТИТУТ ВМС РАН

ЗАО «НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ», СПБ

2



Объекты исследования

- Ажурные композиционные волокнистые материалы (АКВМ), образованные смесью полимерных и неорганических частиц
- Ударно-волновая измельчительно-смесительная установка

4

Цель работы

- Получение фрактальных наноструктур и наноструктурных композитов с помощью ударно-волновой измельчительно-смесительной установки в процессе агрегации и агломерации аэрогеля, образованного смесью полимерных и неорганических частиц

5

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Разработка технологических процессов для получения полимерно-неорганических наноструктурных композитов;
- Исследование иерархических уровней самоорганизации структуры композиционного материала;
- Изучение свойств ударно-волнового способа измельчения порошков;
- Выявление особенностей формирования пустот (пор) в получаемых материалах.

6

МЕТОДЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы

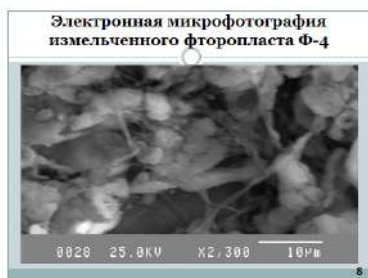
- Полимеры
- Неорганические материалы

Параметры

- Последовательность подачи материалов, дозировка

Агломераты

- Режимы работы установки
- Спутанно-волокнистые
- Игольчатые



Результаты ударно-волнового способа измельчения смеси полимеров с неорганическими дисперсными материалами

○

От гранулы полимера отшелушиваются ультрадисперсные чешуйки

Упругая энергия полимеров переходит в тепловую энергию и поглощается дисперсными частицами другого материала

Деформационное смешивание компонентов смеси на атомном уровне с образованием наноструктурных композитов

ВЫВОД

- Ударно-волновой смеситель позволяет механически совмещать полимерные частицы с измельченными частицами агрегатов и неорганическими частицами, приобретающими наноструктуру в процессе обработки.

Пример доклада результатов научно-исследовательской работы

Уважаемые слушатели! Вашему вниманию предлагается доклад на тему «Самоорганизация твердофазных систем в процессах ударно-волнового измельчения полимерно-неорганических смесей с образованием агрегативно-агломерационных структур».

Анализ литературных данных показывает, что фрактальные наноструктуры обладают специфическим набором физико-химических свойств, этим они привлекательны для создания наноструктурных композитов. Способы получения нанострук-

турных композитов осуществляются через растворы полимеров, блок-сополимеров, гель-системы, плёнки Ленгмюра-Блоджет, гетерогенные композиционные материалы.

В работе Михайлова, Краснова и Дюрягина исследована возможность получения фрактальных наноструктур и соответствующих наноструктурных композитов при использовании ударно-волновой измельчительно-смесительной установки. Авторами проведены технологические процессы получения наноструктурных композитов через металлоорганические соединения с добавлением сверхтвёрдых ультрадисперсных частиц.

Измельчение, смешение и агрегация дисперсных и ультрадисперсных материалов происходят за непродолжительное время в ударно-волновом измельчителе в одностадийном процессе. При этом варьируются режимы работы ударно-волновой установки, дозировка и последовательность подачи материала.

Как видно из рисунка, представленного на слайде, при измельчении образца Ф-4 с армирующими наноэлементами образовывались совместно перемешанные агломерированные системы.

В работе авторов обнаружено, что образование рыхлой агломерационной структуры позволяет занимать большой объём пространства малым количеством вещества за счёт создания ажурной сильно разветвлённой структуры и может приводить к получению ажурных композиционных волокнистых материалов (АКВМ). При этом поры играют роль нанореакторов. На слайде представлена микрофотография образца АКВМ, показывающая распределение и характер микропор. От границы между макромолекулой и ультрадисперсной частицей растёт перколяционный каркас, характерные элементы структуры которого имеют наноразмеры.

Таким образом, по данным авторов, можно выделить несколько особенностей механоактивации смесей полимеров с неорганическими дисперсными материалами. Как правило, этот процесс приводит к повышению температуры вплоть до деструкции в приповерхностных слоях. Однако в более мягких условиях этого не происходит (вариант № 2 на слайде). В-третьих, уникальной особенностью механохимических процессов является возможность «деформационного смешивания» гетерогенных смесей.

Анализ приведённых данных показывает, что при измельчении полимеров совместно с абразивными неорганическими частицами получаемые агрегаты могут иметь вид частиц полимера, покрытых неорганическими частицами, или частиц полимера разветвлённой формы с внедрёнными тонкодисперсными неорганическими частицами. В процессе ударно-волнового измельчения полимерно-неорганических смесей возможно образование наноструктурных композитов. Доклад окончен. Спасибо всем за внимание!

Цель работы: развивать умение работать самостоятельно с научной литературой, способности к химическому мышлению.

Учебные задачи:

1) проанализировать статью об исследовании полимеров в научном химическом журнале;

2) подготовить доклад по статье на 7 мин (1,5 страницы листа формата А4 шрифтом 12 пт);

3) подготовить презентацию из 7–10 слайдов.

Приборы и материалы: компьютер с доступом к интернету, принтер, сканер, MS Power Point.

Порядок выполнения работы

1. Выбрать одну из статей о полимерах в научном журнале «Высокомолекулярные соединения» или другом и распечатать её. Прочитать материал с карандашом в руках, подчёркивая самое главное.

2. Составить краткое описание исследования авторов, уместив его на 1,5–2 страницах листа формата А4 шрифтом 12 пт. Для этого можно использовать *обороты научной речи*, перечисленные ниже.

В данной статье рассмотрен(а) ...

Анализ литературных данных показывает, что ...

Интерес к проблеме ... обусловлен не только ..., но и возможностью ...

Согласно литературным данным ...

Как было показано авторами работы ...

Это позволяет предполагать, что ...

Результаты многочисленных работ, проведённых за последние годы, убедительно показывают, что ...

В работе авторов обнаружено ...
 Для проверки этого предположения можно использовать методы ...
 Целью данного исследования является ...
 Анализ приведённых данных показывает, что ...
 Авторами проведены исследования ...
 Представленные на слайде результаты расчёта указывают, что ...
 Как видно из рисунка ...
 Изученные спектры свидетельствуют о том, что ...
 Из данных рентгенофазового анализа следует, что ...
 Преимущество этого способа состоит в том, что ...
 Как было показано в ряде работ ...
 Следует отметить, что ...
 Таким образом, по данным авторов и других исследователей ...
 Проведённые исследования позволяют сделать следующие выводы ...

3. Подготовить презентацию к докладу из 7–10 слайдов по порядку, представленному в табл. 3. На слайдах должно быть больше технических подробностей: формулы, схемы, таблицы, графики.

Таблица 3

Порядок представления материала на слайдах

<i>№ п/п</i>	<i>Содержание</i>	<i>Примечания</i>
1	Учебный проект по дисциплине... Ф.И.О., группа студента город, год	титульный слайд
2	Тема работы, авторы, организация	
3	Известные ранее результаты и проблемы	в докладе здесь должна быть постановка задачи, указано что исследовано недостаточно
4	Объект(ы) исследования	формулы, рисунок, наименование
5	Цель работы	
6	Задачи исследования	ведут к достижению цели, формулируются более узко

<i>№ п/п</i>	<i>Содержание</i>	<i>Примечания</i>
7	Методы и условия экспериментов	
8	Основные результаты работы автора(ов)	таблицы, графики, схемы
9	Основные результаты работы автора(ов)	слайдов с результатами может быть и больше
10	Выводы	

4. Устный доклад (10 мин) прочитать совместно с показом слайдов, внося необходимые поправки и исправляя погрешности. Речь и слайды не должны совпадать. Проверить грамотность доклада и информации на слайдах, используя данные табл. 4.

Таблица 4

Алгоритм проверки научной информации

<i>Структурные элементы доклада или презентации</i>	<i>Проверка</i>
Введение	Достаточно ли введение обосновывает цель исследования?
Таблица	Достаточен ли размер шрифта в заголовках, таблицах, рисунках и в тексте? Снабжена ли таблица кратким заголовком? Нет ли в ней больше 16 положений?
Рисунок	Есть ли краткая подпись к каждому рисунку? Нет ли более трёх кривых на графике? Чётко ли различимы линии? Снабжена ли каждая линия необходимым описанием? Не перегружены ли оси информацией?
Результаты	Не слишком ли их много? Не теряется ли основной результат?
Выводы	Являются ли выводы чёткими или легко запоминающимися? Могут ли они стимулировать дискуссию?

5. Распечатать доклад и презентацию для представления и обсуждения её с преподавателем и одногруппниками.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о структуре научно-исследовательской работы.
2. Каких рекомендаций необходимо придерживаться при составлении презентации с помощью MS Power Point?
3. Какое значение имеет размер шрифта на слайде?
4. Что необходимо обязательно отразить в докладе и какая связь должна существовать между слайдами и докладом?
5. Каковы правила представления графиков и таблиц?
6. Для чего формулируют задачи исследования?
7. Какая разница между объектом и предметом исследования?
8. Как формулируют актуальность и проблему исследования?
9. Чем характеризуется научная речь?
10. Чем отличаются научные результаты от научных выводов?

2. Лабораторные работы

Техника безопасности при выполнении лабораторных работ

Нет вредных веществ, есть вредные количества.

Д. И. Менделеев

К выполнению лабораторной работы допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и получившие допуск у преподавателя после предварительного собеседования.

При подготовке лабораторных установок следует соблюдать правила безопасности, предусмотренные соответствующими инструкциями. Работы с легколетучими веществами проводят в вытяжном шкафу, а с горючими и легковоспламеняющимися веществами – вдали от источников огня и нагревательных приборов.

Работы, связанные с возможностью разбрызгивания и выброса веществ, использованием вакуума, проводят в защитных очках, масках или в специальных местах с защитным экраном.

При нагревании горючих, легковоспламеняющихся и взрывоопасных смесей следует пользоваться водяными или масляными банями. Запрещается нагревание таких веществ, даже в малом количестве, в сушильных шкафах.

Работать с ядовитыми веществами необходимо пользуясь средствами индивидуальной защиты: перчатками и аспираторами. Запрещается проводить работы вне вытяжного шкафа.

В случае травмы (ожог, порез и др.) следует немедленно сообщить о случившемся преподавателю и приступить к оказанию мер первой помощи, воспользовавшись имеющейся в лаборатории медицинской аптечкой. При необходимости обратиться к врачу.

При химических ожогах поражённое место сначала промывается обильным количеством воды, а затем разбавленной уксусной кислотой при ожогах щелочами или слабым раствором пищевой соды при ожогах кислотами.

По окончании работы рабочее место следует привести в порядок. Жидкие и твёрдые отходы необходимо помещать в специальные склянки, имеющие соответствующие надписи и находящиеся в вытяжном шкафу.

Студент, допустивший нарушение правил техники безопасности, отстраняется от выполнения лабораторной работы до повторного инструктажа.

Порядок прохождения лабораторного практикума

*Давай возможность ученикам
идти их собственным путём.*

Н. Н. Семёнов

Получив задание по работе, студент должен предварительно ознакомиться с её теоретическими основами, используя для этого лекции и рекомендуемую учебную литературу. Перед началом работы преподаватель проводит собеседование по плану и методике проведения работы, порядку обработки экспериментальных данных.

После получения допуска к проведению лабораторной работы студент обеспечивается необходимыми реактивами, приборами и оборудованием, перечень которых имеется к каждой работе, и приступает к подготовке выполнения эксперимента. Окончательную готовность студента определяет преподаватель или лаборант проверкой соответствующих установок или приборов.

Студенты должны внимательно ознакомиться с правилами техники безопасности при выполнении лабораторных работ и строго их соблюдать. После окончания выполнения экспериментальной части студент согласует с преподавателем полученные результаты и приступает к оформлению работы.

Отчёт по лабораторной работе должен включать следующие разделы: название лабораторной работы; цель и задачи; теоретическое введение; методика эксперимента и описание (схемы) установок и приборов; результаты работы в виде таблиц и графиков; выводы по работе. Представляется студентом на следующем после выполнения данной работы занятии.

Проделанные работы студенты защищают путём анализа полученных результатов и теоретического их обоснования.

2.1. Идентификация полимеров

Зависимость свойств полимеров от их химического строения одна из важнейших проблем современной химии высокомолекулярных соединений.

В. В. Коршак

Высокомолекулярные соединения – это химические соединения с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Подавляющее большинство высокомолекулярных соединений (ВМС) составляют *полимеры* (от греч. *πολύ* – «много»; *μέρος* – «часть»).

Полимер – это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов составных звеньев, соединённых между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остаётся практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Полимеры, синтезируемые из мономеров, получают по реакциям полимеризации и поликонденсации.

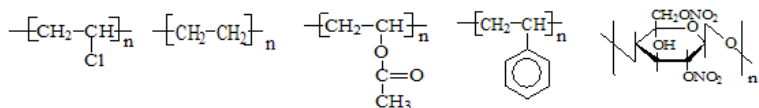
В отличие от полимеров, *ВМС неполимерной природы* тоже представляют собой вещества, состоящие из больших молекул, но в их структуре нет многократного повторения одинаковых составных звеньев. К этой группе ВМС относятся некоторые белки, китайский и турецкий танин. Китайский танин представляет собой смесь эфиров целлюлозы и галловых кислот.

Мономер – это низкомолекулярное соединение, молекулы которого способны взаимодействовать между собой, образуя макромолекулы. Сырьём для получения мономеров являются нефть, попутные газы нефтедобычи и природный газ, продукты переработки каменного угля и других видов твёрдого топлива.

Олигомер (от греч. *ὀλίγος* – «несколько», «мало»; *μέρος* – «часть», «повторение») – это вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединённых повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекул.

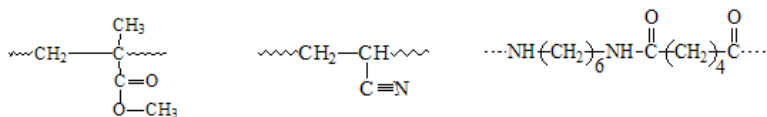
Кроме термина *олигомер*, в литературе встречаются и другие термины, например, *смола*, *плейномер*, *макромономер*, *телехелат*, *форполимер*, *низкомолекулярный полимер* [25].

Принципиальную структуру полимеров чаще всего изображают путём заключения *составного повторяющегося звена (СПЗ)* в квадратные скобки:



Поливинилхлорид Полиэтилен Поливинилацетат Полистирол Динитроцеллюлоза

или путём указания ветвей цепи по обе стороны от СПЗ:



Полиметилметакрилат

Полиакрилонитрил

Полиамид (ПА-66)

Индекс *n* после квадратных скобок отражает количество СПЗ в молекулах полимера и называется *степенью полимеризации*.

Альфред Анисимович Берлин выделил три области, в которых зависимости различных физических параметров Φ (летучести, теплоёмкости, плотности, вязкости и др.) от числа составных звеньев молекулы *n* носят существенно разный характер (рис. 4).

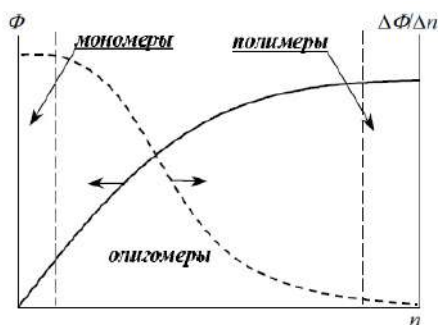


Рис. 4. Численные значения физического параметра Φ (сплошная линия) и приращения физического параметра $\Delta\Phi/\Delta n$ (штриховая линия) как функция числа повторяющихся звеньев молекулы *n*

Использование полимеров в качестве современных материалов определяется *уникальным комплексом их физических и физико-химических свойств* – следствием цепного строения макромолекул. Выделяют следующие *наиболее важные свойства полимеров*:

- высокоэластичность – способность к гигантским (до 1000 %) обратимым деформациям;
- способность к ориентации за счёт параллельной укладки выпрямленных линейных макромолекул, что приводит к образованию анизотропной высокопрочной структуры;
- кооперативные взаимодействия между макромолекулами с формированием полимер-полимерных комплексов (поликомплексов).

Идентификация полимеров (или *олигомеров*) – это установление тождества распознаваемого полимера (или олигомера) с известным соединением по достаточному числу признаков.

Одна из наиболее важных характеристик полимера – это *растворимость*. Первой стадией растворения любого полимера является его *набухание*. Набухший полимер фактически представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере. Полимеры обычно либо полностью растворимы, либо практически нерастворимы, или только ограниченно набухают в растворителе. *Качество растворителя определяется количеством осадителя*, которое при добавлении к раствору вызывает начало выпадения полимера.

Ограниченная растворимость или набухание являются типичным признаком полимеров с очень высокой молекулярной массой. Предельная растворимость может быть достигнута изменением температуры раствора и состава растворителя.

Растворение протекает самопроизвольно лишь в тех случаях, когда процесс сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Изменение этого термодинамического параметра системы полимер-растворитель определяется вторым законом термодинамики:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$, $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ – изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии растворения соответственно.

Сольватационное взаимодействие макромолекул и молекул растворителя существенно изменяет способность полимерных цепей к конформационным переходам, то есть влияет на их равновесную гибкость. По величине термодинамического сродства к полимеру все растворители делятся на «хорошие» и «плохие».

В «хороших» растворителях размеры молекулярных клубков увеличиваются, что приводит к изменению их гидродинамических свойств, а количество кинетически независимых частиц, в роли которых выступают сегменты макромолекул, снижается.

В термодинамически «плохом» растворителе внутреннее взаимодействие преобладает над сольватационным, и макромолекула стремится свернуться в сравнительно плотный клубок.

Поведение образца полимера *в синем конусе пламени горелки* является одним из предварительных приёмов идентификации.

При сжигании полимеров одновременно протекает ряд процессов: обезвоживание, термическое разложение, взаимодействие с водой, выделяющейся при высоких температурах и поэтому действующей как перегретый пар, окислительно-восстановительные реакции и др. Наблюдение за поведением вещества при сжигании может дать ценные сведения о его составе.

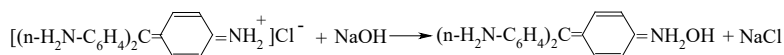
Жёлтое, сильно коптящее пламя характерно для ароматических полимеров и олигомеров: полистирол (ПС), полиэтилен-терефталат (ПЭТФ), эпоксидные смолы (ЭС). *Пламя с голубой каймой вокруг образца* характерно для кислородсодержащих полимеров и олигомеров: поливиниловый спирт (ПВС), полиметилметакрилат (ПММА). *Пламя с зеленоватой каймой вокруг образца* наблюдается при горении хлорсодержащих полимеров: поливинилхлорид (ПВХ), поливинилиденхлорид (ПВДХ). *Белая зола или белый дым* характерны для кремнийорганических полимеров.

Пиролиз – это разложение вещества при нагревании. Если совместить пиролиз с отгонкой газообразных продуктов через слой дистиллированной воды, то полиамиды, полиуретаны, карбаминоформальдегидные смолы (КФС) дадут щелочную реакцию. Нейтральная окраска индикатора свойственна полиэтилену (ПЭ), полипропилену (ПП), полиформальдегиду, полистиролу (ПС). Кислую реакцию имеют поливинилацетат (ПВА), полиакрилаты, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поливинилхлорид (ПВХ), ни-

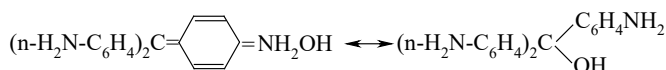
троцеллюлоза (НЦ), полиэфирные смолы, политетрафторэтилен (ПТФЭ).

Водные растворы продуктов пиролиза дополнительно можно исследовать на наличие фенола, формальдегида, уксусной кислоты и так далее с помощью цветных качественных реакций. Следует помнить, что при пиролизе таких полимеров, как полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС), отгоняются мономеры, которые можно идентифицировать по коэффициенту преломления (рефракции), по плотности, методом элементного анализа.

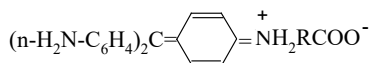
Либерманом – Шторхом – Моравским установлено, что полимеры при добавлении уксусного ангидрида и серной кислоты образуют соединения, окрашенные в различный цвет. Для цветной качественной реакции можно использовать реактив *n*-фуксин. Этот реактив, имеющий одно хиноидное кольцо и два бензольных кольца, реагирует с щёлочью с образованием основания *n*-розанилина.



Данное основание при избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование:



При взаимодействии псевдооснования с кислотой образуется кислотная форма *n*-розанилина, имеющая красно-фиолетовую окраску.



Благодаря этой особенности полимеры, которые в условиях опыта могут выделять кислоты, входящие в звено цепи или разлагаться с выделением кислот, окрашиваются раствором фуксина в розовый цвет.

Для окончательной идентификации полимеров существует ряд *физикохимических методов* (табл. 5), основанных на выполнении систематического химического и термического анализа.

Таблица 5

Физико-химические методы идентификации полимеров

<i>Условные сокращения</i>	<i>Наименования методов идентификации полимеров</i>	<i>Примечания</i>
Ф-ИКС	Фурье-инфракрасная спектроскопия	Анализ полимерных плёнок, волокон, гранул, резин, твёрдых и окрашенных образцов; удобство и надёжность
Б-ИКС	Инфракрасная спектроскопия в ближней области спектра	Образец подвергают облучению в области $\lambda = 800 \div 200$ нм; недорогой высокоскоростной метод, альтернатива методу Ф-ИКС
ТГА	Термогравиметрический анализ	Исследования полимеров с различными добавками, содержание которых определяется по весу
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия	Наиболее эффективный способ исследования плавления, термической деструкции, позволяет определить степень кристалличности полимера
ТМА	Термомеханический анализ	Позволяет найти точку размягчения и охарактеризовать вязкоупругие свойства материала во всём температурном диапазоне
ЯМР	Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия	Надёжная идентификация ингредиентов в смесях (часто по атомам C^{13}), характеризует молекулярное строение функциональных групп
Масс-спектроскопия		Используются очень малые количества вещества для определения строения полимера; часто применяют в сочетании с газовой хроматографией

<i>Условные сокращения</i>	<i>Наименования методов идентификации полимеров</i>	<i>Примечания</i>
РСА	Рентгеноструктурный анализ	Используется для оценки добавок в полимерных материалах и следовых количеств элементов в полимерах и мономерах
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография	Позволяет различать, очищать, характеризовать растворимые полимеры; <i>гель-проникающая хроматография</i> применяется для определения ММ и ММР, изучения кинетики полимеризации
СЭМ и ПЭМ	Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	Информация о поверхностной морфологии образцов; увеличение изображения более 100 000 по сравнению с оригиналом
АСМ	атомно-силовая микроскопия	Исследование микроструктуры и топографических особенностей поверхности; метод имеет высокое разрешение и чувствительность

Цель работы: установить природу полимера посредством простейших испытаний.

Учебные задачи:

- 1) оценить внешний вид исследуемого полимера, его плотность и коэффициент рефракции;
- 2) исследовать растворимость полимера;
- 3) изучить поведение полимеров при горении и пиролизе;
- 4) провести качественные реакции.

Приборы и реактивы: образцы полимеров; спиртовка; пинцет; ацетон; дихлорэтан; диэтиловый эфир; этанол; уксусная кислота; четыреххлористый углерод; диоксан; бензол; штатив для пробирок; 12 сухих пробирок; дистиллированная вода; конц. HCl ; фарфоровый тигель; уксусный ангидрид; конц. H_2SO_4 ; плитка;

лакмус; насыщенный раствор *n*-розанилина концентрация около 0,1 %; медная проволока.

Синтез n-розанилина: кристалл п-фуксина около 0,05 г растворить в 15 см³ дистиллированной воды и добавить 10 см³ 2 н. раствора NaOH; через 10 мин выпадает осадок п-розанилина, который нужно отфильтровать; осадок применять для приготовления новой порции раствора, растворяя его в 2 н. растворе гидроксида натрия; бесцветный раствор этого основания применять для реакции.

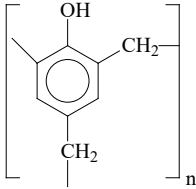
Порядок выполнения работы

1. *Оценка внешнего вида полимера.* Описать цвет, агрегатное состояние, запах, прозрачность, твёрдость, эластичность, хрупкость. Определите плотность, коэффициент рефракции (преломления света). Результаты сопоставить с данными известных полимеров и олигомеров (табл. 6).

Таблица 6

Основные внешние признаки крупнотоннажных полимеров

<i>Полимеры или олигомеры</i>	<i>Составные повторяющиеся звенья</i>	<i>Признаки</i>
Полиэтилен и полипропилен	$\begin{matrix} [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n \\ [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n \end{matrix}$	Легче воды. Не имеют запаха, вкуса, не смачиваются водой. Безвредны. Прозрачные, гибкие и бесцветные в тонком слое. Полупрозрачные (матовые) или белые и жёсткие в толстом слое. Безвреден, не имеет запаха и вкуса. Плёнки из ПЭ более эластичны. Плёнки из ПП и ПЭВП шуршат при сминании. При горении плавятся, капают и имеют запах горящего парафина (свечи). Стоек к царапанию (в отличие от ПЭ)
Поливинилхлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-]_n$	Тяжелее воды. Белый или окрашенный в другие цвета полимер без запаха и вкуса. Не смачивается водой. Безвреден. В пламени горелки имеет зеленоватую кайму (свечение); после выноса из пламени горелки самозатухает. Запах дыма очень резкий, острый

Полимеры или олигомеры	Составные повторяющиеся звенья	Признаки
Полистирол	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Тяжелее воды. Прозрачный или слабоокрашенный полимер. Твёрдый, но хрупкий. Издаёт характерный треск при ударе или щелчке. Не смачивается водой. Горит сильно коптящим пламенем, запах сладковатый, цветочный. Сополимеры стирола (АБС-пластик) окрашены и более стойки к удару
Полиамиды	<p>Капрон</p> $\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}- \right]_n$ <p>полиамид ПА-66</p> $\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})- \right]_n$	Бесцветные или имеющие слабо светлоресную окраску. Обладают блестящей поверхностью. Имеют высокую поверхностную твёрдость. Стойкие к царапанию и истиранию. Не смачиваются водой. Продукты их горения имеют запах палёной кожи, горящего рога, волос, прелой травы
Феноло-формальдегидные смолы		Жидкости, окрашенные от светло-жёлтого до красновато- или тёмно-коричневого цвета, липкие на ощупь. Имеют слабый запах фенола. В отверждённом состоянии стойки к действию воды
Полиакрилаты	<p>Полиметилакрилат</p> $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)- \right]_n$	Все полиакрилаты, кроме ПММА, – клейкие каучукоподобные вещества, представляющие собой прозрачные или светлоокрашенные полимеры. Полиметилметакрилат ПММА – прозрачный стекловидный полимер. Издаёт глухой звук при ударе или щелчке. При нагревании до 150–350 °С деполимеризуется до исходного жидкого мономера

<i>Полимеры или олигомеры</i>	<i>Составные повторяющиеся звенья</i>	<i>Признаки</i>
Аминопласты	Пластмассы на основе аминальдегидных смол (в основном карбамидо- и меламиноформальдегидных)	Тяжелее воды. Обычно имеют белую или другую светлую окраску. Трудногорючие материалы. Аминопласты на базе КФО дают усадку при изготовлении изделий, большую чем аминопласты на основе МелФО

2. Проверка растворимости.

По 0,5 г вещества измельчить, поместить в пробирки. В пробирки прилить по $5 \div 10 \text{ см}^3$ разных растворителей; содержимое пробирок встряхивать и оставить на 2 ч, после чего отметить степень растворения вещества в каждом из растворителей. Если образец растворяется не полностью, то необходимо определить растворимость при нагревании в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Результаты наблюдений сопоставить с данными таблицы растворимости 7.

Существует негласное правило: подобное растворяется в подобном, из этого следует, что в сильно полярных растворителях растворяются полярные полимеры (например, полиамид ПА-66 – в НСООН), а в неполярных растворителях – неполярные полимеры (например, полибутадиев, полиизопрен – в толуоле). Следует отметить, что только при нагревании растворяются полиэтилен и полиформальдегид. Кристаллические полимеры растворяются при нагревании до температур, близких к температуре плавления $T_{\text{пл}}$.

Таблица 7

Растворимость полимеров и олигомеров

Полимеры или олигомеры	Бензол	Дипнитрометан	Этилацетат	Ацетон	Этиловый спирт	Вода	Дюксан	Циклогексанон	Дихлорэтан	Четыреххлористый углерод	Хлороформ	Кислоты		
												Муравьиная	Уксусная	Соляная (конц.)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Кремний органический	Р	Р	Р	Р	Р	Н	*	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н
Фенолоформальдегидные	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Р	Р	*	Н	*
Фенолофурыльные	Н	Н	*	Н	Н	Н	*	*	*	Н	Н	Н	Н	Р ₃
Мочевиноформальдегидные	Н	Н	Н	Н	Р	Р	Н	*	*	Н	Н	Н	Р	Р ₃
Меламиноформальдегидные	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н	Н	*	Н	Н	*	Р	Н
Полиамиды	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	*	Н	Н	Р	Р	Н
Полиимиды	Н	Н	*	Н	Н	Н	*	*	*	*	*	*	*	*
Полууретаны	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	*	Н	Н	Р	Р	*
Эпоксидные	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	*	Р	Р	*	*	*
Поливинилхлорид	Н6	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н
Поливинилиденхлорид	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Р	*	*	*

Окончание табл. 7

<i>1</i>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Поливинилацетат	Р	НБ	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	*	*	*	*
Поливинилбутираль	Р	Н	Р	Н	Р	Н	Р	*	Р	*	Р	Н	Н	Н
Поливинилформаль	*	Н	*	Чр	Н	Н	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	*
Поливиниловый спирт	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н	*	Н	*	*	*	Н	*
Полиакрилаты	Р	Н	Р	Р	Р	Н	*	Р	*	Н	*	*	Чр	*
Полиметилметакрилаты	Р	Н	Р	Р	Н	Н	Р	Чр	Р	Н	*	*	Р	*
Полиметакрилаты	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Р	Р	*	Н	Р	*	Н	Н
Полистирол	Р	НБ	НБ	НБ	Н	Н	Р	Н	Р	Р	Р _Г	Н	Н	Н
Полиэтилен	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	*	Н	*
Политетрафторэтилен	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	*
Поликарбонат	Чр	*	*	Чр	Н	Н	*	*	Р	Р	Н	*	*	*
Нитрат целлюлозы	Н	НБ	Р	Р	Н	Н	Р	Р	*	Н	Н	Р	Р	*
Ацетат целлюлозы	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Р	Н	*		*	*	Р	*
Этилцеллюлоза	Р	НБ	Р	Р	Р	Н	Р				*	*	Р	*
Бензилцеллюлоза	Р	Н	*	Р	Н	Н	Р				Р	*	Н	*
Полиэфирные	Р	*	Р	Р	Р	Н	Р				*	Н	Н	Н

Примечание: * – нет сведений; Н – нерастворим; НБ – набухание; Р – растворим; Р_Г – растворение при нагревании;
Рз – разрушается при испытании; Чр – частично растворим

Изменение окраски раствора или выделение газов указывает на разложение полимера.

2. *Проба на сжигание.* Кусочек полимера, зажав пинцетом, осторожно внести в пламя горелки. Сразу после начала горения образец убрать из пламени. Результаты наблюдений занести в табл. 8.

Таблица 8

Поведение полимера при горении

<i>Полимер</i>	<i>Способность к воспламенению</i>	<i>Цвет пламени</i>	<i>Характер горения</i>	<i>Запах</i>	<i>Вид остатка</i>	<i>Реакция паров</i>

По характеру горения полимеры разделяют на три группы:

I – вещество не воспламеняется, сохраняет форму; при горении издаёт запах аммиака (мочевиноформальдегидный полимер), фенола (фенолоформальдегидный полимер).

II – полимер горит в пламени, гаснет при удалении из него, издаёт запах жжёной резины (хлоркаучук), иной резкий запах (поливинилхлорид), сладковатый запах и много чёрной золы (поливинилиденхлорид), запах уксусной кислоты и искрение (ацетилцеллюлоза).

III – при поднесении к пламени плавится, при удалении из него продолжает гореть ярким пламенем:

III.1 – очень быстрое горение (со взрывом) – нитроцеллюлоза.

III.2 – голубое пламя и *запах*:

– сильный сладковатый – полиметакрилат;

– запах горелого волоса, овощей или аммиака, остаток после горения – твёрдый круглый шарик – полиамид;

– слабый сладковатый – поливинилформаль;

– прогорклого масла и искрение – ацетобутират целлюлозы; без искрения – поливинилбутираль.

III.3 – пламя яркое, светящееся; *запах*:

– парафина – полиэтилен;

– резкий неприятный, полимер течёт по каплям, остаток имеет бело-коричневый цвет – полиуретан;

– жжёной резины; пламя с зелёной каймой, возможны белые вспышки – хлоропрен.

III.4 – пламя светлое, коптящее; *запах*:

– сладковатый, цветов – полистирол;

– сладковатый, полимер обугливается, его остаток бело-коричневого цвета – полиэфир.

III.5 – пламя окружено жёлто-зелёной каймой, смола, воспламенившись, долго горит, издавая сладковатый запах – этилцеллюлоза.

Полученные результаты сравнить с известными данными (табл. 9).

Таблица 9

Характеристики горения и продуктов пиролиза полимеров

Полимеры	Поведение материала при внесении в пламя и горючесть	Характер пламени	Запах	Реакция продуктов пиролиза
Полиэтилен	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся, внутри окрашено в синий цвет	Горящего парафина	–
Полипропилен		То же	То же	–
Полиизобутилен		Светящееся	Слабый, напоминает запах резины	–
Полиформальдегид		Синеватое, прозрачное	Резкий, формальдегида	–
Поликарбонаты		Коптящее	–	–
Полиамиды		Синеватое снизу, с жёлтыми краями	Жжёного рога или горелых растений	Щелочная
Полиуретаны		Жёлтое, синеватое снизу, серый дым	Резкий	Щелочная
Полистирол		Ярко-жёлтое, копящее	Сладковатый цветочный запах стирола	–

Продолжение табл. 9

<i>Полимеры</i>	<i>Поведение материала при внесении в пламя и горючесть</i>	<i>Характер пламени</i>	<i>Запах</i>	<i>Реакция продуктов пиролиза</i>
Поливинилацетат		Светящееся, окружено пурпурной каймой, искры	Уксусной кислоты	Кислая
Полиакрилаты		Синеватое, с небольшой белой верхушкой	Острый	Кислая
Полиметакрилаты	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся, голубое снизу, слегка коптит	Сладкий, цветочно-плодовый	Кислая
Полиэтилентерефталат		Жёлто-оранжевое, коптящее	Сладкий, ароматный	Кислая
Поливинилбутираль		Голубое, с белой верхушкой	Масляной кислоты, прогорклого масла	Кислая
Поливинилацеталь		Фиолетовый ореол, искры	Уксусной кислоты	Кислая
Поливиниловый спирт	Разбухает, размягчается, горит хорошо	Светящееся, синеватое	Специфический, жира и рыбы	—

<i>Полимеры</i>	<i>Поведение материала при внесении в пламя и горючесть</i>	<i>Характер пламени</i>	<i>Запах</i>	<i>Реакция продуктов пиролиза</i>
Эпоксидные смолы	Горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени	Жёлтое, коптящее	Специфический, свежий (в самом начале горения)	–
Полиэфирные смолы		Жёлтое, коптящее	Сладковатый	Кислая
Фенолофурфурольные и фуриловые смолы		Жёлтое, коптящее	Древесного угля	Кислая
Целлюлоза		Яркое, жёлто-белое	Жжёной бумаги	–
Нитрат целлюлозы	Мгновенно воспламеняется и сторает	Яркое, белое	Окислов азота	Кислая
Этилцеллюлоза	Плавится, обугливается, горит хорошо	Окружено жёлто-зелёной каймой	Сладковатый, жжёной бумаги	–
Кремнийорганические соединения	Горит неровно, гаснет, образуется белая зола	Жёлтое, белый дым	Формальдегида	–
Поливинилхлорид	Горит, при удалении из пламени, гаснет	Ярко-зелёное	Резкий, хлористого водорода	Кислая
Поливинилиденхлорид	То же и много чёрной золы	То же	Сладковатый, затем резкий, хлористого водорода	Кислая

Окончание табл. 9

<i>Полимеры</i>	<i>Поведение материала при внесении в пламя и горючесть</i>	<i>Характер пламени</i>	<i>Запах</i>	<i>Реакция продуктов пиролиза</i>
Фенолоформальдегидные смолы	Загорается с трудом, горит плохо, сохраняет форму	Жёлтое	Фенола, формальдегида	–
Меламиноформальдегидные смолы	То же	Белое	Резкий, рыбы и формальдегида	Щелочная
Мочевиноформальдегидные смолы	Горит плохо, сильно обугливается, по краям белый налёт	Жёлтое	Аммиака, формальдегида	Щелочная
Политетрафторэтилен	Не плавится, не горит, разлагается	–	Резкий	Кислая
Полиимиды	Не плавится, почти не горит, обугливается	–	–	–

3. *Испытание медной проволокой.* Кончик проволоки нагреть в пламени до красного цвета, провести им по поверхности полимера, захватив небольшое его количество. Далее кончик проволоки вновь поместите в пламя газовой горелки или спиртовки. Зелёный цвет пламени укажет на наличие в материале атомов хлора.

4. *Проведение пиролиза.* В пробирку из термостойкого стекла с отводной трубкой внести 1 г исследуемого материала и быстро нагреть на газовой горелке (рис. 5).

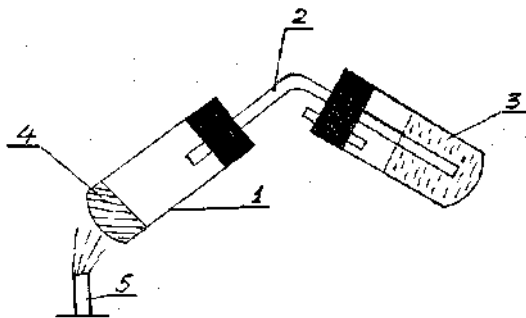


Рис. 5. Прибор для пиролитического разложения полимера: 1 – термостойкая пробирка; 2 – стеклянная трубка; 3 – поглотитель; 4 – образец полимера; 5 – газовая горелка

Газообразные продукты разложения по отводной трубке пропустить через слой дистиллированной воды. Полученный дистиллят анализировать с помощью кислотно-основного индикатора. Производные целлюлозы, поливинилацетат, полиакрилаты могут давать кислую реакцию. Щелочная реакция продуктов пиролиза предполагает присутствие азотсодержащих смол.

В растворе определить присутствие иона хлора пробой с нитратом серебра. Положительная реакция на хлор указывает на поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, а также на другие хлорсодержащие смолы. Атомы азота можно обнаружить по следующей методике: к 1 см³ конденсата добавить на кончике шпателя кристаллы железного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Образование синего осадка берлинской лазури (смесь гексацианоферратов (II) от $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) указывает на присутствие атомов азота. При низком содержании азота раствор окрашивается в зелёный цвет, при стоянии пробы окраска становится синей.

5. Цветные качественные реакции: по методу Либермана – Шторха – Моравского и реакции с п-фуксином:

а) в фарфоровый тигель поместите кусочек полимера. На него нанесите несколько капель уксусного ангидрида и одну каплю конц. H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) так, чтобы она попала в жидкость. В течение 30 мин наблюдайте за окраской жидкости и поверхностью полимера, отмечая цвета и последовательность их изменения. Наблюдения сопоставьте с известными данными по окраске полимеров (табл. 10);

б) для выполнения анализа небольшую пробу исследуемого вещества поместите в пробирку с насыщенным раствором *n*-розылилина и кипятите 5 мин, после чего наблюдайте окраску и сравните её с известными данными, приведёнными в табл. 11.

Обратите внимание! Полимеры метакриловой кислоты, полиимиды, политетрафторэтилен, политрифторэтилен остаются без изменения в связи с высокой химической стойкостью в условиях проведения опыта. Различные кислоты: органические (щавелевая, фталевая, малеиновая, адипиновая, уксусная, пиромеллитовая и др.) и неорганические (серная, соляная, азотная и др.) реагируют с реактивом с образованием окрашенных соединений.

Таблица 10

Окраска полимеров по реакции Либермана – Шторха – Моравского

<i>Окраска</i>	<i>Полимеры</i>
Слабо-розовая	Фенолоформальдегидные
	Фенолофурфурольные
	Резорциноформальдегидные
Розовая, переходящая в красную	Эпоксидные смолы
Медленно становится светло-коричневой	Полиметилакрилат
Оранжевая, переходящая в красную, затем в коричневую	Поливинилбутирालи, поливинилацетали
Светло-зелёная, переходящая в бурую	Поливинилформали
Медленно зеленеет	Поливинилацетат

<i>Окраска</i>	<i>Полимеры</i>
Зелёная	Поливиниловый спирт
Медленно синееет, затем зеленеет	Поливинилхлорид
Медленно желтеет	Поливинилиденхлорид
Медленно зеленеет, синееет и буреет	Сополимер винилхлорида и винил-ацетата
Отсутствует, иногда коричневая	Полиэфирные смолы
Жёлтая, оливково-зелёная	Метилцеллюлоза с различным содержанием метоксильных групп
Оранжевая, коричневая, чёрная	Этилцеллюлоза
Оранжевая, слабо-коричневая	Бензилцеллюлоза
Багряно-красная, красно-коричневая, коричневая	Фенолокумароноинденговые смолы, кумароноинденговые смолы с высокой температурой плавления
От оранжевой до кирпично-красной	Кумароноинденговые смолы с средней температурой плавления
Красная, затем пурпурная и зелёная или коричневая	Кумароноинденговые смолы мягкие
От бледно-голубой до серо-зелёной	Бутадиен-стирольный каучук
Красно-коричневая	Хлоропрен
Отсутствует, иногда коричневая	Полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиамиды, поликарбонаты, полистирол, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, бутадиен-нитрильный сополимер, ацетилцеллюлоза, хлорированный каучук

Таблица 11

Обнаружение полимеров по реакции с п-фуксином

<i>Полимеры</i>	<i>Поведение в реактиве</i>
Фенолформальдегидные	Растворяются, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет
Аминоальдегидные карбамидноформальдегидные меламиноформальдегидные анилино-формальдегидные	Растворяются, не окрашивая раствора То же Не растворяются и не окрашиваются
Полиуретаны полиуретаны на основе сложного эфира полиуретаны на основе простого эфира	Не растворяются, окрашиваются Не растворяются и не окрашиваются
Поликарбонаты	Не растворяются и не окрашиваются
Полисульфоны	То же
Полимеры на основе олефинов полиэтилен полипропилен полиизобутилен	>> >> >>
Полиамиды капрон полиамиды на основе диамина с дикарбоновыми кислотами полиамиды на основе дифениламина и пиромеллитовой кислоты	Не растворяется, окрашивается То же Не растворяются и не окрашиваются
Эпоксидные эпоксидные на основе дифенилпропана и эпихлоргидрина эпоксидные на основе гликоля и эпихлоргидрина эпоксидные на основе низкомолекулярных продуктов конденсации эпихлоргидрина	Не растворяются, слабо окрашиваются Не растворяются и не окрашиваются Не растворяются, вначале слабо окрашиваются, затем окраска исчезает
Полиакрилаты полимеры акриловой кислоты полимеры метакриловой кислоты	Не растворяются, окрашиваются Не растворяются и не окрашиваются

На основании полученных данных по совокупности проведённых опытов сделать вывод о принадлежности исследуемых полимеров к определённом классу соединений.

Контрольные вопросы

1. В чём заключается отличие термопластов от реактопластов?
2. Что такое деполимеризация? Напишите уравнение реакции.
3. Какие приёмы используют для предварительной идентификации полимеров и олигомеров?
4. В чём суть идентификации полимеров с помощью цветных реакций?
5. Как установить природу вещества по признакам горения и пиролиза?
6. Какие свойства необходимо определить для идентификации *жидких* олигомеров?
7. Какие качественные реакции на отдельные элементы чаще всего используют при идентификации полимеров?
8. Как доказать принадлежность исследуемого вещества к высокомолекулярным соединениям?
9. Какие методы используют для окончательного установления структуры полимеров или олигомеров?
10. В чём отличие между полимерами и олигомерами? Перечислите особые свойства высокомолекулярных веществ, которыми не обладают низкомолекулярные.

Задачи

1. Рассчитайте теоретическое содержание фтора в политетрафторэтилене, поливинилфториде, поливинилиденфториде. Напишите составные повторяющиеся звенья этих полимеров.
2. Рассчитайте содержание азота в модифицированном полиакрилонитриле, если 75% нитрильных групп гидролизировано до амидных.

2.2. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом

Линейные и разветвлённые полиорганосилоксаны с невысокой молекулярной массой – вязкие бесцветные жидкости. Высокомолекулярные полиорганосилоксаны – эластомеры, а сшитые и разветвлённые – эластичные или хрупкие стеклообразные вещества.

К. А. Андрианов, 1937 г.

Для растворов полимеров характерны следующие особенности:

- медленная диффузия;
- неспособность проникать через полупроницаемую перегородку;
- высокая вязкость.

Вязкость полимеров – это свойство полимерных систем оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений или внутреннее трение жидкости уже при 0,5 ÷ 1,0 % из-за перекрывания макромолекулярных клубков значительно превышает вязкость чистого растворителя. Её можно измерить специальным прибором – *вискозиметром*.

В простых вискозиметрах измеряется *время истечения определённого объёма жидкости через капилляр* вискозиметра. Этот метод основан на *уравнении Пуазейля* (2) (является частным случаем закона Ньютона, описывающего ламинарное течение жидкостей):

$$F = -\eta S \frac{dv}{dx}, \quad (2)$$

где F – сила трения слоёв жидкости площадью S ;

dv/dx – градиент скорости;

η – вязкость (или коэффициент вязкости).

$$\eta = \frac{\pi R^2}{8dV} \Delta p t, \quad (3)$$

где R и d – радиус и длина капилляра;

V – объём жидкости, протекающий через капилляр за время t ;

Δp – разность давления на концах капилляра.

Вязкость можно рассматривать как *меру энергии*, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости. *Единицей измерения вязкости* является пуаз (п): 1 пуаз = 1 дин·с·см⁻². Вязкость воды при 20 °С составляет 0,01 п, или 1 сантипуаз (сп); вязкости бензола, ацетона и других веществ лежат в пределах 0,6 ÷ 7,0 сп; вязкости расплавов полимеров 10¹¹ ÷ 10¹² п; вязкости растворов полимеров 10⁻² ÷ 10¹² п.

Если жидкость течёт через капилляр под действием силы тяжести, то её вязкость рассчитывается через соотношение (4), являющееся следствием *закона Пуазейля*:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{\eta \rho_0}{\eta_0 \rho}, \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0}, \quad (4)$$

где t_0 , t и ρ_0 , ρ – соответственно время истечения и плотность стандартной и исследуемой жидкости (растворителя и раствора).

Для разбавленных растворов (плотности раствора и растворителя равны) рассчитывают *относительную*, *удельную* и *приведённую вязкость*. *Относительная вязкость* – это отношение (5) вязкости раствора η к вязкости растворителя η_0 или времени истечения раствора полимера τ к времени истечения чистого растворителя τ_0 в одном и том же вискозиметре при одинаковой температуре:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}. \quad (5)$$

Удельная вязкость – это отношение (6) приращения вязкости раствора полимера к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн.}} - 1. \quad (6)$$

Приведённая вязкость – это отношение (7) удельной вязкости $\eta_{\text{уд}}$ к концентрации раствора полимера C :

$$\eta_{\text{пр.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} = \frac{\eta_{\text{отн.}} - 1}{C}. \quad (7)$$

Значения относительной вязкости используются для вычисления *характеристической* или *логарифмической приведённой вязкости* полимера по уравнению:

$$\eta_{\text{ln}} = \ln \eta_{\text{отн.}} / C. \quad (8)$$

Следует отметить, что чем лучше растворитель, тем выше логарифмическая приведённая вязкость данного полимера.

Приведённая вязкость линейно зависит от концентрации раствора полимера, как показано на рис. 6. Экстраполяция этой зависимости до нулевой концентрации позволяет определить *характеристическую вязкость* $[\eta]$ с помощью равенства:

$$[\eta] = \lim(\eta_{\text{уд.}}/c) \text{ при } c \rightarrow 0. \quad (9)$$

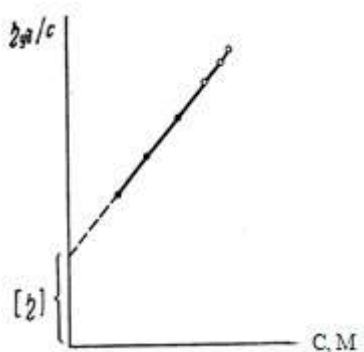


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера

Величина $[\eta]$ и наклон прямой зависят от размеров макромолекул в растворе, природы растворителя и температуры. *Характеристическая вязкость* представляет собой меру потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в результате поступательного движения в потоке с градиентом скорости, отличным от нуля.

С ухудшением качества растворителя макромолекулярные клубки сжимаются, что приводит к уменьшению $[\eta]$ и увеличению константы Хаггинса (K') в уравнении Хаггинса (10), описывающем прямую, приведённую на рис. 6:

$$\frac{\eta_{\text{уд.}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c. \quad (10)$$

Понятия концентрированного и разбавленного растворов высокомолекулярных соединений сильно отличаются от аналогичных представлений для растворов низкомолекулярных соединений. В общем случае *свойства растворов полимеров* зависят от концентрации, их молекулярной массы и природы растворителя. Два последних фактора в определённой степени учитываются величиной характеристической вязкости $[\eta]$. Потому области концентраций (C) удобно характеризовать произведением $[\eta] \cdot C$.

При $[\eta] \cdot C \leq 1$ раствор считается *разбавленным* ($C \approx 0,1$ – $1,0$ мас.%), макромолекулы разделены растворителем, и контакты между ними незначительны.

При $[\eta] \cdot C \leq 10$ раствор является *умеренно концентрированным*, для такого раствора характерно взаимодействие и взаимное проникновение макромолекулярных клубков.

При $[\eta] \cdot C > 10$ раствор является *высоко концентрированным*. Макромолекулы в таком растворе сближены и переплетены так, что образуют пространственную флуктуационную сетку зацеплений.

При течении концентрированных растворов разрушаются структуры раствора, полимерные клубки деформируются и ориентируются по потоку. С увеличением приложенного давления или, в общем случае, механического напряжения, называемого *напряжением сдвига*, вязкость раствора уменьшается. Минимальная вязкость, отвечающая полностью разрушенной структуре раствора полимера, называется *минимальной ньютоновской вязкостью* ($\eta_{\text{мин}}$). Минимальное и максимальное значение вязкости для раствора полимера могут отличаться на несколько порядков.

Штаудингер установил, что изменение вязкости связано с молекулярной массой растворённого полимера равенством (11)

$$M = \frac{1}{K} \cdot \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C}, \quad (11)$$

где K – константа, характерная для полимергомологического ряда;

$\eta_{\text{уд.}}$ – удельная вязкость;

C – концентрация раствора полимера.

Значение K зависит от молекулярной массы в пределах одного и того же гомологического ряда и от природы растворителя. Поэтому приведённая формула (11) используется только для относительных оценок молекулярных масс.

Характеристическая вязкость связана с средневязкостной молекулярной массой полимера *уравнением Марка – Куна – Хаувинка*:

$$[\eta] = K \overline{M}_\eta^\alpha \text{ или } \lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg \overline{M}_\eta, \quad (12)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости, равное $\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right)$;

K и α – постоянные величины для данной системы полимер – растворитель при определённой температуре;

\overline{M}_η – средняя молекулярная масса полимера (табл. 12).

Характеристические вязкости и молекулярные массы для одного и того же полимера, измеренные в двух разных растворителях, для которых константы α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка различны, различаются. Таким образом, отношение $\overline{M}_{\eta_1} / \overline{M}_{\eta_2}$ может служить *мерой полидисперсности*.

Постоянная α определяется *конформацией макромолекул в растворе* и может служить приближенной характеристикой меры свёрнутости макромолекул в растворе.

Таблица 12

Значения констант K и α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка

Полимеры	Растворители	$t, ^\circ C$	$K \cdot 10^4$	α
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72
	Толуол	25	1,18	0,72
	Хлороформ	25	1,12	0,73
Полиэтилен	Ксилол	105	1,76	0,83
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00
	Диметилформамид	25	0,11	1,00
		25	2,07	0,79
Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,60	0,79
	Бензол	25	0,47	0,78
		25	0,47	0,77

Полимеры	Растворители	$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	α
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,92	0,75
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75
	Бензол	30	5,63	0,62
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50
	Хлороформ	20	1,58	0,74
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78
	Хлороформ	30	3,22	0,68
	Толуол	30	3,11	0,58

Кроме того, значение α зависит от качества растворителя и температуры. Для гибких цепей α приближается к 0,5, для свёрнутых глобул (жёстких сферических частиц) α ближе к нулю, а для ограниченно гибких макромолекул α больше 0,5, (в термодинамически хорошем растворителе эта величина равна $1,0 \div 1,5$). Для палочкообразных жесткоцепных полимеров, клубки которых являются «протекаемыми», $\alpha = 1,8$. Величина K изменяется обычно в пределах от 10^{-2} до 10^{-5} дл/г (или $\text{см}^3/\text{г}$ – обратные единицы измерения плотности полимера) и зависит от выбора системы полимер – растворитель, полидисперсности, разветвлённости, тактичности полимера, температуры.

Для систем полимер – растворитель, у которых график $\eta_{\text{уд}}/C$ от C – прямая, а угол её наклона – постоянный, значение $[\eta]$ можно оценить по результатам определения $\eta_{\text{уд}}$ при одной концентрации. Например, этот способ используют для определения молекулярных характеристик волокнообразующих полимеров, синтезированных в одинаковых условиях. Для таких расчётов применима формула Соломона – Сьюта

$$[\eta] = 2(\eta_{\text{уд}} - \ln \eta_{\text{отн}})^{0,5} C^{-1}. \quad (13)$$

Вискозиметрический метод определения молекулярных масс не является абсолютным. Но если для данной системы полимер – растворитель установлена зависимость между вязкостью и молекулярной массой, то вискозиметрия представляет собой самый простой и быстрый метод определения молекулярных масс.

Цель работы: измерить вязкость растворов полимера и вычислить его молекулярную массу.

Учебные задачи:

- 1) нагреть термостат и приготовить растворы полимера;
- 2) научиться измерять время истечения растворителя и растворов полимеров с помощью вискозиметра;
- 3) определить значение характеристической вязкости;
- 4) рассчитать средневязкостную массу полимера по уравнению Марка – Куна – Хаувинка.

Приборы и реактивы: раствор полимера в соответствующем растворителе с концентрацией 1 г/100 см^3 ; растворитель; капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 (рис. 7); термостат; секундомер; пипетки на 1 и 5 см^3 ; 4 конические колбы с притёртыми пробками; секундомер; штатив с лапкой; трубка с резиновой грушей; карандаш по стеклу.

Жидкостный термостат представляет собой лабораторный прибор, предназначенный для проведения опытов, требующих удержания постоянной температуры. Перед включением необходимо проверить и при необходимости устранить загрязнения. Наполнить резервуар дистиллированной водой, после чего подсоединить прибор к электрической сети. Настроить требуемую рабочую температуру.

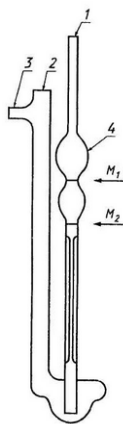


Рис. 7. Вискозиметр ВПЖ-2: 1, 2, 3 – трубки; 4 – измерительный шарик;
 M_1 , M_2 – метки

Порядок выполнения работы

1. Приготовить серию растворов полимера из исходного раствора (см. табл. 13).

Таблица 13

Рабочие растворы

<i>Раствор №</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
$V_{\text{р-ра полимера}}$ (конц. 1г/100 см ³), см ³	10	10	10	10
$V_{\text{растворителя}}$, см ³	0	5	10	15

2. Подобрать вискозиметр с таким капилляром, чтобы время истечения чистого растворителя составляло $80 \div 120$ с. В сухой вискозиметр через трубку 2 налить 10 см³ растворителя. Установить вискозиметр вертикально в термостате (растворитель и температуру выбрать на основе данных табл. 12) и термостатировать $10 \div 15$ мин, поддерживая температуру с точностью до $\pm 0,1$ °С. Следить, чтобы измерительный шарик вискозиметра был погружён в термостатирующую жидкость.

3. После термостатирования на отводную трубку 3 вискозиметра надеть резиновую трубку с грушей и, зажав пальцем трубку 2, передавить раствор в измерительный шарик 4 выше отметки M_1 . Далее при открытой трубке 2 определить время истечения раствора (от метки M_1 до метки M_2). Время истечения (t) измерить трижды, причём результаты параллельных измерений не должны отличаться более чем на 0,4 с.

4. Вынуть вискозиметр из термостата и через трубку 2 вылить растворитель. Заполнить вискозиметр 10 см³ раствора полимера с наименьшей концентрацией и аналогичным образом измерить время его истечения. После измерений вискозиметр промыть 2–3 раза следующим по порядку раствором.

5. После измерения времени истечения самого концентрированного из приготовленных растворов, вискозиметр 2–3 раза промыть растворителем и снова проверить время истечения растворителя. *Среднее значение времени истечения растворителя должно воспроизводиться с точностью до $0,2 \div 0,3$ с.*

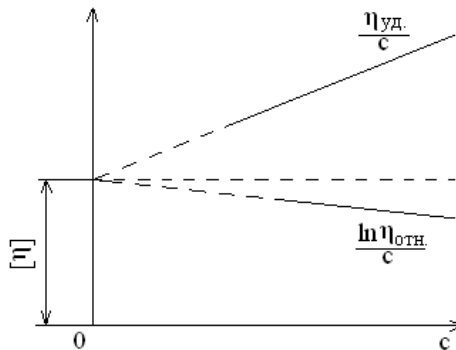
6. Для растворителя и каждого раствора полимера рассчитать среднее время истечения \bar{t} из 5 измерений. Данные занести в табл. 14.

Таблица 14

Данные измерения вязкости растворов

Раствор №	С р-ра, г/100 см ³	t, с	$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{\text{сп}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$

7. Построить графическую зависимость $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = f(C)$ и $\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{C} = f(C)$. Экстраполяцией прямых к нулевой концентрации (рис. 8) отсечь на оси ординат отрезок, равный $[\eta]$. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за предельное число вязкости принимают значение, соответствующее средней точке между пересечениями каждой прямой оси ординат.

Рис. 8. Зависимость числа вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C$) и логарифма числа вязкости от концентрации полимера (C)

8. Определив значение $[\eta]$, по известным величинам K и α , пользуясь уравнением Марка – Куна – Хаувинка (14), определить средневязкостную молекулярную массу полимера.

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha} \quad (14)$$

Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Почему большинство синтетических полимеров являются полимолекулярными (полидисперсными)?
2. Какие известны виды молекулярных масс полимеров? Как рассчитать среднечисловую молекулярную массу?
3. Какую молекулярную массу полимеров можно определить методом светорассеяния? Напишите соответствующее уравнение.
4. Для каких полимеров (однородных по молекулярной массе или полидисперсных) выполняется равенство $\overline{M}_n = \overline{M}_v = \overline{M}_w$?
5. Отношения каких величин могут служить мерой полидисперсности полимера?
6. Напишите уравнение Марка – Куна – Хаувинка. Какие константы входят в него?
7. Назовите закон, которому подчиняется истечение жидкостей через капиллярные трубки? Запишите его математическое выражение.
8. Напишите уравнение зависимости вязкости от молекулярной массы, установленное Штаудингером.
9. Объясните, как с помощью вискозиметра ВПЖ-2 измерить вязкость раствора полимера?
10. К какому виду принадлежит молекулярная масса, определяемая по количеству концевых групп?

Задачи

1. Рассчитайте средневязкостную молекулярную массу и степень полимеризации водного раствора поливинилового спирта при 25 °С, если $K = 5,95 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,63$ и известны значения приведённой логарифмической вязкости:

C, г/100 мл	0,1	0,2	0,3	0,4
$\ln \eta_{\text{отн}}/C$	2,1	1,6	1,0	0,2

Ответ: $[\eta] = 2,8; 1,22 \cdot 10^4$.

2. Для растворов поливинилацетата (ПВА) в ацетоне выделены узкие фракции, определены их молекулярные массы \overline{M} (осмометрически) и характеристические вязкости $[\eta]$. Оказалось, что для фракции с $\overline{M} = 22\,500$ характеристическая вязкость $[\eta] = 0,194$, а для фракции с $\overline{M} = 40\,000$ – $[\eta] = 0,289$. Вычислите значения K и α .

Ответ: $K = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,686$.

2.3. Изучение кинетики набухания сшитых полимеров

Молекула натурального каучука – это настоящая, устойчивая молекула, которая состоит из цепи изопреновых звеньев, удерживаемых вместе с помощью простых связей, и содержит тысячи атомов.

Г. Штаудингер, 1917 г.

Сшитыми (трёхмерными, сетчатыми, пространственными) называют полимеры, цепи которых соединены между собой статистически расположенными химическими связями с образованием единой пространственной структуры (*полимерной сетки*).

Первой стадией растворения любого полимера является его *набухание*. Это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объёма полимера и изменением конформаций его макромолекул. Большие по размерам макромолекулы полимера характеризуются низкими значениями коэффициента диффузии. Поэтому смешение происходит медленно и его промежуточные стадии легко фиксируются.

Набухание не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается. Это можно объяснить ограниченным смешением полимера и растворителя («плохой» растворитель для данного полимера), а также существованием между молекулами полимера поперечных связей, что исключает разделение макромолекул и их переход в раствор.

При взаимодействии полярных полимеров с полярными низкомолекулярными жидкостями на первой стадии набухание сопровождается выделением довольно большого количества тепла, на второй стадии тепловой эффект набухания равен нулю. Набухание гибкоцепных неполярных полимеров в неполярных жидкостях не связано с существенными тепловыми эффектами, поскольку оно происходит в основном за счёт изменения энтропии системы.

Если *набухание* заканчивается растворением, то оно *неограниченное*. Часто набухание происходит до определённого (мак-

симального) значения, и дальнейший контакт с растворителем не изменяет массы и объёма полимера. В этом случае наблюдается *ограниченное набухание*. Так, полимеры пространственно-сетчатого строения не могут полностью растворяться без разрыва химических связей, способны лишь ограниченно набухать, образуя при этом *гели*.

Способность растворителя вызывать набухание полимера проверяют опытным путём по правилу: *подобное растворяется в подобном*.

Полярные полимеры – целлюлоза, желатин, поливиниловый спирт – хорошо набухают в воде (степень набухания достигает $300 \div 400\%$), но совершенно не взаимодействуют с неполярными жидкостями – углеводородами. При набухании полярных полимеров в полярных растворителях наблюдается уменьшение объёма всей системы при увеличении объёма полимера. Это явление называется *контракцией* и вызвано повышением плотности упаковки молекул растворителя, взаимодействующих с полярными группами полимера, по сравнению с чистой жидкостью.

Неполярные полимеры – полибутадиен, полиизопрен – хорошо смешиваются в предельных углеводородах, толуоле (степень набухания более 500%), хлороформе, но не растворяются в сильно полярных жидкостях – воде, спирте, ацетоне.

Набухание зависит от следующих факторов: а) природы полимера и растворителя; б) молекулярной массы полимера; в) гибкости цепей; г) структуры полимерных цепей; д) надмолекулярной структуры полимера.

Количественно набухание характеризуют *степенью набухания* α , представляющей собой количество поглощённой полимером жидкости, отнесённой к единице массы или объёма полимера:

$$\alpha(\tau) = \frac{m(\tau) - m_0}{m_0} = \frac{V(\tau) - V_0}{V_0}, \quad (15)$$

где m_0 и V_0 – масса и объём исходного полимера;

$m(\tau)$ и $V(\tau)$ – масса и объём набухшего полимера к моменту времени τ .

Степень набухания α зависит от строения полимера и низкомолекулярной жидкости, времени набухания. Типичные кинетические кривые с насыщением представлены на рис. 9.

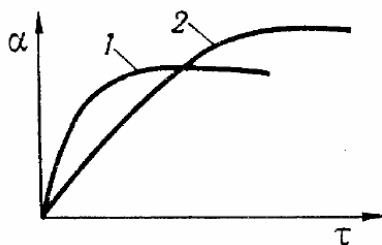


Рис. 9. Кинетические кривые набухания полимеров: 1 – быстро набухающий полимер; 2 – медленно набухающий полимер

Степень набухания α , которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется *максимальной* или *равновесной степенью набухания* $\alpha_{\text{макс}}$. Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и плотностью пространственной сетки полимера (при её наличии). По значению равновесного набухания можно оценить плотность полимерной сетки. Величина $\alpha_{\text{макс}}$ является количественной мерой оценки способности полимера к набуханию.

За процессом набухания можно наблюдать периодически взвешивая набухающее вещество (*гравиметрический метод*) или измеряя объём жидкости, оставшийся после набухания (*объёмный метод*).

Скорость набухания полимера (рис. 10) описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\tau}), \quad (16)$$

где $\alpha_{\text{макс}}$ – степень предельного набухания, которая соответствует α_{τ} для последнего измерения;

α_{τ} – степень набухания к моменту времени τ ;

k – константа набухания, которая характеризует способность вещества к набуханию и зависит от природы полимера, растворителя и температуры.

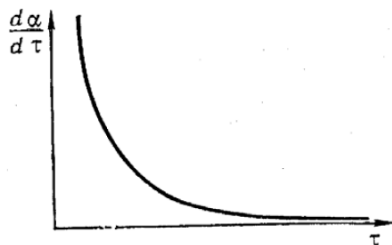


Рис. 10. Скорость набухания полимера

После интегрирования уравнение имеет следующий вид:

$$\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}} = \frac{k}{2,303} \tau. \quad (17)$$

Построив прямую в координатах $-\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}} - \tau$, по тангенсу угла наклона можно определить величину константы k , умножая её на 2,303 (рис. 11).

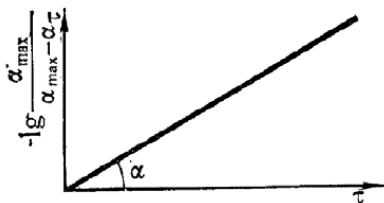


Рис. 11. График для определения константы k

На явлении равновесного набухания основывается теория расчёта структурных параметров сетки (сшитых полимеров) Флори – Ренера, связывающая уравнением (18) число активных цепей сетки $1/M'_c$ с относительной долей полимера в набухшей системе V_r :

$$\frac{1}{M'_c} = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_0 \rho_x (V_r^{1/3} - 0,5 V_r)}, \quad (18)$$

где μ – константа взаимодействия набухшего полимера со средой;

ρ_x – плотность полимера;

V_0 – мольный объём растворителя.

Уравнение (18) применимо для определения $1/M_c'$ при $V_r \leq 0,25$. При расчёте основным является допущение о том, что сетка образована тетрафункциональными узлами. При этом различают активную часть сетки, к которой относят цепи, способные нести нагрузку при деформациях, и пассивную часть – участки цепей в виде свободных концов в золь-фракцию. К основным параметрам сетки относятся средняя молекулярная масса цепи, заключённая между узлами M_c ; молекулярная масса сшитого в сетку полимера (так называемая *мгновенная молекулярная масса*) $M_n\tau$; число цепей сетки и число сшитых молекул в 1 моль/м³ сшитого полимера $1/M_c$ и $1/M_n\tau$; число активных цепей $1/M_c'$; доля активных цепей $V_c = M_c'/M_c^{-1}$; степень сшивания j . Степень сшивания определяется соотношением

$$j = \frac{M_{n\tau}}{M_c} = \frac{1}{S + S^{0,5}}, \quad (19)$$

где S – доля золь-фракции в сшитом полимере, определяемая экспериментально.

Абсолютное число цепей N , узлов j и сшитых в сетку молекул n в 1 см³ сшитого полимера находят по числу Авогадро N_A и плотности полимера по следующим формулам:

$$N = \frac{N_A \rho_x}{M_c}; \quad (20)$$

$$j = \frac{N_A \rho_x}{2M_c}; \quad (21)$$

$$n = \frac{N_A \rho_x}{M_{n\tau}}. \quad (22)$$

Цель работы: определить изменение степени набухания резины на основе бутадиенового каучука в двух растворителях во времени и рассчитать константы набухания.

Учебные задачи:

- 1) исследовать кинетику набухания образцов резины в двух разных растворителях;
- 2) построить кинетические кривые набухания;
- 3) рассчитать константы набухания.

Приборы и реактивы: резины на основе бутадиенового каучука (пластина толщиной 2 мм); толуол и гептан или ксилол и гексан; торзионные весы ВТ-500 (рис. 12); секундомер; два бюкса емкостью 50 см³; пинцет; ножницы; фильтровальная бумага.

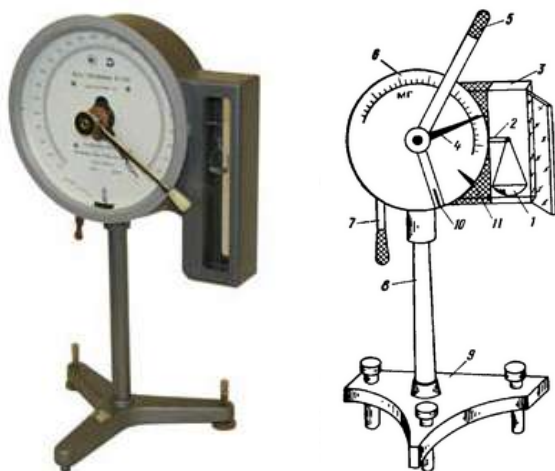


Рис. 12. Общий вид и схема торзионных весов типа ВТ-500: 1 – чашка; 2 – конец коромысла; 3 – шкафчик; 4 – стрелка; 5 – ручка натяжения; 6 – шкала; 7 – ручка арретира; 8 – стойка весов; 9 – основание весов; 10 – указатель равновесия; 11 – черта равновесного состояния

*Порядок определения массы вещества
с помощью торзионных весов ВТ-500*

Торзионные весы ВТ-500 (от фр. *torsion* – «скручивание») представляют собой устройство, способное уравнивать массу вещества упругим натяжением пружины весов и применяемое для быстрого определения масс от 0,01 до 500 мг.

Перед взвешиванием необходимо освободить коромысло, связанное с пружиной, передвижением ручки 7 арретира и установить на нуль стрелку 4 с помощью ручки 5 натяжения пружины. При таком положении системы весов указатель равновесия 10 перекрывает черту равновесия 11. Затем следует закрепить арретиром коромысло весов и поместить груз на чашку 1, после чего снова арретиром освободить коромысло. Взвешиваемый предмет поворачивает ось спиральной пружины и закручивает её.

Поворотом оси за ручку натяжения 5 в обратную сторону привести коромысло в горизонтальное положение. О горизонтальности коромысла судить по совпадению указателя равновесия 10 с чертой равновесия 11. Тогда стрелка 4 покажет на шкале 6 значение массы измеряемого груза. Угол закручивания пружины пропорционален массе взвешиваемого вещества, и поэтому шкала 6 весов проградуирована в единицах массы (мг). Взвешивание следует проводить при 20 ± 5 °С, так как при иной температуре погрешность показания весов увеличивается.

Порядок выполнения работы

1. Определить нулевую точку весов m' при пустой чашке 1 торсионных весов (значение m' должно находиться в интервале 0–50 мг). В дальнейшем нулевую точку весов необходимо периодически проверять и при измерении текущих масс m_t набухших образцов резины. Из резиновой пластины вырезать две прямоугольные полоски массой от 50 до 80 мг. Образец резины поместить в чашку 1. При этом на шкале весов фиксируется значение $(m' + m_0)$, где m_0 – навеска резины.

2. После взвешивания с помощью пинцета образец резины поместить в бюкс, содержащий 5 см³ одного из растворителей, одновременно включая секундомер. Бюкс герметично закрыть, образец выдержать в растворителе 5 мин, вынуть из бюкса пинцетом, излишки растворителя с поверхности образца удалить фильтровальной бумагой и взвесить на торсионных весах ВТ-500. При этом фиксировать показание прибора a , равное текущему значению массы образца $[m' + m (\tau = 5 \text{ мин})]$.

3. После взвешивания набухший образец снова опустить в бюкс с растворителем и включить секундомер. Время выдержки образца установить 5 мин. Далее время набухания установить равным 5, 5, 10, 10, 10, 15, 15, 15 мин. Измерения прекратить, когда различия в массах набухшего образца для трёх последних измерений не превышают 3 мг.

4. Аналогичные измерения провести со вторым образцом резины и другим растворителем.

5. Рассчитать степень набухания α для каждого фиксированного значения времени τ , а также $\alpha_{\text{макс}} - \alpha_\tau$ и $-\lg \frac{\alpha_{\text{макс}}}{\alpha_{\text{макс}} - \alpha_\tau}$.

Полученные данные занести в табл. 15.

Таблица 15

Результаты исследования набухания резины

τ , мин	$a=m'+m_\tau$, мг	m_τ , мг	α_τ	$\alpha_{\max}-\alpha_\tau$	$-\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max}-\alpha_\tau}$

6. Построить на одном графике зависимости $\alpha = f(\tau)$ и $-\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max}-\alpha_\tau} = f(\tau)$ для двух растворителей (время откладывать в с); по тангенсу угла наклона полученной прямой определить константы набухания в исследуемых растворителях. Сделать вывод, подчеркнув характер набухания резины в каждом из растворителей (неограниченное или ограниченное набухание, набухание с частичным растворением, набухание с полным растворением).

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте основные особенности процесса набухания полимеров. Что называется контракцией?
2. Дайте определения ограниченному и неограниченному набуханию.
3. Каковы особенности термодинамики растворения полимеров?
4. Что такое константа набухания и как её рассчитать?
5. Что называется степенью набухания полимера, и от каких факторов зависит её величина?
6. Перечислите факторы, от которых зависит набухание.
7. Какие полимеры набухают лучше: кристаллические или аморфные?
8. Обоснуйте, почему набухание уменьшается с ростом молекулярной массы полимера?
9. Назовите методы, с помощью которых можно исследовать процесс набухания полимеров, в чём их отличие друг от друга.
10. В чём суть теории расчёта структурных параметров сетки (сшитых полимеров) Флори – Ренера?

Задачи

1. Рассчитайте молекулярную массу и степень полимеризации полистирола, если температура кипения бензольного раствора полимера с концентрацией 0,4 г на 1000 г растворителя выше температуры кипения чистого растворителя на 0,0003°. *Ответ:* 3500; 33.

2. Проверьте расчётом возможность растворения полиакрилонитрила в диметилформамиде, если $\rho_{\text{ПАН}} = 1,15 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{ДМФА}} = 0,9443 \text{ г/см}^3$; $\Delta H_{\text{парообразования}} = 11370 \text{ кал/моль}$; $\gamma\text{-CH}_2 = 133$; $\gamma\text{-CH} = 28$. *Ответ:* $\delta_{\text{п}} - \delta_{\text{р}} = 0,6 (\text{кал/см}^3)^{0,5}$ – ПАН растворим в ДМФА.

2.4. Определение размера надмолекулярных образований полимера в растворе

Целью научного исследования является установление структурно-физических факторов, способных управлять реакциями роста полимерных цепей, и нахождение способов активации и превращения в полимеры соединений, не склонных полимеризоваться в обычных условиях.

В. А. Каргин

Под *надмолекулярной структурой* (НМС) полимеров понимают способ упаковки макромолекул в пространственно выделяемые элементы (*агрегаты*), размеры и объём которых на несколько порядков превышают размеры и объём звена. Под НМС следует понимать любые упорядоченные структуры, образованные в результате разной укладки макромолекул.

В зависимости от степени упорядоченности расположения макромолекул полимеры могут находиться в двух *фазовых состояниях*: *кристаллическом* и *аморфном*. *Кристаллическое состояние полимеров* характеризуется наличием как ближнего, так и дальнего ориентационного и координационного порядка во взаимном расположении элементов структуры. Оно наблюдается в твёрдом агрегатном состоянии. *Аморфное состояние полимеров* характеризуется наличием только ближнего порядка во взаимном расположении элементов структуры. Оно наблюдается в твёрдом и жидком агрегатных состояниях.

Первичным элементом любой морфологической формы кристаллического полимера является *кристаллографическая ячейка*. Различное взаимное расположение элементарных ячеек приводит к образованию высших структурных форм, определяющих морфологию кристаллического полимера. Кристаллические полимеры при данном строении элементарной ячейки (при одинаковой структуре на молекулярном уровне) отличаются большим разнообразием форм *надмолекулярных образований* (НМО) (рис. 13).

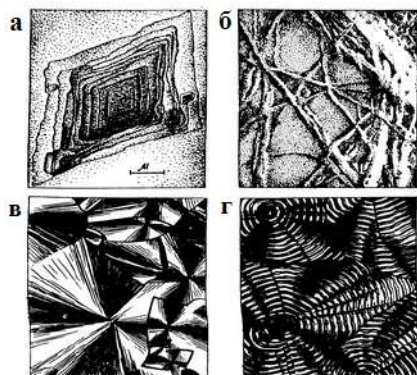


Рис. 13. Надмолекулярные структуры полимеров: а – монокристалл (полиэтилен); б – фибриллы (образования ленточного типа); в – радиальный сферолит; г – кольцевой сферолит

Особенностью полимерных кристаллов является то, что в основном они построены из цепей, находящихся в складчатой конформации. При кристаллизации по складчатому механизму образуется простейшая структурная единица – *ламель* (пластина), построенная из параллельно расположенных участков макромолекул, многократно изогнутых на 180° , а оси макромолекул направлены перпендикулярно пластине (рис. 14).

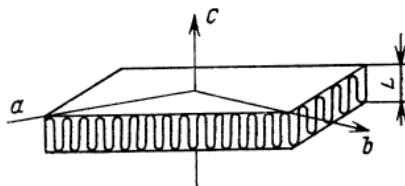


Рис. 14. Схема построения пластинчатого монокристалла полиэтилена:
L – период складывания

Ламели могут компоноваться в различных вариантах, образуя разные *морфологические формы*: террасоподобные монокристаллы; полые пирамиды; звездообразные дендриты.

Наиболее распространёнными видами кристаллических структур являются *кристаллиты, монокристаллы, сферолиты, фибриллы*.

Кристаллиты представляют собой наименьшие упорядоченные области в массе кристаллизующегося полимера, обладающие протяжённостью в несколько десятков нанометров. Их можно рассматривать как единичные дефектные кристаллы.

Монокристалл – это кристалл, все части которого относятся к одной и той же микроскопической кристаллографической решётке.

Сферолиты представляют собой надмолекулярные трёхмерные поликристаллические структуры, обладающие сферической симметрией относительно центра, из которого и начинается рост структуры, как правило, путём соединения ламелей одинаковой ориентации. Различают радиальные и кольцевые сферолиты.

Фибрилла – это структура, которая представляет собой агрегат параллельно упакованных цепей. Фибриллярные кристаллы образуются из микрофибрилл (рис. 15).

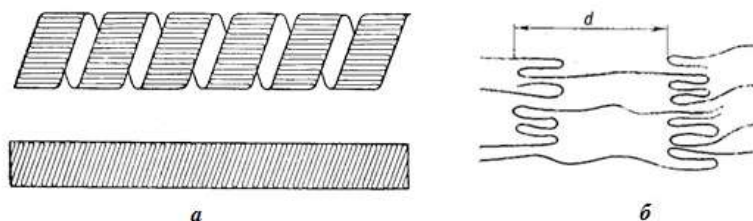


Рис. 15. Модель строения микрофибриллы: микрофибрилла в монокристалле целлюлозы с разным направлением оси (а); микрофибрилла в сферолите (чередуются аморфная d и кристаллическая области) (б)

Для *аморфных полимеров* с гибкими цепями простейшим типом структур являются *глобулярные структуры*, состоящие из одной или многих макромолекул, свёрнутых в сферические частицы. Они характеризуются наличием только ближнего порядка во взаимном расположении осей сегментов. В растворах с повышением

концентрации единичные глобулы или образуют би-, три- и полимолекулярные глобулы, или при определённой гибкости и температуре разворачиваются с образованием линейных структур.

Ранее считали, что аморфные полимеры представляют собой конгломерат хаотически перепутанных макромолекул. Впервые вопрос об упорядоченном расположении цепей в аморфных полимерах был поставлен в 1957 г. В. А. Каргиным, Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским. Учёные предположили две модели молекулярной организации полимеров, которые в дальнейшем получили название надмолекулярной структуры (НМС): *глобулы* – свёрнутое в спираль состояние макромолекулы, и *пачки* – развёрнутое состояние (рис. 16).

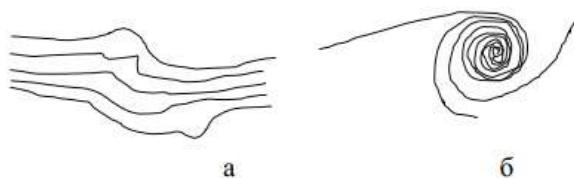


Рис. 16. Модели пачки (а) и глобулы (б)

Следует отметить, что глобулярную структуру имеют фенолформальдегидные, эпоксидные, силиконовые и другие смолы. Размеры глобул составляют от 1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

Пачки в результате довольно большого межмолекулярного взаимодействия агрегируют с образованием фибрилл или дендритов, сохраняя свою форму. Поперечные размеры фибрилл составляют $3 \div 50 \text{ нм}$, а протяжённость их до 2 мкм, или $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Однако *глобулярно-пачечная модель аморфных полимеров* подвергается критическому пересмотру. Изучая структуру аморфных полимеров, учёный Йех предложил *доменную модель*.

Домены – элемент структуры полимера размером $\sim 10 \text{ нм}$, в пределах которого прослеживается *ближний порядок* во взаимном расположении цепей или их элементов. Междоменные области состоят из звеньев неупорядоченно расположенных цепей, не вошедших в домены. По Йеху существует три типа доменов: *глобулы, пачки, мицеллы* (рис. 17).

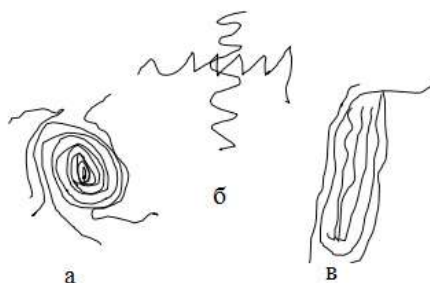


Рис. 17. Надмолекулярные структуры по Йеху: а – глобула; б – пачки; в – мицеллы

Установлено, что в структуре аморфных полимеров существуют упорядоченные образования из параллельно расположенных участков макромолекул – «зёрен» размером $3 \div 10$ нм. Йех предложил модель аморфного полимера (рис. 18), включающую упорядоченные области (домены) складчатого строения и неупорядоченные фрагменты макромолекул.

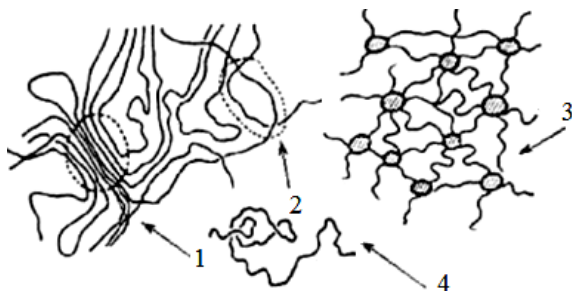


Рис. 18. Модель строения аморфного полимера: 1 – упорядоченный домен; 2 – узел зацеплений; 3 – проходные макромолекулы; 4 – макромолекулярный клубок

Всё многообразие НМС можно разделить на *дискретные (стабильные)* и *флуктуационные структуры*. Дискретные структуры – это различные кристаллические структуры, характеризующиеся наличием дальнего порядка или границ раздела фаз. Они являются термодинамически и кинетически стабильными и устойчивыми ниже температуры фазового перехода. Время их жизни в отсутствие силовых полей бесконечно. Флуктуационные

структуры – термодинамически нестабильны и характеризуются конечным временем жизни.

Структурная модификация может осуществляться разными способами: воздействием внешнего механического напряжения, приводящего к образованию ориентированного состояния; изменением температурно-временных режимов структурообразования (закалка, отжиг, нормализация); изменением природы растворителя и режимов его удаления; введением в полимеры малых добавок поверхностно-активных или других веществ, определяющих морфологию надмолекулярной структуры.

Метод спектра мутности позволяет оптимально характеризовать системы с эквивалентным радиусом частиц в пределах от $\sim 0,03$ до $2-3$ мкм в широком диапазоне значений относительного показателя преломления частиц $1,00 < m \leq 1,30$, $m = n/n_0$. При этом не предъявляется жёстких требований к очистке исследуемых систем от частиц пыли и других посторонних включений.

Мутность τ – это количество световой энергии, рассеянной за единицу времени одним кубическим сантиметром коллоидной системы во всех направлениях, в расчёте на единицу интенсивности падающего пучка:

$$\tau = \frac{-dIS_0}{I_x dx S_0}, \quad (20)$$

где S_0 – площадь поперечного объёма рассеивающего сечения;

$-dI/I_x$ – вероятность рассеяния светового кванта в дисперсной системе;

x – путь пучка света в кювете с коллоидным раствором.

Мутность (τ) связана с оптической плотностью системы (D) и толщиной кюветы (l) равенством

$$\tau = 2,303 D / l, \quad (21)$$

Зависимость мутности от величины молекулярной массы (M) выражается уравнением

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M_i} + \frac{2BC}{RT}, \quad (22)$$

где $H = \frac{32(3,14)^3 n_0^2 (\Delta h / \Delta C)^2}{3\lambda^4 N_A}$ – характерная величина для систе-

мы полимер – растворитель;

$R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

λ – длина волны падающего света, нм;

n_0 – показатель преломления растворителя;

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро;

B и C – вириальные коэффициенты;

$\Delta C / \Delta h$ – изменение концентрации вещества с изменением вы-

соты.

Цель работы: определить размер и концентрацию надмолекулярных образований полимера в растворе.

Учебные задачи:

1) зарегистрировать спектры мутности растворов полимеров;

2) рассчитать параметры надмолекулярных структур полимера в растворе.

Приборы и реактивы: 5 % водный раствор поливинилового спирта; 5 % раствор суспензионного поливинилхлорида в диметилформамиде; 10 % раствор полиамида 6,6 в 80 % этаноле; дистиллированная вода; диметилформамид; 80 % этиловый спирт; фильтр Шотта № 2; фотометр фотоэлектрический КФК-3 или КФК-2; набор кювет; колба плоскодонная ёмкостью 100 см³.

ВНИМАНИЕ! При работе на фотометре рекомендуется подбирать длину кюветы таким образом, чтобы значения оптической плотности были в пределах 0,3–0,6. В этом случае абсолютная погрешность измерений не будет превышать 0,5 %. Следует помнить, что цвет раствора всегда является дополнительным к цвету поглощённого излучения (табл. 16).

Таблица 16

Наблюдаемые цвета и соответствующие им поглощённые участки спектра

λ , нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный)
400–450	Фиолетовый	Жёлто-зелёный
450–480	Синий	Жёлтый

λ , нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный)
400–550	Сине-зелёный	Оранжевый
500–560	Зелёный	Красно-пурпурный
400–610	Сине-зелёно-жёлтый	Красный
450–650	Зелёно-жёлто-красный	Пурпурный
625–750	Красный	Сине-зелёный

Порядок выполнения работы

1. Полученный для работы раствор полимера фильтровать через фильтр Шотта № 2 и регистрировать спектр оптической плотности $D = f(\lambda)$ на фотометре при 25 °С при диапазонах длин волн, указанных в табл. 17. При этом рабочую длину кюветы необходимо варьировать от 0,5 до 5,0 см в зависимости от уровня мутности раствора.

Таблица 17

Диапазон длин волн для исследуемых растворов полимеров

Раствор полимера	λ , нм	Раствор сравнения
Поливиниловый спирт	400–600	вода
Поливинилхлорид	700–990	диметилформамид
Полиамид-6,6	300–600	этанол

2. Построить зависимость $\lg D = f(\lg \lambda)$ в используемом диапазоне длин волн, которая должна представлять собой прямую линию (рис. 19).

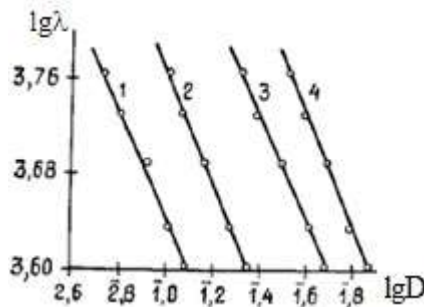


Рис. 19. Экспериментальные зависимости $\lg D$ от $\lg \lambda$ акрилатного латекса при разной степени разбавления (литературные данные)

ВНИМАНИЕ! Искривление этой прямой указывает на границу λ , за которой нельзя использовать эту зависимость для расчётов размеров надмолекулярных образований.

3. Наклон прямой $\lg D = f(\lg \lambda)$ является функцией размеров частиц, диспергированных в жидкости: $x = -\frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \lambda}$. Определить параметр α при относительном показателе преломления m^* (табл. 18, 19–21).

Таблица 18

Показатели преломления полимера n и растворителя n_0

Полимеры	n	Растворители	n_0	m^*
Поливиниловый спирт	-	Вода	-	1,12
Поливинилхлорид	1,50	Диметилформамид	1,42	1,05
Полиамид-6,6	1,53	Этанол, 80 %-й	1,35	1,13

Таблица 19

Характеристические функции светорассеяния при $m = 1,05$

x	α	x	α	x	α
3,313	1,0	1,999	7,8	1,786	14,6
3,041	1,2	1,991	8,0	1,778	14,8
2,769	1,4	1,990	8,2	1,770	15,0
2,542	1,6	1,990	8,4	1,761	15,2
2,404	1,8	1,987	8,6	1,753	15,4
2,375	2,0	1,980	8,8	1,746	15,6
2,427	2,2	1,970	9,0	1,740	15,8
2,494	2,4	1,959	9,2	1,734	16,0
2,514	2,6	1,950	9,4	1,727	16,2
2,466	2,8	1,945	9,6	1,717	16,4
2,374	3,0	1,942	9,8	1,706	16,6
2,282	3,2	1,940	10,0	1,697	16,8
2,224	3,4	1,935	10,2	1,690	17,0
2,208	3,6	1,928	10,4	1,684	17,2
2,216	3,8	1,918	10,6	1,678	17,4
2,224	4,0	1,908	10,8	1,669	17,6

Окончание табл. 19

x	α	x	α	x	α
2,216	4,2	1,901	11,0	1,658	17,8
2,193	4,6	1,897	11,2	1,648	18,0
2,161	4,6	1,894	11,4	1,639	18,2
2,131	4,8	1,891	11,6	1,631	18,4
2,110	5,0	1,884	11,8	1,624	18,6
2,101	5,2	1,874	12,0	1,616	18,8
2,103	5,4	1,864	12,2	1,607	19,0
2,107	5,6	1,856	12,4	1,597	19,2
2,103	5,8	1,851	12,6	1,586	19,4
2,088	6,0	1,849	12,8	1,576	19,6
2,065	6,2	1,844	13,0	1,567	19,8
2,045	6,4	1,837	13,2	1,558	20,0
2,036	6,6	1,827	13,4	1,549	20,2
2,038	6,8	1,818	13,6	1,541	20,4
2,043	7,0	1,810	13,8	1,531	20,6
2,041	7,2	1,805	14,0	1,520	20,8
2,029	7,4	1,799	14,2	1,509	21,0
2,013	7,6	1,793	14,4	1,498	21,2

Таблица 20

Характеристические функции светорассеяния при $m = 1,12$

x	α	x	α	x	α
3,362	1,0	1,676	7,8	$5,459 \times 10^{-1}$	14,6
3,066	1,2	1,645	8,0	$5,172 \times 10^{-1}$	14,8
2,762	1,4	1,620	8,2	$4,931 \times 10^{-1}$	15,0
2,522	1,6	1,597	8,4	$4,412 \times 10^{-1}$	15,2
2,421	1,8	1,567	8,6	$3,687 \times 10^{-1}$	15,4
2,472	2,0	1,534	8,8	$3,165 \times 10^{-1}$	15,6
2,583	2,2	1,512	9,0	$2,988 \times 10^{-1}$	15,8
2,621	2,4	1,498	9,2	$2,777 \times 10^{-1}$	16,0
2,527	2,6	1,478	9,4	$2,151 \times 10^{-1}$	16,2

Окончание табл. 20

x	α	x	α	x	α
2,360	2,8	1,440	9,6	$1,305 \times 10^{-1}$	16,4
2,225	3,0	1,396	9,8	$7,556 \times 10^{-2}$	16,6
2,182	3,2	1,366	10,0	$5,986 \times 10^{-2}$	16,8
2,200	3,4	1,350	10,2	$3,527 \times 10^{-2}$	17,0
2,213	3,6	1,330	10,4	$-3,386 \times 10^{-2}$	17,2
2,185	3,8	1,296	10,6	$-1,177 \times 10^{-1}$	17,4
2,132	4,0	1,256	10,8	$-1,660 \times 10^{-1}$	17,6
2,087	4,2	1,224	11,0	$-1,846 \times 10^{-1}$	17,8
2,056	4,6	1,196	11,2	$-2,265 \times 10^{-1}$	18,0
2,026	4,6	1,162	11,4	$-3,096 \times 10^{-1}$	18,2
1,997	4,8	1,123	11,6	$-3,864 \times 10^{-1}$	18,4
1,980	5,0	1,093	11,8	$-4,168 \times 10^{-1}$	18,6
1,979	5,2	1,071	12,0	$-4,332 \times 10^{-1}$	18,8
1,972	5,4	1,040	12,2	$-4,952 \times 10^{-1}$	19,0
1,936	5,6	$9,908 \times 10^{-1}$	12,4	$-5,961 \times 10^{-1}$	19,2
1,881	5,8	$9,385 \times 10^{-1}$	12,6	$-6,676 \times 10^{-1}$	19,4
1,843	6,0	$9,063 \times 10^{-1}$	12,8	$-6,823 \times 10^{-1}$	19,6
1,839	6,2	$8,905 \times 10^{-1}$	13,0	$-6,989 \times 10^{-1}$	19,8
1,850	6,4	$8,626 \times 10^{-1}$	13,2	$-7,766 \times 10^{-1}$	20,0
1,837	6,6	$8,088 \times 10^{-1}$	13,4	$-8,825 \times 10^{-1}$	20,2
1,794	6,8	$7,506 \times 10^{-1}$	13,6	$-9,400 \times 10^{-1}$	20,4
1,746	7,0	$7,147 \times 10^{-1}$	13,8	$-9,469 \times 10^{-1}$	20,6
1,721	7,2	$6,941 \times 10^{-1}$	14,0	$-9,813 \times 10^{-1}$	20,8
1,714	7,4	$6,583 \times 10^{-1}$	14,2	-1,079	21,0
1,703	7,6	$5,998 \times 10^{-1}$	14,4	-1,174	21,2

Таблица 21

Характеристические функции светорассеяния при $m = 1,13$

x	α	x	α	x	α
3,368	1,0	1,599	7,8	$2,750 \times 10^{-1}$	14,6
3,069	1,2	1,564	8,0	$2,590 \times 10^{-1}$	14,8
2,760	1,4	1,541	8,2	$2,168 \times 10^{-1}$	15,0

x	α	x	α	x	α
2,519	1,6	1,515	8,4	$1,280 \times 10^{-1}$	15,2
2,427	1,8	1,476	8,6	$4,590 \times 10^{-2}$	15,4
2,492	2,0	1,439	8,8	$1,990 \times 10^{-2}$	15,6
2,607	2,2	1,419	9,0	$1,535 \times 10^{-2}$	15,8
2,630	2,4	1,405	9,2	$-4,249 \times 10^{-2}$	16,0
2,512	2,6	1,372	9,4	$-1,552 \times 10^{-1}$	16,2
2,331	2,8	1,319	9,6	$-2,411 \times 10^{-1}$	16,4
2,202	3,0	1,272	9,8	$-2,538 \times 10^{-1}$	16,6
2,175	3,2	1,249	10,0	$-2,557 \times 10^{-1}$	16,8
2,202	3,4	1,235	10,2	$-3,294 \times 10^{-1}$	17,0
2,207	3,6	1,203	10,4	$-4,515 \times 10^{-1}$	17,2
2,164	3,8	1,152	10,6	$-5,252 \times 10^{-1}$	17,4
2,105	4,0	1,107	10,8	$-5,273 \times 10^{-1}$	17,6
2,069	4,2	1,078	11,0	$-5,469 \times 10^{-1}$	17,8
2,034	4,6	1,047	11,2	$-6,492 \times 10^{-1}$	18,0
2,002	4,6	1,002	11,4	$-7,695 \times 10^{-1}$	18,2
1,969	4,8	$9,554 \times 10^{-1}$	11,6	$-8,099 \times 10^{-1}$	18,4
1,953	5,0	$9,249 \times 10^{-1}$	11,8	$-7,950 \times 10^{-1}$	18,6
1,954	5,2	$9,002 \times 10^{-1}$	12,0	$-8,436 \times 10^{-1}$	18,8
1,940	5,4	$8,543 \times 10^{-1}$	12,2	$-9,835 \times 10^{-1}$	19,0
1,891	5,6	$7,879 \times 10^{-1}$	12,4	-1,097	19,2
1,830	5,8	$7,349 \times 10^{-1}$	12,6	-1,097	19,4
1,798	6,0	$7,141 \times 10^{-1}$	12,8	-1,069	19,6
1,805	6,2	$6,965 \times 10^{-1}$	13,0	-1,150	19,8
1,813	6,4	$6,437 \times 10^{-1}$	13,2	-1,313	20,0
1,784	6,6	$5,655 \times 10^{-1}$	13,4	-1,400	20,2
1,726	6,8	$5,087 \times 10^{-1}$	13,6	-1,364	20,4
1,679	7,0	$4,884 \times 10^{-1}$	13,8	-1,350	20,6
1,664	7,2	$4,640 \times 10^{-1}$	14,0	-1,474	20,8
1,660	7,4	$3,995 \times 10^{-1}$	14,2	-1,632	21,0
1,638	7,6	$3,202 \times 10^{-1}$	14,4	-1,655	21,2

4. Рассчитать среднемассовый радиус частицы \bar{r}_ω и число надмолекулярных образований в 1 см³ раствора N по формулам (23) и (24):

$$\bar{r}_\omega = \frac{\alpha \lambda_{cp}}{2\pi}, \quad (23)$$

где λ_{cp} – среднее значение из используемого диапазона длин волн, деленное на n_0 ;

$$N = \tau / R, \quad (24)$$

где N – число частиц, см^{-3} ; τ – мутность раствора, см^{-1} ;

R – оптическое сечение частиц, см^2 , которое находят по табл. 22.

Таблица 22

Значение оптического сечения в зависимости от величины α

α	$R \cdot 10^{10}, \text{см}^2$	α	$R \cdot 10^{10}, \text{см}^2$	α	$R \cdot 10^{10}, \text{см}^2$	α	$R \cdot 10^{10}, \text{см}^2$
8,25	91	8,73	115	10,5	228	12,7	432
8,40	100	9,20	141	11,4	300	13,5	530

Значение R корректируют на отличие показателя преломления растворителя n_0 от показателя преломления воды с помощью соотношения:

$$R' = 5,9672 \cdot 10^{-8} \cdot R(\lambda_0 / n_0), \quad (25)$$

где $\lambda_0 = 546 \text{ нм}$.

5. Определить мутность раствора и общую объёмную концентрацию частиц в 1 см^3 раствора Φ по формулам (21) и (26):

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi \bar{r}_\omega^3 N. \quad (26)$$

D определить интерполяцией при $\lambda_0 = 546 \text{ нм}$. Полученные данные занести в табл. 23.

Таблица 23

Экспериментальные результаты определения надмолекулярных образований в растворе полимера

№ п/п	Раствор полимера	$\bar{r}_\omega, \text{нм}$	$N \cdot 10^{-7}, \text{см}^{-3}$	$\Phi \cdot 10^6, \text{нм}^3 \cdot \text{см}^{-3}$

Сделать вывод, охарактеризовав надмолекулярную структуру полимера в растворе.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под надмолекулярной структурой полимеров? Зависит ли она от химического строения макромолекулы, молекулярной массы?
2. Каковы современные представления о надмолекулярной структуре аморфных полимеров?
3. Перечислите методы, с помощью которых можно исследовать надмолекулярную структуру полимеров. Охарактеризуйте один из таких методов.
4. Какие существуют способы модификации надмолекулярных структур?
5. Что такое фибрилла и какое у неё строение?
6. Перечислите особенности, которыми обладают полимерные кристаллы?
7. Назовите фазовые состояния, в которых могут находиться полимеры. Приведите примеры.
8. Напишите уравнения, с помощью которых вычисляют размер надмолекулярных образований, объёмную концентрацию частиц.
9. Что называют ламелями и какие морфологические формы они образуют при контакте друг с другом?
10. Что представляет собой мутность и с какими величинами она связана? Напишите соответствующие уравнения.

Задача

Вычислите значение постоянной H для растворов полистирола в толуоле, если известны $n_0 = 1,5013$, а $\Delta h/\Delta C = 3,38 \cdot 10^{-2}$ при $\lambda = 546$ нм.

Ответ: $1,58 \cdot 10^{-7}$.

2.5. Определение температуры плавления полимеров в присутствии жидкостей

Хотя цепная молекула в объёме полимера взаимодействует сама с собой, нет никакого выигрыша при увеличении занимаемого ей объёма, т. к. уменьшение внутримолекулярных взаимодействий компенсируется увеличением взаимодействий с соседними молекулами.

П. Д. Флори, 1961 г.

Температурой плавления называют температуру, при которой происходит плавление кристаллической фазы полимера. Исследование процесса плавления полимера в присутствии жидкости не только представляет практический интерес, но и позволяет судить о границе совместимости расплава полимера и жидкости, а также рассчитать одну из важнейших характеристик – энтальпию плавления полимера.

Идеальным называют раствор, образование которого не сопровождается поглощением или выделением тепла, а его объём равен сумме объёмов компонентов (растворителя и растворённого вещества).

Растворы считают разбавленными, если в них макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, и их взаимодействием можно пренебречь ($C < [\eta]^{-1}$, где η – вязкость раствора, а C – его концентрация). В концентрированных растворах $C > [\eta]^{-1}$ и макромолекулы растворённого полимера взаимодействуют друг с другом.

θ -температура (тэта-температура, температура Флори) – это температура, при которой отсутствует взаимодействие между полимером и растворителем. Если поведение растворов полимеров подчиняется законам для идеальных растворов, то такие растворители называют θ -растворителями.

Концентрированные полимерные системы характеризуются статистическим распределением сегментов цепей по объёму раствора или гетерогенной смеси. Поэтому к ним применима классическая теория растворов полимеров Флори – Хаггинса, описывающая взаимодействие в системах аморфный полимер-жидкость. Согласно этой теории, изменение химического потенциала рас-

творителя $\Delta\mu_1$ при образовании раствора, содержащего $\Delta\phi_2$ объёмных долей полимера, описывается уравнением

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - 1/\bar{x}\right)\phi_2 + \chi_1\phi_2^2 \right], \text{ Дж/моль}, \quad (27)$$

где \bar{x} – отношение мольного объёма полимера к мольному объёму жидкости;

χ_1 – параметр Флори – Хаггинса, характеризующий энергию взаимодействия полимера и жидкости.

Химический потенциал μ представляет собой энергию добавления одной частицы в систему без совершения работы. Изменение химического потенциала макромолекул $\Delta\mu_2$ при переходе из высокоэластичного состояния в раствор, содержащий ϕ_2 объёмных долей полимера, выражается уравнением

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln\phi_2 + (\bar{x} - 1)\phi_1 + \chi_1\bar{x}\phi_1^2 \right], \text{ Дж/моль}. \quad (28)$$

Полимеры полидисперсны, поэтому величину $\Delta\mu_2$ удобнее относить к молю мономерного звена или сегмента. Чтобы осуществить такой пересчёт (29), разделим обе части уравнения на мольный объём полимера V_2 и умножим на мольный объём мономерного звена V_m :

$$\Delta\mu_2 = RT \frac{V_m}{V_2} \left[\ln\phi_2 + (\bar{x} - 1)\phi_1 + \chi_1\bar{x}\phi_1^2 \right]. \quad (29)$$

$$\text{С другой стороны:} \quad V_2 = \bar{x} V_1. \quad (30)$$

Отсюда получаем выражение

$$\Delta\mu_2 = RT \frac{V_m}{V_2} \left[(\bar{x})^{-1} \ln\phi_2 - \left(1 - 1/\bar{x}\right)\phi_1 + \chi_1\phi_1^2 \right]. \quad (31)$$

Для высокомолекулярных полимеров ($\bar{x} \rightarrow \infty$) уравнение упростится к виду

$$\Delta\mu_2 = -RT \frac{V_m}{V_2} \left[\phi_1 - \chi_1\phi_1^2 \right]. \quad (32)$$

Для большинства полимерных растворов, или набухших систем, реализуется ситуация, когда растворитель не способен проникать в кристаллическую решётку полимера из-за стерических ограничений. Это соответствует бинарной жидкой смеси, в которой лишь один компонент кристаллизуется во всей области составов.

Согласно условиям фазового равновесия, кроме равенства температур и давления требуется также равенство химических потенциалов кристаллизующегося компонента в обеих фазах. Под *фазой* понимают физически однородную часть гетерогенной термодинамической системы, ограниченную поверхностью раздела, через которую осуществляется скачкообразное изменение свойств. Поэтому в равновесных условиях при температуре плавления набухшего полимера выполняется равенство

$$\mu_m^{\kappa} - \mu_m^0 = \mu_m^{\text{ж}} - \mu_m^0, \quad (33)$$

где индексы « κ » и «ж» обозначают кристаллическую и жидкую фазы, а за стандартное состояние принят чистый расплав полимера.

Изменение химического потенциала мономерного звена в результате плавления полимера можно записать как выражение

$$\mu_m^{\kappa} - \mu_m^0 = -\Delta F_{\text{пл}} = -(\Delta H_{\text{пл}} - T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}). \quad (34)$$

Поскольку $T_{\text{пл}}^0 = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$, то уравнение (34) приобретает вид

$$\mu_m^{\kappa} - \mu_m^0 = -\Delta H_{\text{пл}} \left(1 - \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}^0} \right). \quad (35)$$

Принимается, что $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ не зависят от температуры. Приравняв друг к другу (34) и (35), получаем уравнение (36) для определения понижения температуры плавления в присутствии растворителя:

$$\begin{aligned} -RT \frac{V_m}{V_2} [\varphi_1 - \chi_1 \varphi_1^2] &= -\Delta H_{\text{пл}} \left(1 - \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}^0} \right) \text{ или} \\ \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} \right) &= \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \frac{V_m}{V_1} (\phi_1 - \chi_1 \phi_1^2). \end{aligned} \quad (36)$$

Анализ уравнения (35) показывает, что понижение температуры плавления полимера в присутствии жидкости будет тем больше, чем выше термодинамическое качество растворителя (меньше χ_1), меньше мольный объём жидкости и меньше энтальпия плавления чистого кристалла полимера. Следует отметить, что $\Delta H_{\text{пл}}$ [Дж/моль закристаллизованных мономерных звеньев]

всегда больше экспериментально определяемой теплоты плавления полимера, степень кристалличности которого никогда не достигает 100 %.

Для обработки экспериментальных данных уравнение удобнее представлять в виде

$$\frac{\frac{1}{T_{nl}} - \frac{1}{T_{nl}^0}}{\phi_1} = \frac{RV_m}{\Delta H_{nl} V_1} - \frac{RV_m}{\Delta H_{nl} V_1} \chi_1 \phi_1, \quad (37)$$

которое предполагает прямолинейную зависимость $\Delta(1/T_{пл})/\phi_1$ от ϕ_1 . Отрезок β , отсекаемый этой прямой от оси ординат, позволяет рассчитать величину $\Delta H_{пл}/V_m$ (38), а тангенс угла наклона $-\chi_1$ (39):

$$\frac{\Delta H_{nl}}{V_m} = \Delta H'_{nl} = \frac{R}{\beta V_1}, [Дж/см^3]; \quad (38)$$

$$\chi_1 = \operatorname{tg} \alpha \frac{\Delta H'_{nl} V_1}{R}. \quad (39)$$

Параметр Флори – Хаггинса χ_1 можно представить в виде

$$\chi_1 = \left(\frac{1}{2} - \psi \right) + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (40)$$

где ψ – его энтропийная характеристика;

δ_1, δ_2 – параметры растворимости жидкости и полимера, соответственно.

Если $\psi = \frac{1}{2} + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$, то $\chi_1 = 0$ и уравнение упрощается до линейной зависимости (41) обратной температуры плавления от объёмной доли растворителя в системе:

$$\frac{1}{T_{nl}} = \frac{1}{T_{nl}^0} - \frac{RV_m}{\Delta H_{nl} V_1} \phi_1. \quad (41)$$

Плотность полимера зависит от соотношения количеств аморфной и кристаллической фаз. Чтобы исключить эту зависимость, перейдём от объёмной ϕ_1 к массовой доле растворителя в исходной смеси W_1 .

$$\phi_1 = \frac{G_1/\rho_1}{G_1/\rho_1 + G_2/\rho_2} = \frac{1}{1 + \frac{G_2\rho_1}{G_1\rho_2}} \approx \frac{G_1}{G_2} \frac{\rho_2}{\rho_1}. \quad (42)$$

Подстановка ϕ_1 приводит к уравнению

$$\frac{1}{T_{nl}} = \frac{1}{T_{nl}^0} + \frac{RV_m}{\Delta H_{nl}} \frac{\rho_2}{V_1 \rho_1} W_1. \quad (43)$$

Поскольку вне зависимости от температуры произведение мольного объёма жидкости на её плотность равно молекулярной массе жидкости, а произведение мольного объёма мономерного звена на его плотность – молекулярной массе этого звена, запишем

$$\frac{1}{T_{nl}} = \frac{1}{T_{nl}^0} + \frac{RM_m}{\Delta H_{nl} M_1} W_1. \quad (44)$$

В этом случае $1/T_{nl}$ представляет собой линейную функцию W_1 и угол её наклона даёт возможность рассчитать величину $\Delta H_{nl}/M_m$, выраженную в Дж/г закристаллизованных мономерных звеньев.

$$\frac{1}{T_{nl}} - \frac{1}{T_{nl}^0} = \frac{RM_m}{\Delta H_{nl} M_1} - \frac{RM_m}{\Delta H_{nl} M_1} \frac{\rho_2}{\rho_1} \chi_1 W_1. \quad (45)$$

Примечание.

Для получения истинного значения T_{nl} необходимо провести эксперименты при нескольких скоростях нагрева и полученную зависимость $T_{nl} = f(\Delta T/\Delta \tau)$ экстраполировать на $(\Delta T/\Delta \tau) \rightarrow 0$.

Цель работы: определить истинную температуру плавления полимера и энтальпию его плавления.

Учебные задачи:

- 1) определить скорость нагрева прибора;
- 2) измерить температуру плавления чистого полимера и смесей полимер – растворитель;
- 3) проанализировать графические зависимости и рассчитать ΔH_{nl} .

Приборы и реактивы: прибор для определения температуры плавления чистого полимера и его смесей с разными количества-

ми жидкости (рис. 20); исследуемый полимер, запаянный в стеклянную ампулу; проволочка для крепления ампулы к ртутному резервуару термометра; полиэтилен низкой или высокой плотности (ПЭНП или ПЭВП) или полипропилен, полиэтилентерефталат, поликапроамид и растворители, имеющие к этим полимерам разное термодинамическое сродство.

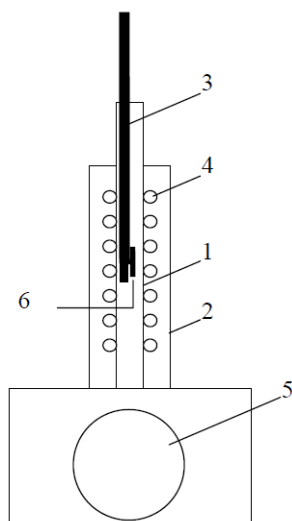


Рис. 20. Схема прибора для определения температуры плавления полимера: 1, 2 – пробирки; 3 – термометр; 4 – нагревательная спираль, навитая на внутреннюю пробирку 1; 5 – латер, позволяющий менять напряжение, подаваемое на спираль; 6 – стеклянная ампула с запаянным в нее образцом полимера

Порядок проведения измерений

Прибор включить в сеть и с помощью регулятора на выходной обмотке автотрансформатора установить напряжение в 15 В. В течение 20–30 мин через каждые 2 мин производить замеры температуры во внутренней пробирке и рассчитать среднюю скорость нагрева. После этого прибор отключить, термометр вынуть из внутренней пробирки, прибор охладить до температуры, близкой к 25 °С. На выходной обмотке задать меньшее напряжение и операцию определения скорости нагрева повторить.

ВНИМАНИЕ! Необходимо найти значение напряжения, которое позволяет иметь скорость нагрева 1; 5 и 10 К/мин.

Порядок выполнения работы

1. С помощью регулятора установить напряжение, обеспечивающее скорость нагрева 10 К/мин. К термометру прикрепить тонкой проволокой ампулу с чистым полимером, указанным преподавателем, поместить в прибор.

2. Включить систему обогрева и с интервалом 0,5 мин записывать показания термометра (табл. 24). При приближении к температуре плавления внимательно следить за поведением образца и фиксировать температуру, при которой он станет совершенно прозрачным.

Таблица 24

Результаты эксперимента

τ , мин	Образец I			Образец II			Образец III			Образец IV		
	Заданная скорость нагрева, К/мин											
	10	5	1	10	5	1	10	5	1	10	5	1
0												
0,5												
1												
2												
...												
$T_{пл}$, К												
Фактическая скорость нагрева вблизи $T_{пл}$, К/мин												

3. После достижения температуры плавления, нагрев прибора отключить и, не вынимая образца, охладить его до температуры на 15–20 К ниже найденной $T_{\text{пл}}$, фиксируя время, затраченное на эту операцию.

4. Установить напряжение, обеспечивающее скорость нагрева 5 К/мин, и проводить наблюдения, как указано выше. Заносить в табл. 25 рассчитанную фактическую скорость нагрева и температуру плавления ($T_{\text{пл}}$). Вновь охладить образец на 15–20 К ниже найденной температуры и повторить операцию плавления при скорости нагрева 1 К/мин.

5. Построить график $T_{пл} = f(\Delta T/\Delta \tau)$ и путём экстраполяции на $(\Delta T/\Delta \tau) = 0$ найти истинную температуру плавления $T_{пл}^0$.

6. Аналогично исследовать образцы, содержащие разные количества заданной жидкости.

ВНИМАНИЕ! Постоянство скорости охлаждения системы при её подготовке к операции плавления с новой скоростью нагрева ещё более важно, чем при опытах с чистым полимером.

7. Результаты эксперимента занести в табл. 25.

Таблица 25

Экспериментальные данные измерения температуры плавления

$N \text{ и } n/n$	W_1	$T_{пл}, K$	$\frac{1}{T_{пл}}, K^{-1}$	$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0}, K^{-1}$	$\frac{\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0}}{W_1}, K^{-1}$

8. Построить графики зависимостей $\frac{1}{T_{пл}} = f(W_1)$ и $\frac{\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0}}{W_1}$

$= f(W_1)$, где W_1 – массовая доля растворителя в исходной смеси. Проанализировать графические зависимости: 1) если система

подчиняется уравнению $\frac{1}{T_{пл}} = \frac{1}{T_{пл}^0} + \frac{RM_m}{\Delta H_{пл} M_1} W_1$, то первая функ-

ция будет выражаться прямой с тангенсом угла наклона, равным $\frac{RM_m}{\Delta H_{пл} M_1}$, пересекающей ось ординат в точке, соответствующей

$\frac{1}{T_{пл}^0}$; а вторая функция будет прямой, параллельной оси абсцисс,

с ординатой равной $\frac{RM_m}{\Delta H_{пл} M_1}$;

2) если система подчиняется уравнению

$\frac{\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0}}{W_1} = \frac{RM_m}{\Delta H_{пл} M_1} - \frac{RM_m}{\Delta H_{пл} M_1} \frac{\rho_2}{\rho_1} \chi_1 W_1$, то первая функция будет

выражаться кривой, а вторая прямой, отсекающей на оси ординат отрезок, равный $\frac{RM_m}{\Delta H_{пл} M_1}$ и имеющий угол наклона, тангенс которого равен $\frac{RM_m}{\Delta H_{пл} M_1} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \chi_1$.

9. Обработать прямые методом наименьших квадратов и рассчитать или только $\Delta H_{пл}$, или $\Delta H_{пл}$ и произведение $\frac{\rho_2}{\rho_1} \chi_1$.

Примечание.

В случае, когда при W_1 , больше некоторого значения, $T_{пл}$ не зависит от W_1 , обработку экспериментальных данных по зависимостям, указанным выше, проводить только применительно к области значений W_1 , меньших критического.

Контрольные вопросы

1. Назовите особенности растворов полимеров, отличающие их от растворов низкомолекулярных веществ.

2. Запишите правило фаз Гиббса для растворов полимеров, учитывая, что они представляют собой конденсированные системы.

3. Чем подтверждается истинность растворов полимеров? По какому признаку растворители делятся на «хорошие» и «плохие»?

4. Охарактеризуйте теорию растворов полимеров и перечислите её основные допущения.

5. Что представляет собой параметр растворимости?

6. Каким образом можно экспериментально определить энтальпию плавления полимера?

7. Что такое параметр Флори – Хаггинса?

8. Равновесная температура плавления достигается при бесконечно медленном нагревании системы. Каким образом находят $T_{пл}$ в реальном эксперименте?

9. Нарисуйте схему прибора, использующегося для определения температуры плавления чистого полимера и его смесей с разными количествами растворителя.

10. Какие графические зависимости необходимо построить и проанализировать для определения температуры плавления полимера и его энтальпии плавления?

Задачи

1. Рассчитайте, какой из полимеров имеет наиболее высокую температуру плавления.

Полимеры	Энтальпия кристаллизации, ΔH_{κ} , Дж/г	Энтропия кристаллизации, ΔS_{κ} , Дж/(моль·К)
Полиэтилен	284,2	9,78
Полипропилен	209,7	24,16
Поликапроамид	241,2	53,70
Полиэтилентерефталат	157,4	52,40

2. Полиметиленоксид и поликапроамид имеют одинаковую молекулярную массу (27 000), но разные температуры плавления: 180 и 215 °С соответственно. Объясните вероятную причину этого.

2.6. Определение изoeлектрической точки полиамфолита и её смещение в присутствии хлорида бария методом вискозиметрии

Перспективным и разумным способом снижения загрязнения окружающей среды полимерами является вторичная переработка отслуживших свой срок полимеров и изделий из них.

А. Б. Зезин, 1996 г.

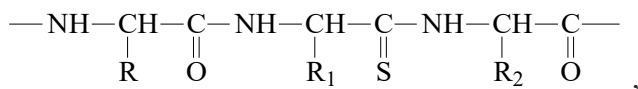
Полиэлектролиты – это полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации. В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты могут быть сильными и слабыми кислотами, основаниями, солями.

Полиамфолиты представляют собой сополимеры, содержащие звенья и с кислотными, и с основными группами. В кислой среде диссоциация кислотных групп значительно подавлена, а основные группы макромолекулы имеют положительный заряд в результате их протонизации. В щелочной среде диссоциируют кислотные группы и макромолекула заряжается отрицательно.

Ионизационное равновесие на примере сополимера акриловой кислоты с 5-винилпиридином можно представить следующей схемой:



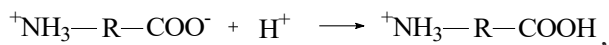
Белки являются типичными представителями полиамфолитов. Схематически белковую молекулу в водном растворе можно представить в виде диполярного иона $^+\text{NH}_3 - \text{R} - \text{COO}^-$, где R – достаточно длинная углеводородная цепочка, содержащая пептидные группы ($-\text{CONH}-$), с помощью которых в молекуле белка соединяются друг с другом α -аминокислотные остатки:



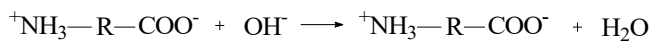
где R, R₁, R₂ – боковые заместители, некоторые из них содержат кислотные и основные группы.

Ионогенные группы имеются не только на концах молекул, но и в боковых аминокислотных остатках R, распределённых по всей цепи. Поэтому для макромолекулы белка возможны различные состояния ионизации, определяемые зарядом макроиона, аминокислотным составом и рН. Макроион может быть заряжен положительно, отрицательно или иметь нулевой заряд в зависимости от рН среды.

В кислой среде макроион имеет положительный заряд:



в щелочной – отрицательный:



Особенностью полиамфолитов является наличие *изoelekтрического состояния* (ИЭС), т. е. области рН, в которой макромолекулы представляют собой полицвиттер-ионы. В области ИЭС разноимённо функциональные группы полимерной цепи взаимодействуют друг с другом с образованием внутримолекулярных ионных связей $> \text{N}^+\text{H} \dots - \text{OOC}-$.

Значение рН раствора, при котором суммарный заряд макромолекулы равен нулю, называется *изoelekтрической точкой*

(ИЭТ) полиамфолита. Как известно, чем больше в макромолекуле кислотных групп, тем меньше изоэлектрическая точка (*правило полиамфолитов*). ИЭТ является константой, не зависит от концентрации полиамфолита и определяется по физико-химическим свойствам растворов (вязкость, электропроводность). Зависимость вязкости от pH обладает минимумом в ИЭТ.

Изучение свойств полиамфолитов даёт возможность глубже понять природу сложных белковых веществ. Поведение белковой молекулы, являющейся полиамфолитом, управляется в основном тремя видами сил:

1. *Электростатическим взаимодействием* ионизированных карбоксильных, аминных групп, количество и знак зарядов которых определяются степенью их ионизации, зависящей от pH-среды. На взаимодействие оказывает влияние окружение макроионов различными электролитами, которые присутствуют в растворе вместе с белком.

2. *Ван-дер-ваальсовыми силами* сцепления между углеводородными боковыми группами, их способностью сливаться в шарик, подобно тому как молекула углеводородов в водной среде превращается в каплю с уменьшением поверхностной свободной энергии.

3. *Водородными связями* между пептидными группами и возникновение связи между свободными аминогруппами и карбоксильными группами (солеобразование).

Энергия взаимодействия сил имеет величину одного порядка. Величина этих сил зависит от pH-среды, присутствия различных ионов, природы растворителя. Всё это влияет на форму макромолекулы. Наибольшее значение из полиэлектролитов имеют биополимеры.

Характерным свойством растворов ВМС является высокая вязкость, значительно превышающая вязкость растворов низкомолекулярных веществ тех же концентраций. Для ионизированных макромолекул при низких ионных силах раствора приведённая вязкость с увеличением концентрации полиэлектролита сначала убывает, а затем нелинейно возрастает (рис. 21).

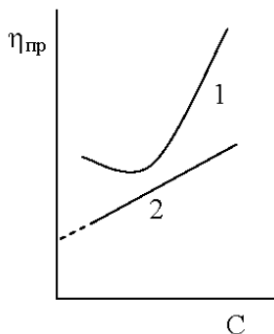


Рис. 21. Зависимость приведенной вязкости водного раствора полиэлектролита от концентрации (1) и в присутствии избытка нейтрального низкомолекулярного электролита (2)

Удельная вязкость раствора полиэлекткролита при разбавлении уменьшается, а приведённая вязкость, которая пропорциональна эффективному объёму, занимаемому полиионом в растворе, возрастает. Возрастание приведённой вязкости с разведением раствора полиэлектролита объясняется увеличением объёма и линейных размеров макромолекулярных клубков вследствие увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи – *полиэлектрولитное набухание*.

Явление полиэлектролитного набухания можно устранить посредством введения в исходный раствор некоторого избытка нейтрального низкомолекулярного электролита или путём поддержания постоянной ионной силы раствора при разбавлении. В этом случае полиэлектролит в растворе ведёт себя так, как и незаряженный полимер, для которого приведённая вязкость линейно уменьшается с уменьшением концентрации (см. рис. 21). Кроме того, в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью электролитическая диссоциация полиэлектролита практически не происходит. Подбор подходящего неводного растворителя позволяет определить молекулярную массу полиэлектролита вискозиметрическим методом.

Эмпирическое уравнение Фуосса (46) описывает интервал концентраций (c), в котором изменение числа вязкости происходит в результате полиэлектролитного набухания:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{[\eta]}{1 + B\sqrt{c}}, \quad (46)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости;

B – константа, характеризующая электростатическое взаимодействие полииона с простыми ионами.

Следует отметить, что предельное число вязкости зависит от состава и молекулярной массы полимера и определяется путём экстраполяции прямой к нулевой концентрации.

Полиэлектролитное набухание проявляется при изучении зависимости вязкости раствора слабого полиэлектролита от pH (или степени диссоциации α). Если к водному раствору полиметакриловой кислоты (ПМАК) прибавить NaOH, то образующаяся натриевая соль распадается на макроионы и ионы натрия. При этом α и заряд макроиона будут увеличиваться по мере нейтрализации ПМАК, а вязкость раствора – резко возрастать (рис. 22).

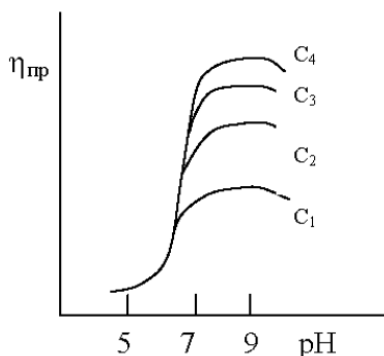
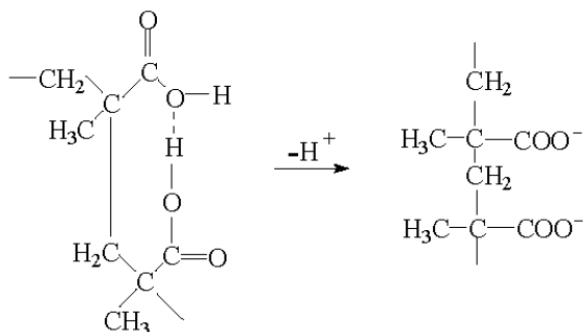


Рис. 22. Зависимость приведенной вязкости водного раствора поликислоты от её содержания в растворе и pH ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$)

Повышение pH-среды приводит к усилению диссоциации ионогенных групп и выпрямлению макромолекулы. Максимальное разворачивание наблюдается не в точке нейтрализации, а при $\alpha = 0,5-0,8$.

Например, в процессе нейтрализации на месте карбоксильных групп, обуславливающих образование водородной связи, образуются одинаково заряженные группы COO^- , которые, взаимно отталкиваясь, вызывают выпрямление свёрнутой цепи:



Для одного и того же полиэлектролита в зависимости от pH-среды можно получить вытянутые частицы, компактные клубки и промежуточные конформации макромолекул.

Для молекулы желатина характерна последовательность, состоящая из 18 аминокислотных остатков, результат геометрической оптимизации которой представлен на рис. 23.

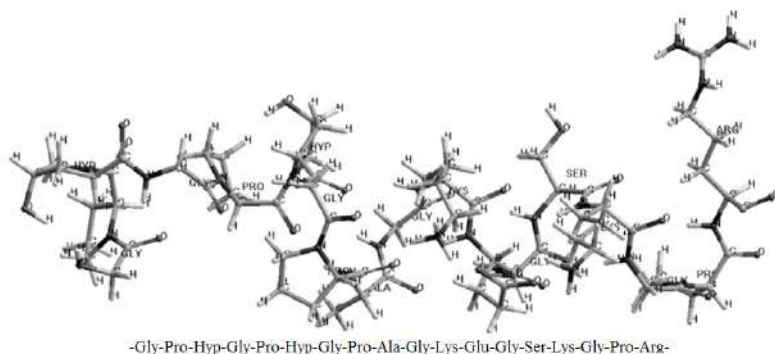


Рис. 23. Структура фрагмента желатина с оптимизированной геометрией в программе HyperChem, метод молекулярной механики AMBER [5]:

Gly – глицин; Pro – пролин; Гип – гидроксипролин; Ala – аланин; Lys – лизин; Glu – глутаминовая кислота; Ser – серин; Arg – аргинин

Желатин представляет собой смесь полипептидов, получаемых при частичном гидролизе животного белка коллагена. На долю коллагена приходится 50% сухой массы и около 30% твёрдого вещества костей. По прочности на разрыв коллаген

в виде пучков волокнистых структур соизмерим со стальной проволокой.

Цель работы: определить изоэлектрическую точку желатина и её смещение в присутствии хлористого бария.

Учебные задачи:

- 1) ознакомиться с порядком работы на рН-метре;
- 2) измерить рН исследуемых растворов;
- 3) измерить вязкость исследуемых растворов (см. «Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом»);
- 4) построить графические зависимости $\text{pH} = f(V)$ и $\text{pH} = f(\eta_{\text{уд}})$ и определить предельное число вязкости.

Приборы и реактивы: рН-метр с электродом; термостат; магнитная мешалка; термостатированная ячейка для титрования; аналитические весы; вискозиметр; секундомер; резиновая груша; плоскодонная колба на 50 см³; цилиндр на 25 см³; две бюретки на 20 см³; пищевой желатин; 0,02 н. водный раствор NaOH; 0,03 н. водный раствор HCl; BaCl₂ (сухая соль); дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 100 см³ 1 % водного раствора желатина, растворяя его при нагревании (не выше 40 °С) и перемешивая его с помощью магнитной мешалки.

2. Первую порцию приготовленного раствора желатина – 20 см³ поместить в термостатированную ячейку при 40 °С и титровать 0,03 н. раствором HCl. Одновременно определять вязкость раствора по времени его истечения вблизи следующих значений рН: 5,00; 4,75; 4,50; 4,25; 4,00; 3,75; 3,50; 3,00; 2,50; 2,00.

3. Электроды промыть дистиллированной водой, а вискозиметр – горячей водой. Определить время истечения дистиллированной воды при 40 °С.

4. Вторую порцию приготовленного раствора желатина – 20 см³ титровать 0,02 н. раствором NaOH при 40 °С, измеряя время истечения раствора и вблизи следующих значений рН: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0.

5. В третьей порции раствора желатина – 20 см³ растворить BaCl₂ в количестве, необходимом для создания концентрации

соли 0,01 моль/л. После этого титровать полученный раствор 0,03 н. раствором HCl, измеряя вязкость вблизи тех же значений pH, что и в п. 2 настоящей работы.

6. Полученные результаты занести в табл. 26.

Таблица 26

Данные измерения pH и вязкости растворов

$V(\text{HCl или NaOH}),$ см^3	pH	$t, \text{с}$	$\eta_{\text{отн}} = t/t_0$	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$

7. Построить графические зависимости $\text{pH} = f(V)$ и $\text{pH} = f(\eta_{\text{уд}})$. Определить ИЭТ желатина и её смещение в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита. Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Что представляют собою полиамфолиты?
2. Какова зависимость числа вязкости от концентрации для растворов полиэлектролитов?
3. Что называется полиэлектролитным набуханием? Как можно устранить это явление?
4. В чём особенность электролитических свойств полиэлектролитов по сравнению с низкомолекулярными электролитами?
5. Какие особенности имеют вязкостные свойства растворов полиэлектролитов? Представьте графическую зависимость их приведённой вязкости от концентрации.
6. Что называется изоэлектрической точкой? Сформулируйте правило полиамфолитов.
7. Какие полимеры относят к полиэлектролитам? Приведите их классификацию.
8. Каким образом приведённая вязкость зависит от pH и содержания поликислоты в растворе?
9. Объясните суть экспериментального определения ИЭТ полиамфолита.
10. Приведите пример ионизационного равновесия в растворе полиамфолита. Что представляет собой изоэлектрическое состояние?

Задача

В какой форме находятся следующие белки в водном растворе при $\text{pH} = 2$; 6 и 12: сывороточный альбумин; гемоглобин; альбумин яйца. К какому из электродов они будут двигаться при электрофоретическом разделении при $\text{pH} = 6$?

2.7. Синтез полимера методом поликонденсации и изучение его свойств

В реакциях поликонденсации для получения полимеров с высокой молекулярной массой требуется высокая степень конверсии.

У. Х. Карозерс, 1930 г.

Процессы синтеза *полимеров* по своему механизму могут быть разделены на два основных типа: *полимеризация и поликонденсация*.

Полимеризация – это процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру. Это цепной процесс, состоящий из *трёх основных стадий*: образования активного центра (инициирование), роста и обрыва цепи. *Полимеризация* – это реакция соединения молекул мономера между собой, протекающая по цепному механизму.

Гомополимеризация – процесс синтеза полимера при участии только одного типа мономера.

Сополимеризация – это реакция синтеза полимеров, при которой одновременно взаимодействуют два и более разных мономеров.

Способы проведения полимеризационных процессов включают следующие виды: в твёрдой фазе, в газовой фазе, в массе (в блоке), в растворе, в эмульсии (латексная и суспензионная полимеризация).

Газофазная полимеризация начинается в результате инициирования мономеров, находящихся в газообразном состоянии. При *полимеризации в массе (в блоке)* исходный мономер находится

в жидкой фазе в неразбавленном виде. Для *полимеризации в растворе* («*лаковой*» полимеризации) в качестве реакционной среды используют вещества, являющиеся растворителем как для мономера, так и для полимера. *Суспензионная полимеризация* (*микроблочная, бисерная, жемчужная, гранульная*) осуществляется в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде. *Эмульсионная полимеризация* проходит в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, в одной из которых содержится мономер. *Эмульсионная полимеризация* – это основной промышленный метод получения полимеров, при котором легко отводится теплота, а реакционная смесь имеет малую вязкость.

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

Сополиконденсацией или *совместной поликонденсацией* называют реакции синтеза сополимера, в котором участвуют три или более различных мономера.

Полициклоконденсация – это метод синтеза полимеров циклоцепной структуры, механизм которого предполагает наличие двух или нескольких последовательных реакций, первая из которых – поликонденсация, а вторая или последующие – циклизация.

Поликонденсация, в которой участвует только один мономер, содержащий минимум две функциональные группы называется *гомополиконденсацией*.

Поликонденсация с участием двух разных типов мономеров, каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого, называется *гетерополиконденсацией*.

Поликонденсацию проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз («*межфазная поликонденсация*»), а также в твёрдой фазе.

Поликонденсация в расплаве представляет собой способ проведения синтеза полимеров методом поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя. При этом образующийся

в результате процесса полимер находится в расплавленном состоянии. При *поликонденсации в растворе* и мономеры, и полимер находятся в одной жидкой фазе в растворённом состоянии.

Межфазной поликонденсацией называют реакцию синтеза полимеров, протекающую на границе раздела двух несмешивающихся, но взаимодействующих друг с другом жидкостей или, как вариант, жидкости и газа.

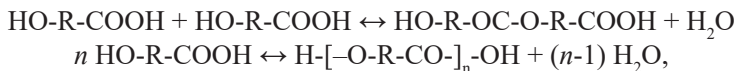
Твердофазной поликонденсацией является поликонденсация двух- и полифункциональных веществ, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии.

При рассмотрении *механизма поликонденсации* принимают, что реакционная способность функциональных групп одинаковая и не зависит от длины цепи полимера и вязкости реакционной среды (*принцип Флори*).

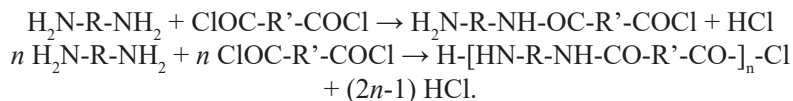
В 1877 г. Н. А. Меншуткин, исследуя реакцию конденсации, доказал, что скорость процесса не зависит от длины цепи жирной кислоты или спирта, а определяется молярной концентрацией реагирующих карбоксильных и гидроксильных групп.

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

Примерами поликонденсации могут служить *реакции полиэтерификации*:



и *полиамидирование* – процесс взаимодействия воднощелочного раствора диамина и органического раствора дигалогенангидрида:

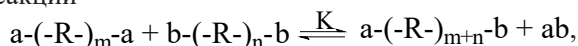


Различают *линейную* и *трёхмерную поликонденсацию*. В линейной поликонденсации участвуют бифункциональные мономеры, приводящие к получению линейных полимеров.

Для проведения *трёхмерной поликонденсации* используют мономеры с тремя или большим числом функциональных групп. В этом случае вначале образуются разветвлённые полимеры,

а при глубоких степенях превращения – пространственно-сшитые (сетчатые). Характерным признаком трёхмерной поликонденсации является *гелеобразование*, которое наблюдается при определённой степени превращения, зависящей от условий реакции.

В зависимости от абсолютного значения *константы равновесия* K реакций между макромолекулами образующихся линейных полимеров и низкомолекулярным продуктом, выделяющимся в ходе реакции

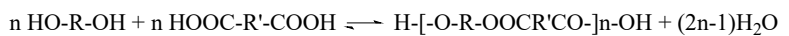


различают *равновесную* (обратимую, $K = 5 \div 100$) и *неравновесную* (необратимую, $K > 10^3$) *поликонденсацию*. При равновесной (обратимой) поликонденсации степень превращения и молекулярная масса полимеров определяются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции. В этом случае для 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, молекулярная масса полимера лимитируется не термодинамическими, а кинетическими факторами. Как равновесная, так и неравновесная поликонденсация приводят к получению полимеров, неоднородных по молекулярным массам.

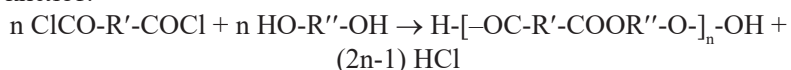
При получении полимеров методами поликонденсации возможны *побочные реакции циклизации*. Поэтому мономеры подбирают таким образом, чтобы исключить возможность образования в реакционной системе пяти- и шестичленных циклов.

Полиэфиры получают при взаимодействии дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (гликолями):



Синтез полиэфиров из гликолей и дикарбоновых кислот проводится, главным образом, в расплаве исходных веществ при довольно высоких температурах ($170 \div 250$ °C). Переэтерификацию можно вести и в растворе высококипящего растворителя, а также методом межфазной поликонденсации.

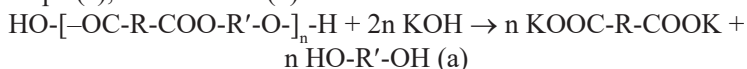
Полиэфиры образуются также при взаимодействии гликолей или двухатомных фенолов с дихлорангидридами двухосновных кислот:



При эквимольном соотношении исходных мономеров образующиеся полиэфиры содержат и карбоксильные, и гидроксильные концевые группы. При избытке одного из исходных компонентов получают полиэфиры либо с карбоксильными, либо с гидроксильными концевыми группами.

Число омыления характеризуется числом мг КОН, необходимым для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г исследуемого полимера.

Эфирное число – это число мг КОН, необходимое для омыления 1 г сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого полимера. В сложных эфирах, не содержащих свободных карбоксильных групп, число омыления совпадает с эфирным числом. Сложноэфирная группа может находиться и в основной цепи полимера (а), и в боковой (б):



Значение эфирного числа зависит от молекулярной массы основной структурной единицы.

Цель работы: исследовать реакцию поликонденсации на примере получения полиэфира.

Учебные задачи:

- 1) получить полиэфир на основе глицерина и фталевого ангидрида;
- 2) определить молекулярную массу полиэфира методом концевых групп.

Приборы и реактивы: фталевый ангидрид; глицерин безводный; ацетон; 0,5 н. спиртовой раствор КОН; фарфоровый стакан (тигель); 1 % раствор фенолфталеина; стеклянная воронка; бюретка; термометр до 350 °С; колбы конические ёмкостью 50 см³; мерный цилиндр или градуированная пробирка; аналитические весы; электроплитка; стеклянная палочка (для перемешивания).

Порядок выполнения работы

1. *Работу следует проводить в вытяжном шкафу!* В фарфоровый стакан поместить 5,5 г фталевого ангидрида и 3,35 г безводного глицерина и прикрыть опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь нагреть до 180 °С, поддерживая эту температуру в течение часа. Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки. Периодически его счищать в стакан и тщательно перемешивать реакционную смесь.

2. После окончания синтеза определить *кислотное число*. Для этого в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу поместить 0,1 ÷ 0,3 г пробы, взвешенной с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ г, добавить 5 ÷ 7 см³ ацетона и после растворения навески титровать раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно провести контрольный опыт с таким же количеством растворителя.

3. Кислотное число (КЧ) или количество мг КОН, необходимое для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества, рассчитать по формуле

$$KЧ = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 0,00561 \cdot 1000}{q}, \quad (47)$$

где V_1 – объём 0,1 н. раствора щелочи, истраченного на титрование рабочей пробы, см³;

V_2 – объём 0,1 н. раствора щелочи, пошедшего на титрование, контрольной пробы, см³;

F – поправка к титру 0,1 н. раствора КОН:

0,00561 – титр 0,1 н. раствора щелочи, г/см³;

q – навеска вещества, г.

4. Молекулярную массу полиэфира рассчитать по формуле

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{KЧ}, \quad (48)$$

Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой поликонденсация? Какие у неё способы проведения?

2. Приведите примеры реакций гомо- и гетерополиконденсации.

3. Напишите примеры реакций линейной и трёхмерной поликонденсации.
4. Как экспериментально рассчитать молекулярную массу полимера методом концевых групп? Что такое кислотное число?
5. В чём отличие процесса полимеризации от поликонденсации?
6. Напишите реакцию получения полиэфира взаимодействием глицерина и фталевого ангидрида.
7. Приведите реакции получения полиэфиров и укажите способы их проведения.
8. Какой порядок константы равновесия в случае равновесной и неравновесной поликонденсации?
9. В чём сущность межфазной поликонденсации?
10. Что такое эфирное число и число омыления?

Задачи

1. Напишите реакцию синтеза полимера из гександиола-1,6 и себадиновой кислоты. Рассчитайте молекулярную массу и степень полимеризации, если концентрация концевых групп в г-экв/г полимера составляет $4,13 \cdot 10^{-5}$ (–COOH) и $2,08 \cdot 10^{-4}$ (–OH).
2. Рассчитайте степень завершённости реакций поликонденсации δ-аминокапроновой кислоты, если исходное и конечное содержания карбоксильных групп составляют $N_0 = 8,5 \cdot 10^{-3}$ и $N_t = 2,4 \cdot 10^{-4}$ экв/г соответственно.

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

*Подготовка новой смолообразной жидкости
и литье сплава из нее, которые мне казались
очень простыми процессами, оказались очень
сложными и необъяснимыми для других.*

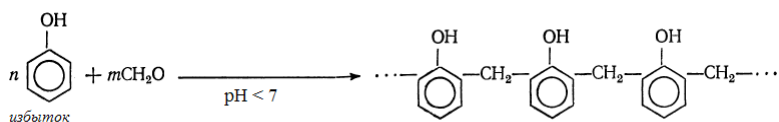
Л. Х. Бакеланд, 1909 г.

Промышленное производство синтетических полимеров началось с переработки реакционноспособных олигомеров. В 1905 г. Бакеланд отвердил *фенолоформальдегидный олигомер*, получив первый, ставший широко известным, синтетический полимерный материал – *бакелит*.

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

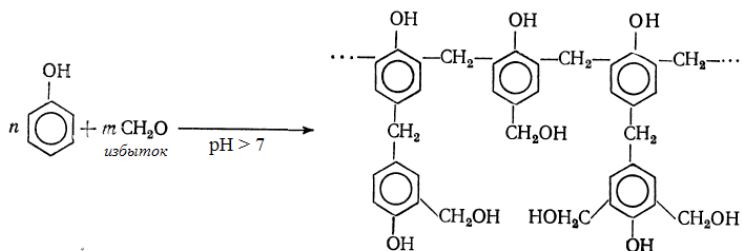
Наиболее изучена *реакция фенолов с формальдегидом*. В качестве промежуточных продуктов этой реакции образуются о- и п-оксибензиловые спирты, а также 4,4-, 2,2- и 2,4-диоксидифенил-метаны. Кислоты резко ускоряют эту реакцию и применяются в качестве катализаторов в тех случаях, когда нет опасности преждевременного отверждения полимера, которое может произойти при конденсации в избытке формальдегида.

Реакции фенола с формальдегидом можно представить схемой:

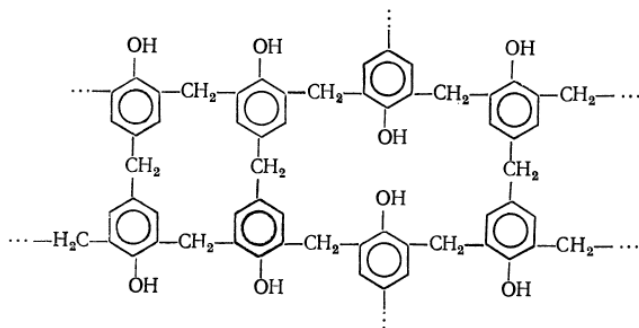


Эта формула весьма условно отражает строение новолаков, так как в процессе поликонденсации соединение фенольных ядер может происходить как в орто-, так и в пара-положениях, образуя сложную смесь разнообразных структур.

При поликонденсации фенола с избытком формальдегида в щелочной среде получают резолы



или *резиты*



Соотношение исходных веществ оказывает большое влияние на свойства образующихся полимеров. Если количество формальдегида не превышает эквимольного по отношению к фенолу, то образуются *новолаки* – линейные смолообразные олигомеры. При избытке формальдегида образуются *резолы* – разветвлённые продукты поликонденсации. Это смесь олигомеров со средней степенью полимеризации около 7, которая представляет собой твёрдую, очень хрупкую, прозрачную аморфную массу янтарного цвета. При 60–90 °С смесь переходит в жидкое состояние и легко растворяется в спирте, ацетоне, бензоле. По мере возрастания степени полимеризации полимер утрачивает растворимость и способность переходить в жидкое состояние.

Резолы плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков они способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Этот переход происходит через образование *резитола* (промежуточного продукта), не способного плавиться и растворяться, но имеющего свойство набухать в растворителях и слегка размягчаться при нагревании. На последней стадии отверждения образуется *резит* – неплавкий, нерастворимый и ненабухающий продукт поликонденсации фенола и формальдегида. При хранении или нагревании резолы легко переходят в резиты с соответствующим изменением свойств полимера.

В качестве катализаторов щелочной конденсации фенола с формальдегидов можно применять аммиак, гидроокиси натрия, бария, кадмия, цинка, а также карбонаты этих металлов.

Почти всегда новолаци отверждают *уротропином* (метенамином) $C_6H_{12}N_4$. На начальных стадиях отверждения происходит термический распад гексаметилентетрамина и образование диметиленаминовых и триметиленаминовых мостиков между молекулами олигомера. При дальнейшем повышении температуры разрушаются мостики второго типа, а затем первого. Эти превращения приводят в основном к образованию метиленовых мостиков между молекулами олигомера. Появляются также термостабильные азометиновые связи $-CH=N-CH_2-$.

Неотверждённые фенолоформальдегидные смолы от светлого-жёлтого до тёмно-коричневого цвета растворимы в фенолах, растворах едких щелочей, в спиртах, кетонах, нерастворимы в хлорированных углеводородах, толуоле и бензоле. Отверждённые смолы этого типа не растворяются ни в каких растворителях! Нагревание фенолоформальдегидных полимеров до 300 °С приводит к их разложению с выделением исходных веществ, что служит качественной реакцией определения природы полимера. Для фенолоформальдегидных полимеров известна гидролитическая реакция связи $C-C$ под влиянием фенола – *фенолиз*. При этом отверждённые смолообразные фенолоформальдегидные полимеры переходят в растворимое и термопластичное состояние после нагревания в избытке фенола.

Фенол – токсичное вещество. При попадании на кожу он разъедает её и вызывает ожог с последующим образованием язв. При попадании фенола на кожу необходимо сразу же смыть её сильной струёй воды, а затем обработать пострадавший участок 96 % этанолом, содержащим 3 % хлорного железа, и, наконец, снова водой. В более серьёзных случаях поражения фенолом или его парами необходимо немедленно ОБРАТИТЬСЯ К ВРАЧУ.

При работе с фенолом следует пользоваться защитными очками или козырьком из органического стекла и резиновыми перчатками. Взвешивание фенола необходимо производить в *вытяжном шкафу*, там же собирают прибор для синтеза фенолоальдегидных полимеров. Предельно допустимая концентрация фенола в воздухе в лаборатории составляет 5 мг/м³.

Токсические свойства фенолоформальдегидных полимеров как новолачного, так и резольного типов определяются в основ-

ном наличием в них остаточных количеств исходных веществ, которые иногда достигают 15 %, а также присутствием добавок, способных вызывать отравления (анилин, метанол). Не исключается возможность действия самого полимера, особенно в виде пыли. Соприкосновение с полимерами в течение длительного времени вызывает дерматиты и экземы. Пары, выделяющиеся при прессовании материалов на основе фенолоальдегидных полимеров, также вредны. Из фенопластов нельзя изготавливать посуду, так как из них выделяется формальдегид. Вдыхание паров формальдегида вызывает слезы и раздражение дыхательных путей; предельно допустимая концентрация его паров в воздухе $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л, запах формальдегида чувствуется при концентрации уже $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Поэтому *все работы, связанные с дозировкой формальдегида и его испарением, надо проводить в вытяжном шкафу.*

Цель работы: изучить реакцию поликонденсации при взаимодействии фенола и формальдегида.

Учебные задачи:

- 1) синтезировать фенол-формальдегидный олигомер;
- 2) провести отверждение олигомера с помощью уротропина;
- 3) определить время отверждения;
- 4) рассчитать выход олигомера и изучить его растворимость до и после отверждения.

Приборы и реактивы: фенол; формалин; 1 н. раствор HCl; круглодонная колба емкостью 100 см³; обратный холодильник; водяная баня; термометр на 100 °С; шпатель; индикаторная бумага; мерный цилиндр емкостью 10 см³; гексаметиленetetрамин (уротропин).

Порядок выполнения работы

1. В круглодонную колбу емкостью 100 см³, снабжённую обратным холодильником и термометром, поместить 9,4 г (0,5 моль) фенола, нагреть колбу до 40–50 °С для расплавления фенола и добавить 8,5 см³ ($85 \cdot 10^{-3}$ моль) 36 % формалина. Содержимое колбы перемешать и добавить 5 см³ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) 1 н. раствора HCl.

2. Смесь нагревать с обратным холодильником 10–15 мин до 80 °С. Через 10–20 мин после начала кипения наблюдать помутнение смеси, затем её расслоение. С момента помутнения смесь нагревать при слабом кипении ещё 30 мин.

3. Смесь оставить на 30 мин, затем слить верхний слой, смолу промыть тёплой дистиллированной водой или разбавленной кислотой до нейтральной реакции. Написать уравнение реакции.

4. Смолу сушить на водяной бане при температуре 60–65 °С в течение 30–45 мин. Горячую смолу вылить на жестяной противень или в фарфоровую чашку.

5. Навеску 2,0 г смолы смешать в ступке с 0,2 г уротропина. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагретую до 150 °С, насыпать 1,0 г смеси и с помощью плоской металлической лопатки распределить её как можно более равномерно на площадке 45×45 мм². Период от момента помещения смолы на плитку до момента, когда смола перестанет тянуться в виде нитей и приклеиваться к лопатке, считать временем отверждения.

5. Определить выход смолы (в г и %) от фенола. Провести анализ её растворимости. Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Опишите поликонденсацию фенола с формальдегидом.
2. Что такое новолаки, резола, резитолы, резиты и как их получают?
3. Какие меры предосторожности необходимо принимать при работе с фенолом, формальдегидом и фенолформальдегидной смолой?
4. Какие соединения можно применять в качестве катализаторов щелочной конденсации фенола с формальдегидом?
5. Напишите реакцию получения карбамидоформальдегидной смолы.
6. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?
7. Какие побочные реакции протекают в процессе поликонденсации?
8. Как зависит природа продуктов поликонденсации от мольного соотношения исходных веществ?
9. Напишите формулу, которая выражает зависимость степени полимеризации продукта поликонденсации (\bar{P}_n) от глубины превращения (P).
10. Какие реакции могут приводить к отверждению полимеров и как при этом изменяются их свойства?

2.9. Полимераналогичные превращения полимеров

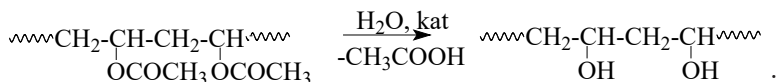
Комплексообразование является одним из перспективных путей модификации полимеров.

Е. А. Бектуров, 1977 г.

Полимераналогичные превращения – это химические реакции боковых групп или атомов основной цепи с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей между звеньями макромолекулы и не приводящие к изменению строения её скелета. При этом существенного изменения молекулярной массы полимера не происходит и принимается, что степень полимеризации остается постоянной.

Химические реакции в цепях полимеров имеют важное значение, так как открывают широкие возможности химической модификации и получения новых полимеров, в частности таких, которые трудно или невозможно синтезировать другими путями. Например, 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.

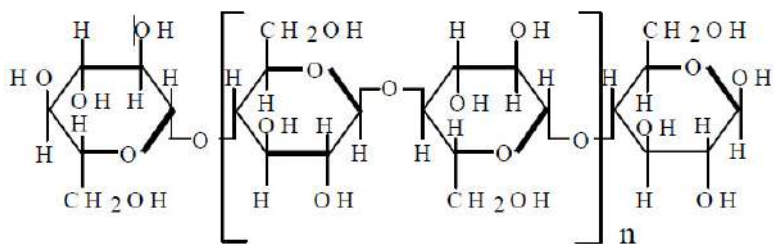
Поливиниловый спирт получают сольволизом – гидролизом или алкоголизом полимеров сложных виниловых эфиров. В зависимости от природы катализатора различают щелочной и кислотный гидролиз, которые осуществляются с применением спиртовых растворов щелочей или минеральных кислот.



Поливинилацетали получают взаимодействием поливинилового спирта с альдегидами в присутствии кислых катализаторов. Разнообразнее всего модифицируют целлюлозу: простые и сложные эфиры (метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, ацетаты, нитраты, ксантогенаты, и пр.), гидратцеллюлоза и др.

Целлюлоза, или *клетчатка*, является главной составной частью оболочек растительных клеток. Содержание её в волокнах хлопка и в древесине достигает 85–90 и 50–60 % соответственно. Элементный состав целлюлозы описывается формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Установлена структурная формула целлюлозы [поли(ангидро-β-D-глюкозы)]:



Особенности макромолекулы целлюлозы:

1) элементарные звенья представляют собой пирановые циклы, имеющие преимущественно конформацию «кресла»;

2) пирановые циклы связаны между собой полуацетальной, 1,4-глюкозидной связью; одной концевой группой макромолекулы является гидроксил у 4-го С-атома, а другой – глюкозидный гидроксил;

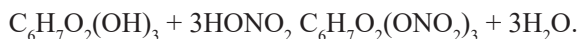
3) каждое элементарное звено имеет три гидроксильных группы: одну первичную у 6-го С-атома и две вторичные у 2-го и 3-го С-атомов; НО-группы включены во внутри- и межмолекулярные водородные связи;

4) полимерная цепь стереорегулярна; последовательность пирановых циклов характеризуется синдиотактичностью.

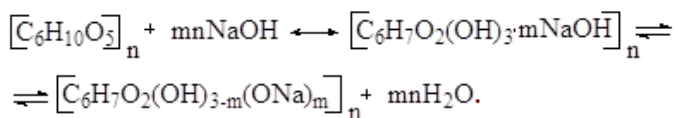
Макромолекулы природной целлюлозы представляют собой слегка свёрнутую спираль – «ленту» – сечением $0,39 \times 0,83$ нм. Агрегация молекул целлюлозы обусловлена большим числом полярных гидроксильных групп и регулярным строением полимерных цепей. Ленты укладываются более или менее параллельно в одной плоскости по 10–15 штук, образуя пачки молекул из 8–10 слоёв.

К числу наиболее важных химических превращений макромолекул относятся *различные реакции целлюлозы*, в мономерном звене которой все или часть гидроксильных групп можно превратить в простую или сложноэфирную группу. В зависимости от числа ацетилированных гидроксильных групп в мономерном звене получают триацетат целлюлозы, вторичный ацетат целлюлозы и т. д.

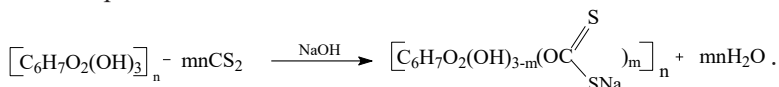
В 1832 г. французский химик Анри Браконно открыл азотно-кислые эфиры целлюлозы, которые получают в результате взаимодействия целлюлозы с азотной кислотой:



В 1844 г. Дж. Мерсер изучал обработку целлюлозы 16–18 % растворами NaOH. Этот процесс называли мерсеризацией, а обработанную целлюлозу – щелочной целлюлозой (алкалицеллюлозой):

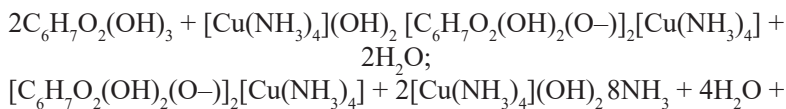
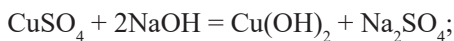


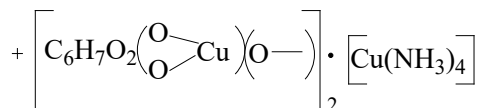
Наибольшее значение в производстве химических волокон и плёнок приобрели ксантогеновые эфиры целлюлозы, которые получают в результате действия сероуглерода на целлюлозу в щелочной среде:



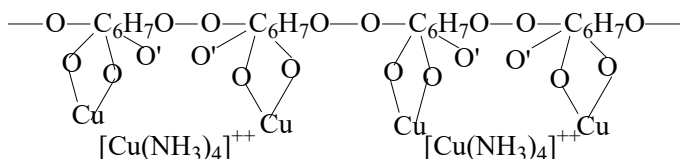
Водные растворы натриевых солей ксантогенатов целлюлозы, известные как «вискоза», пропускают через ванны, содержащие минеральные кислоты, для регенерации целлюлозы и коагуляции полимера; полученные волокна называются вискозным или *искусственным шёлком*.

Способность целлюлозы растворяться в аммиачном растворе гидрата окиси меди – реактиве Швейцера (1857 г.), используют в производстве медно-аммиачного искусственного шёлка. При этом имеют место следующие реакции:



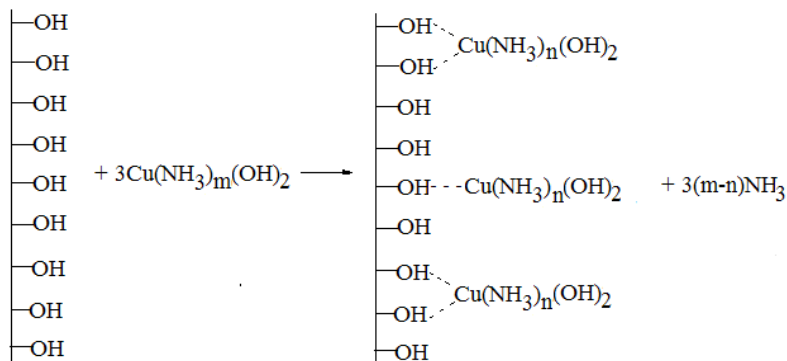


Штаудингер считает, что в медноаммиачных растворах целлюлозы существует комбинация высокомолекулярного многовалентного аниона с простыми (хотя и комплексными) катионами, подобно растворам натриевых солей полиакриловых кислот:



полианион и катион медноаммиачных растворов целлюлозы.

Наиболее вероятно, что гидроокись меди реагирует с OH-группами, находящимися при 2-м и 3-м С-атомах элементарного звена макромолекулы целлюлозы:

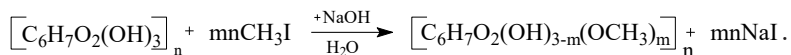


Аморфизация целлюлозы и разрыхление упаковки структурных элементов обеспечивают возможность ускорения химических превращений целлюлозы под влиянием различных активных реагентов. В соответствии с этим *целлюлоза* может подвергаться *превращениям трёх типов*:

- а) деструкции, связанной с разрывом глюкозидной связи;
- б) реакциям по OH-группам;

в) реакциям с заменой ОН-групп другими функциональными группами.

Схема реакции этерификации целлюлозы при синтезе метилцеллюлозы следующая:



Изменения некоторых физико-химических свойств алкильных и арильных эфиров целлюлозы при близких степенях этерификации m и полимеризации приведены в табл. 27.

Таблица 27

Физико-химические характеристики простых эфиров целлюлозы
($m=2,5$; $\bar{P}_n=400 \div 500$)

<i>Вещества</i>	<i>T_{разм.}, °C</i>	<i>Гигроскопичность при 20°C и ψ=70 %</i>	<i>Диэлектрическая проницаемость при ν=50 Гц</i>
Метилцеллюлоза	320–340	8,0–9,0	3,6
Этилцеллюлоза	190–200	2,0–3,0	3,3
Пропилцеллюлоза	140–150	0,8–1,1	3,0
Бутилцеллюлоза	160–170	0,3–0,5	2,7
Гексилцеллюлоза	55–65	0,2–0,3	2,3
Бензилцеллюлоза	125–135	0,5–0,6	3,1

Цель работы: провести полимераналогичные превращения целлюлозы и ознакомиться с её свойствами.

Учебные задачи:

- 1) изучить растворение целлюлозы в реактиве Швейцера;
- 2) получить и исследовать свойства ацетата целлюлозы;
- 3) исследовать взаимодействие целлюлозы с щёлочью;
- 4) изучить взаимодействие целлюлозы с серной кислотой.

Приборы и реактивы: колба коническая ёмкостью 50 см³; фарфоровая чашка; пробирка со шлифом; обратный холодильник; предметное стекло; спиртовка; водяная баня; фарфоровая чашка; воронка Бюхнера; колба Бунзена; склянка из тёмного стекла с пробкой; коническая колба; пробирки; стеклянные палочки; 2 стакана ёмкостью 50 см³; 0,1 г безводного CuSO₄; 10 см³ 2 М раствора NaOH; 10 и 25 % растворы аммиака; концентрированная HCl; целлюлоза (вата гигроскопическая); конц. H₂SO₄ и конц. CH₃COOH; ацетон; дистиллированная вода; лед; 40 % раствор

NaOH; 10% раствор HCl; фильтровальная бумага; карандаш по стеклу; H₂SO₄ концентрированная и раствор (готовить добавлением к 20 см³ воды в фарфоровой чашке 30 см³ конц. серной кислоты с последующим охлаждением до 5 °С).

Порядок выполнения работы

1. Приготовить медно-аммиачный раствор. Для этого 0,1 г безводного CuSO₄ растворить в 2 см³ воды и прилить 1 см³ 2 М раствора NaOH. Осадок Cu(OH)₂ промывать водой до удаления ионов SO₄²⁻, после чего отсасывать на воронке Бюхнера. Полученный осадок растворить в 25% растворе аммиака. Аммиак приливать постепенно при постоянном перемешивании содержимого колбы; на дне колбы должно остаться немного осадка. Раствору дать отстояться, слить его декантацией или отфильтровать. (Хранить в плотно закрытой склянке).

2. В пробирку налить 4–5 см³ медно-аммиачного раствора, опустить в него маленький кусочек ваты и тщательно перемешать палочкой до полного растворения. Получить вязкий прозрачный раствор ярко-синего цвета. К полученному раствору добавить 10–15 капель концентрированной HCl. Наблюдать выделение клетчатки (сравнить структуру с исходной).

3. Небольшой кусочек ваты хорошо смочить водой и поместить в коническую колбу ёмкостью 50 см³, куда предварительно налить 5 см³ ледяной CH₃COOH и 1–2 капли концентрированной H₂SO₄ (катализатор). После охлаждения разогретшейся смеси нагреть её на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании стеклянной палочкой до полного растворения целлюлозы.

4. Полученный раствор вылить тонкой струёй в стакан с 250–300 см³ ледяной воды. Выпавшие хлопья фильтровать и сушить в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане.

5. Полученный ацетат целлюлозы поместить в пробирку с 1–2 см³ ацетона и кипятить на водяной бане с обратным холодильником 2–3 мин. Полученный раствор вылить на предметное стекло и дать испариться ацетону.

6. Полученную плёнку снять и внести в пламя горелки. Сравнить способность к горению исходной целлюлозы и её ацетата.

7. В стакан с концентрированным раствором NaOH опустить полоску фильтровальной бумаги. В другой стакан с дистиллированной водой опустить полоску бумаги такого же размера (образец сравнения). Через 5–7 мин бумагу извлечь из жидкостей.

8. Образец из первого стакана промыть водой, нейтрализовать 10 % раствором HCl, снова ополоснуть водой и промокнуть между листами фильтровальной бумаги. Сравнить внешний вид образцов, способность к смачиванию водой и прочность при разрыве.

9. Фарфоровую чашку заполнить наполовину раствором серной кислоты. В полученный раствор погрузить полоски фильтровальной бумаги шириной 1 см на 5, 10, 15, 20, 25 и 30 с. После этого бумагу быстро перенести в большой стакан с водой, к которой добавлено небольшое количество раствора аммиака.

10. Через некоторое время полоски бумаги извлечь, промокнуть между листами фильтровальной бумаги и сушить. Сравнить внешний вид образцов, способность к смачиванию водой и прочность при разрыве. Написать уравнения протекающих реакций, сравнить свойства полученных продуктов модификации целлюлозы. Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Какими факторами определяется реакционная способность целлюлозы?

2. Какие фазовые и физические состояния характерны для целлюлозы?

3. Привести схему и охарактеризовать особенности термической деструкции целлюлозы.

4. Что называется полимераналогичными превращениями? Для чего их используют?

5. Какой тип реакций можно применять для регулирования молекулярной массы полимеров, получения информации о молекулярно-массовом распределении исходных полимеров, а также при изучении стабилизации полимеров?

6. Напишите реакцию получения поливинилацеталей.

7. Каким типам превращений может подвергаться целлюлоза?

8. Значительно ли изменяются физико-химические свойства при сравнении метилцеллюлозы и гексилцеллюлозы?

9. Что называют ксантогенатами целлюлозы и как их получают?

10. Напишите формулу целлюлозы и назовите её особенности.

2.10. Определение изменения массы и линейных размеров образцов пластмасс, коэффициентов диффузии, сорбции и проницаемости

Полимерия – это особый вид изомерии, при которой вещества, имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой.

Й. Берцелиус, 1833 г.

Условия эксплуатации полимерных материалов, свойства которых в конечном итоге реализуются при изготовлении конкретного изделия, во многом определяются характером окружающей среды, температурой, видом механического нагружения и временем воздействия этих факторов. Все существующие методы испытаний пластмасс (стандартные и общепринятые) можно разделить на две категории: кратковременные машинные испытания и длительные лабораторные исследования, моделирующие реальные условия эксплуатации [35]. Эти методы можно классифицировать на следующие группы:

- кратковременные статические испытания по определению прочностных и деформационных характеристик (разрушающее напряжение, модуль упругости, максимальные деформации, предел пропорциональности коэффициент Пуассона);

- кратковременные динамические испытания (динамический модуль упругости, ударная вязкость, зависимость разрушающего напряжения от скорости деформации);

- длительные статические испытания (долговечность, ползучесть, релаксация);

- длительные динамические испытания (усталостная прочность при разных видах нагружения, логарифмический декремент затухания при изгибе);

- испытания на химическую стойкость в агрессивных средах (ГОСТ 12020-72, долговечность, ползучесть, релаксация, проницаемость);

– специальные испытания (абразивный износ, герметичность, влияние облучения и т. п.).

При изготовлении образцов из листов происходит перерезание волокон, что приводит к уменьшению их прочности по сравнению с истинной величиной. Следует отметить, что целостность волокон не нарушается при испытании цилиндрических, кольцевых или трубчатых образцов, изготавливаемых методом намотки.

Для учёта анизотропии свойств пластмасс, особенно, если образцы имеют плоскую форму, необходимо проводить испытания в трёх направлениях их ориентации (под углами 0; 45 и 90 °).

Многие методы испытаний пластмасс стандартизованы (табл. 28).

Таблица 28

Методы испытаний пластмасс и полимерных композиционных материалов

<i>Наименование метода</i>	<i>ГОСТ</i>	<i>ASTM</i>
Растяжение кольцевых образцов с помощью полудисков	25.603-82	D2290–76
Испытание плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах	25.601-80	D3039–76
Испытание на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах	25.602-80	D3410–75
Определение прочности к действию химических сред	12020-72	
Пластмассы. Определение водопоглощения	4650-80	
Пластмассы. Старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов	9.708-83	
Пластмассы. Определение модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе	9550-81	

Химическую стойкость пластмасс принято оценивать по изменению массы, линейных размеров и механических свойств образцов после выдержки в агрессивной среде в условиях, близких к эксплуатационным (ГОСТ 12020-72).

Пластмассы – это материалы, полученные на основе синтетических или естественных полимеров (смола).

Первая пластмасса – *паркезин* – была получена английским изобретателем и металлургом А. Парксом в 1855 г. Сначала использовали *природные пластические материалы*: жевательную резинку, шеллак; потом *химически модифицированные природные пластические материалы*: резину, нитроцеллюлозу, коллаген, галалит; далее *синтетические* – бакелит, эпоксидную смолу, поливинилхлорид, полиэтилен и др.

Пластмассы подразделяются на термопласты и реактопласты. *Термопласты*, или *термопластичные пластмассы*, расплавляются при нагреве и возвращаются в исходное состояние при охлаждении. *Реактопласты* или *термореактивные пластмассы* при нагреве разрушаются и не восстанавливают своих исходных свойств при последующем охлаждении.

Наиболее распространёнными *конструкционными пластмассами* являются термопласты на основе полиолефинов: полиэтилена высокого и низкого давления, полипропилена, полиизобутилена. Выбор полимерного материала для химического оборудования, исследование его эксплуатационной пригодности и прогнозирование срока службы может быть успешным только при учёте выполняемых функций и условий эксплуатации.

Основные параметры оценки работоспособности полимерных материалов в контакте с агрессивными средами приведены, в табл. 29.

Таблица 29

**Параметры оценки работоспособности полимерных материалов
в аппаратах химических производств**

<i>Функциональное назначение полимерного материала</i>	<i>Условия эксплуатации</i>	<i>Параметры оценки работоспособности</i>
Защитные покрытия	Воздействия среды и температуры	Проницаемость, старение
Изолирующий подслей между корпусом аппарата и футеровкой	Воздействия среды и температуры	Проницаемость, старение
Прокладочно- уплотнительные элементы герметизирующих узлов	Воздействия среды и температуры. Действие сжимаю- щих напряжений	Проницаемость, ста- рение при релакса- ции напряжений

Функциональное назначение полимерного материала	Условия эксплуатации	Параметры оценки работоспособности
Конструкционный материал, контактирующий с агрессивной средой, для внутренних элементов аппаратов	Воздействие механических нагрузок, температуры и агрессивной среды	Длительная прочность и ползучесть в агрессивной среде при разных температурах
Конструкционный материал, контактирующий с агрессивной средой, для корпусов аппаратов	Воздействие механических нагрузок, температуры и одностороннее воздействие среды	Длительная прочность, ползучесть и проницаемость при одностороннем воздействии среды и температуры
Конструкционный материал не контактирующий с агрессивной средой	Воздействие механических нагрузок и температур	Длительная прочность и ползучесть в атмосферных условиях при разных температурах

Цель работы: определить стойкость пластмасс к действию химических сред.

Учебные задачи:

- 1) подготовить образцы к испытанию;
- 2) определить изменение массы образцов пластмассы;
- 3) определить изменение линейных размеров образцов;
- 4) рассчитать коэффициенты диффузии, сорбции и проницаемости химического реагента через образцы пластмасс.

Приборы и реактивы: измерительный инструмент для определения линейных размеров образцов с точностью до 0,01 мм; микрометр; термостат для поддержки постоянной температуры с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$; аналитические весы; стеклянные бюксы или стаканы, плотно закрываемые крышками; эксикатор, заполненный хлористым кальцием; мерный цилиндр на 100 см³; 5 образцов пластмассы, вырезанных в форме диска диаметром 50 ± 1 мм или квадрата со стороной 50 ± 1 мм и толщиной, равной толщине плёночного, листового или слоистого материала; наждачная бумага и ацетон для выравнивания и обезжиривания поверхности; 30 % H₂SO₄ (40 % HNO₃ или 30 % H₂O₂); фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

1. Записать наименование испытуемой пластмассы, способ и режим изготовления испытуемых образцов, наименование химического реагента, температуру испытания.

2. Каждый образец, взвесить на аналитических весах и определить не менее чем в пяти точках, линейные размеры (толщину, диаметр) – с точностью до 0,01 мм.

3. Пять образцов поместить в сосуд с химическим реагентом, нагретым до температуры испытания (выбрать из ряда: 23 ± 2 ; 40 ± 2 ; 50 ± 2 ; 60 ± 2 ; 80 ± 2 или 100 ± 2). Образцы полностью погрузить в химический реагент так, чтобы избежать их соприкосновения друг с другом и со стенками сосуда. Объем химического реагента рассчитать следующим образом: 8 см^3 на 1 см^2 полной поверхности образца и 20 см^3 на 1 см^2 в случае испытания пластмасс, имеющих тенденцию к растворению или содержащих экстрагируемые вещества.

4. После окончания испытания образцы ополоснуть водой или легколетучим инертным растворителем, вытереть досуха, взвесить и обмерить.

5. Изменение массы образца (ΔM) в процентах привеса или потери массы вычислить по формуле

$$\Delta M = [(M_1 - M) \cdot 100] / M, \quad (49)$$

где M и M_1 – масса образца до и после погружения его в химический реагент, г.

При определении количества экстрагируемых веществ (ΔM_1) в процентах (после сушки до постоянной массы и повторного кондиционирования) вычислить по формуле

$$\Delta M_1 = [(M - M_2) \cdot 100] / M, \quad (50)$$

где M_2 – масса образца после сушки и повторного кондиционирования, г.

6. Изменение каждого из линейных размеров после испытания вычислить по формуле

$$\Delta l = [(l_1 - l) \cdot 100] / l, \quad (51)$$

где l и l_1 – величина линейного размера до и после погружения образца в химический реагент, мм.

ВНИМАНИЕ! Результат каждого испытания определить как среднее арифметическое пяти измерений.

7. Построить графическую зависимость $\Delta M = f(\tau)$. По графику определить время, за которое произошло увеличение массы образца до величины $M_{\max}/2$, и вычислить коэффициент диффузии химического реагента в образце пластмассы (Д) в $\text{см}^2/\text{с}$ по формуле

$$D = 0,0494(\tau_0/\delta^2)^{-1}, \quad (52)$$

где τ_0 – время, за которое произошло увеличение массы образца до $M_{\max}/2$, с;

M_{\max} – масса испытуемого образца при установившемся сорбционном равновесии, г;

δ – толщина образца, см.

8. Вычислить коэффициент сорбции химического реагента в образце пластмассы (S) в $\text{г}/\text{см}^3$ по формуле

$$S = M_p/V_{\max}, \quad (53)$$

где M_p – масса химического реагента, поглощенная испытуемым образцом, г,

$$M_p = M_{\max} - M, \quad (54)$$

V_{\max} – объем испытуемого образца после окончания испытания, см^3 ,

$$V_{\max} = \pi d^2 \delta / 4, \quad (55)$$

d – диаметр диска, см.

9. Коэффициент проницаемости химического реагента через образцы пластмасс (Р) в $\text{г}\cdot\text{см}/\text{см}^2\cdot\text{с}$ вычислить по формуле

$$P = D \cdot S, \quad (56)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$;

S – коэффициент сорбции, $\text{г}/\text{см}^3$.

10. Экспериментальные данные занести в табл. 30. Заполнить табл. 31, пользуясь учебной и справочной литературой.

Таблица 30

Изменение массы и линейных размеров образцов пластмасс

Образцы	$M, г$	$M_p, г$	$\Delta M_p, г$	$\tau, с$	$l, мм$	$l_p, мм$	$\Delta l, мм$	$M_{max}, г$	$\tau_p, с$	$\delta, мм$	$V_{max}, см^3$	$D, см^2/с$	$M_p, г$	$S, г/см^3$	$P, г·см/см^2·с$

Таблица 31

Конструкционные пластмассы

Наименования полимеров	Формулы СПЗ	Получение	Применение
Полиэтилен ВД			
Полиэтилен НД			
Полипропилен			
Поливинилхлорид			
Полистирол			
Полиэтилентерефталат			

Сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. На какие категории разделяются все существующие методы испытаний пластмасс?
2. Перечислите группы методов испытаний пластмасс и параметры, какие можно определить с их помощью.
3. Что называется анизотропией свойств, и каким образом она учитывается при испытаниях?
4. С помощью какого стандартизованного метода оценивают химическую стойкость пластмасс? Кратко опишите его суть.
5. Что называется пластмассами? Приведите их примеры и классификацию.
6. Расскажите о получении и применении 2–3 конструктивных пластмасс.

7. Перечислите параметры оценки работоспособности полимерных материалов в аппаратах химических производств. От чего они зависят?

8. Запишите формулу для вычисления коэффициента диффузии, коэффициента сорбции и коэффициента проницаемости химического реагента через образцы пластмасс. Какова размерность каждой из этих величин?

9. Объясните особенности подготовки образцов пластмасс к испытанию на определение изменения массы и линейных размеров при действии химических сред.

10. Изобразите графическую зависимость изменения массы образцов пластмасс во времени, характеризующую сорбционное равновесие и нестойкость испытываемых пластмасс.

2.11. Построение фазовой диаграммы системы аморфный полимер – растворитель

Для большинства людей «взвешенный» предполагает ясность, и только у химиков это означает муть.

Польская пословица

Аморфным называют фазовое состояние полимеров, характеризующееся наличием только *ближнего порядка* во взаимном расположении элементов структуры. Оно наблюдается в твёрдом и жидком агрегатных состояниях. *Ближним* называют *порядок*, который распространяется только на соседние элементы (звенья); *дальним* – *порядок*, который сохраняется на расстояниях, значительно превышающих размеры элемента.

Аморфные полимеры можно отнести к коллоидным системам из-за их микронеоднородности вследствие наличия флуктуаций плотности. Размеры организованных структур в аморфных полимерах составляют 3–10 нм, при этом отсутствует чёткая граница между образованиями.

Развитие теории фазовых равновесий было обусловлено классическими работами Гиббса, Эндрюса и Ван-дер-Ваальса. Большой вклад в эти представления, в особенности для бинарных систем жидкость – жидкость, внесён работами Алексеева и Коновалова [35].

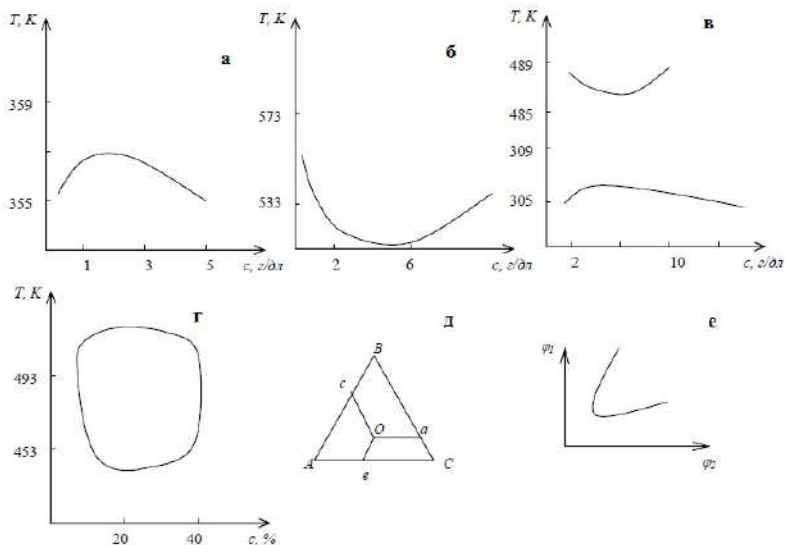


Рис. 24. Диаграмма состояния систем с аморфным (жидкостным) расслаиванием: полистирол ($\overline{M}=3 \cdot 10^6$) – бензол (а); ПММА ($\overline{M}=1 \cdot 10^5$) – бутанол (б); полистирол ($\overline{M}_w=3,3 \cdot 10^6$) – циклогексан (в); полиэтиленоксид ($\overline{M}=5000$) – вода (г); равносторонний треугольник, отображающий трёхкомпонентную систему (д); зависимость объёмной доли компонента 1 от объёмной доли компонента 2 (е)

При жидкостном расслаивании пограничная кривая, отделяющая однофазную область от двухфазной, имеет вид параболы, ветви которой при понижении температуры никогда не пересекают осей ординат, а идут параллельно им (рис. 24а). Любая пересекающая эту кривую горизонтальная линия соединяет точки, отвечающие составам сосуществующих фаз. Эти линии называются *нодами*, а сама кривая – *бинодалью*. При повышении температуры составы фаз сближаются, ноды укорачиваются и вырождаются в точку, называемую *верхней критической температурой растворения* (ВКТР). Часто эту температуру называют *критической температурой смешения* (КТС). Это менее точное определение, так как не всякое смешение приводит к растворению. Бинодаль может иметь вид и выпуклой книзу кривой (рис. 24б). В этом случае расслаивание однофазной системы происходит при нагревании,

т. е. наблюдается нижняя критическая температура растворения (НКТР). Существуют системы с двумя КТР (рис. 24в, г).

Диаграмму состояния трёхкомпонентной системы при постоянной температуре изображают с помощью равностороннего треугольника, вершины которого соответствуют 100 % содержанию компонентов A , B и C (рис. 24д).

Точки, лежащие на сторонах треугольника, отвечают составам двойных смесей: $A - B$, $B - C$, $A - C$. Состав системы обозначается точкой O . При этом отрезки Oa , Ob и Oc , параллельные сторонам треугольника, соответствуют долям компонентов A , B , C при расслаивании. Совокупность таких точек при температурах фазового разделения (T_{ϕ}) является бинодалью. Для растворов полимеров бинодали всегда резко асимметричны и критические концентрации малы, что обусловлено большим различием в размерах молекул смешиваемых компонентов [7].

Другой способ выражения фазового равновесия трёхкомпонентных систем заключается в построении зависимости объёмной доли компонента 1 (φ_1) от объёмной доли компонента 2 (φ_2) в сосуществующих фазах. В критической точке концентрации компонентов совпадают (рис. 24е).

Фазовое состояние конденсированных систем в состоянии покоя описывается температурой и концентрацией компонентов. Для построения фазовых диаграмм применяют *метод точек помутнения*, предложенный в 1877 г. В. Ф. Алексеевым. Более 80 % всех определённых к настоящему времени диаграмм состояния полимерных систем получено этим методом. Суть метода заключается в определении температур начального помутнения растворов, которые принимают за температуры фазового разделения (T_{ϕ}). Метод точек помутнения позволяет получать пограничные кривые систем полимер – растворитель в диапазоне концентраций $0 < c < 20\%$ (для полимеров с $M > 10^4$). Исследование более концентрированных растворов осложняется процессами гелеобразования. В этом случае ампулы с образовавшимися в них гелями поворачивают так, чтобы гели находились в верхней части ампул, и медленно (~ 1 К/ч) нагревают. Отмечают температуру начала плавления гелей, которые приближённо можно принять за T_{ϕ} . Для исследования методом точек помутнения

фазового равновесия в широком диапазоне температур тройных систем полимер – растворитель – осадитель и полимер – полимер – растворитель необходимо приготовить большое количество (~ 100) ампул с растворами разных составов и определить их T_{ϕ} . Затем для выбранных температур в треугольных координатах отделяют область гомогенных систем от гетерогенных. Метод В. Ф. Алексеева позволяет определять только бинодали систем, но не спинодали [7]. Для построения *спинодалей* обычно используют *метод светорассеяния* [27].

Растворимость компонентов в области температур 200–500 К изучают поместив ампулы с растворами в жидкостной термостат. В области более низких температур ампулы помещают в трёхстенный прозрачный сосуд Дьюара, охлаждаемый жидким азотом. Для определения T_{ϕ} в области температур выше 500 К ампулы с растворами помещают в металлический блок с электрообогревом [7].

Вначале определяют для одного–двух растворов с концентрацией 3–7% полимера при быстром (1–5 К/мин) охлаждении (нагревании) приближённые значения T_{ϕ} . Затем все растворы охлаждают (нагревают), начиная примерно за $15 \div 20$ К до T_{ϕ} , определённых приближённо, со скоростью $1 \div 3$ К/ч. За *температуру расслаивания* принимают температуру появления устойчивого помутнения, фиксируемого визуально. При отсутствии перепада температур по высоте ампулы наблюдается одновременное помутнение всего объёма раствора. Иногда изменение температуры растворов проводят с разными скоростями (v) и экстраполяцией величин T_{ϕ} , определённых при разных v , к $v \rightarrow 0$ получают равновесные значения температур фазового разделения. Экспериментально установлено, что пограничные кривые для систем с жидкостным расслаиванием, определённые при изменении температуры $1 \div 3$ К/ч, являются равновесными. *Помутнение обязательно должно быть обратимым*. Расхождение в величинах T_{ϕ} , определённых при нагревании и охлаждении, не должно превышать 0,2 К. Для каждого раствора находят среднюю T_{ϕ} и строят фазовую диаграмму системы в координатах температура – состав. Экстремум пограничной кривой соответствует критической температуре растворения и критической концентрации системы.

Определённые таким образом пограничные кривые являются бинадалями только для строго бинарных систем, что соблюдается, если для полимера M_w/M_n и M_z/M_w меньше 1,05. Для полимеров с более широким ММР КТР не совпадает с температурой экстремума ($T_{\text{ЭКСТР}}$) пограничной кривой и находится на правой её ветви в точке, в которой может наблюдаться перегиб кривой. При этом КТР незначительно (на $1 \div 3$ К) отличается от $T_{\text{ЭКСТР}}$, но критическая концентрация может быть существенно больше концентрации экстремума пограничной кривой.

Для расчёта θ -температуры определяют диаграммы состояния ряда фракций полимера в растворителе, находят КТР и строят графики зависимости $1/\text{КТР} - M^{0.5}$. Эта зависимость описывается уравнением

$$1/\text{КТР} = 1/\theta + (1/2x + 1/x^{1/2})/\psi_1\theta, \quad (57)$$

где ψ_1 – энтропийный параметр (для систем с ВКТР $\psi_1 > 0$, для систем с НКТР $\psi_1 < 0$);

$$x = V_2/V_1, \quad (58)$$

где V_2 , V_1 – молярные объёмы полимера и растворителя соответственно.

Экстраполяцией полученной зависимости к $M^{0.5} = 0$, что отвечает $M \rightarrow \infty$ и $x \rightarrow \infty$, находят величины $1/\theta$ и θ . Для точного определения критической концентрации при размытом экстремуме пограничной кривой следует использовать *правило прямолинейного диаметра*. Для этого на диаграмме состояния проводят ряд нод, параллельных оси составов, соединяют середины этих отрезков и полученную линию экстраполируют в область экстремума кривой.

Концентрация, отвечающая точке пересечения этой линии с пограничной кривой, является *критической*. Критическая точка систем жидкость – жидкость характеризуется термодинамическими соотношениями

$$[\partial\mu_i/\partial x_i]_{P,T} = [\partial^2\mu_i/\partial x_i^2]_{P,T} = 0, [\partial^3\mu_i/\partial x_i^3]_{P,T} > 0, \quad (59)$$

где μ – химический потенциал;

x – мольная доля i -го компонента.

Следовательно, кривая зависимости $\mu_i - x_i$ в критической точке имеет изгиб. Равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах представляет собой уравнение бинадали

$$\mu_i(I) = \mu_i(II). \quad (60)$$

Внутри бинадали имеется спинодаль – это геометрическое место точек, отвечающих условию равенства нулю второй производной энергии смешения Гиббса по составу.

Уравнение спинодали (61) имеет следующий вид:

$$[\partial^2 \Delta G / \partial x_i^2]_{P,T} = 0; [\partial^2 \Delta G / \partial \omega_i^2]_{P,T} = 0, \quad (61)$$

где ΔG – энергия Гиббса образования раствора;

ω_i – массовая доля i -го компонента.

Спинодаль имеет одну общую точку с бинадалью – критическую точку. Бинадаль отделяет область устойчивых растворов от метастабильной области. Спинодаль является границей абсолютной неустойчивости системы, и единственным выходом её в устойчивую область является КТР.

Наличие метастабильной и нестабильной областей предопределяет наличие двух механизмов распада однофазной системы (табл. 32): нуклеофильного (между бинадалью и спинодалью) и спинодального (внутри спинодали).

Таблица 32

Различия между фазовым распадом, протекающим по двум механизмам

Механизмы	Особенности фазового распада
Нуклеофильный или зародышевый	Распад метастабильной системы происходит вследствие флуктуаций концентраций, состав которых близок к составам сосуществующих в равновесии фаз, а размер превышает критический. Критический размер зародышей уменьшается с увеличением степени углубления в метастабильную область. На последующих стадиях зародыши растут за счёт диффузии компонентов из матричного неравновесного раствора. Зародыши с размерами меньше критического значения рассасываются. На любой стадии распада система двухфазна с чёткой поверхностью раздела

Механизмы	Особенности фазового распада
Спинодальный	<p>Возникновение новых фаз протекает за счёт <i>любых флуктуаций</i>, не обязательно достигающих критического размера.</p> <p>При этом растёт не линейный размер флуктуаций, а их амплитуда – величина отклонения концентрации от исходного значения. Распад заканчивается, как и в случае нуклеации, образованием двух равновесных фаз.</p> <p>При быстром охлаждении системы можно сохранить неравновесную гетерогенную структуру, непрерывную по всему объёму системы</p>

Цель работы: исследовать фазовые переходы в системе аморфный полимер – растворитель.

Учебные задачи:

- 1) подготовить образцы к испытанию;
- 2) определить температуры фазового разделения;
- 3) построить фазовую диаграмму.

Приборы и реактивы: жидкостный термостат (рабочая жидкость – вода); 7 стеклянных ампул диаметром 5–6 мм; поливиниловый спирт; этанол; аналитические весы; линейка; лупа.

Порядок выполнения работы

1. Рассчитать массы компонентов для приготовления разбавленных растворов, примерная концентрация которых приведена в табл. 33, по уравнению

$$m = C\rho_1 h\pi R^2, \quad (62)$$

где C – задаваемая концентрация;

ρ_1 – плотность растворителя;

R – радиус ампулы;

h – высота раствора в ампуле (h выбрать равной 1–2 см, но если полимер или растворитель имеется в малом количестве, то h можно уменьшить до 0,5 см).

Таблица 33

Данные для приготовления растворов при построении фазовой диаграммы ПВА-этанол

№ п/п	$m(\text{ампулы}),$ г	$m(\text{амп.}+\text{ПВА}),$ г	$m(\text{ПВА}),$ г	$m(\text{этанола}),$ г	$\omega, \%$ экспер.
1			0,0025	0,1642	1,5
2			0,0050	0,1287	3,5
3			0,0075	0,1289	5,5
4			0,0125	0,1542	7,5
5			0,0155	0,1321	10,5
6			0,0195	0,1249	13,5
7			0,0245	0,1327	15,5

При расчёте m для растворов с концентрацией полимера более 5% и различной плотности компонентов плотность раствора определять по уравнению

$$1/\rho_{\text{р-р}} = \omega_1/\rho_1 + \omega_2/\rho_2, \quad (63)$$

где $\rho_{\text{р-р}}$ – плотность раствора;

ρ_1 и ρ_2 – плотности растворителя и полимера соответственно.

2. Термостат с водой настроить на 40 °С и поместить в него стеклянные ампулы с исследуемыми полимерными растворами. В ампулы предварительно поместить полимер и растворитель в определённых соотношениях.

3. Рассчитанные величины масс компонентов занести в табл. 34. Регистрировать температуры, при которых в растворах наблюдается помутнение.

Таблица 34
Приготовление растворов для построения фазовой диаграммы системы полимер – растворитель (укажите какие именно)

<i>Время</i>	$t, ^\circ C$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
Начало опыта	$t_{нач}$	прозр. раствор	прозр. раствор	прозр. раствор	прозр. раствор	прозр. раствор	прозр. раствор	прозр. раствор
		-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-
		-//-	-//-	мутный	-//-	-//-	-//-	-//-
		-//-	-//-	мутный	мутный	-//-	-//-	-//-
		-//-	мутный			мутный	-//-	-//-
		-//-					мутный	-//-
		-//-						мутный
		-//-						
Конец опыта	$t_{кон}$	мутный						

4. Рассчитать скорость изменения температуры, которая не должна превышать $10 \div 12$ К/ч. Определённые температуры фазового разделения занести в табл. 35.

Таблица 35

Результаты определения Тф для системы полимер – растворитель

Концентрация, %	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7

5. С использованием полученных данных построить фазовую диаграмму в координатах $T - C$. Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения терминам фаза, КТР, ВКТР, НКТР. Сформулируйте правило фаз Гиббса.

2. Какая связь между знаком второй производной свободной энергии по концентрации свободная энергия и состоянием полимерной системы?

3. Объясните сущность теории спиноподального распада.

4. Что такое бинадаль и спиноподаль? Нарисуйте пример фазовой диаграммы полимерной системы и покажите их.

5. В чём сущность метода точек помутнения?

6. Напишите уравнение, описывающее зависимость критической температуры смешения от молекулярной массы.

7. Приведите примеры кристаллических, аморфных, жидкокристаллических полимеров.

8. Что представляют собой фазовые диаграммы и какую информацию они содержат?

9. Как на практике определить температуру помутнения растворов?

10. Каким образом определить критическую концентрацию при размытом экстремуме пограничной кривой?

2.12. Изучение морфологии смесей полимеров

Исторически развитие физикохимии полимеров, и в особенности их растворов, началось в качестве раздела коллоидной химии.

П. А. Ребиндер

Смешение издавна являлось важнейшим способом получения новых материалов, так как в смеси, как правило, сочетаются свойства исходных компонентов. Использование различных сочетаний имеющихся полимеров при варьировании межфазных, вязкоупругих свойств компонентов и состава смеси обеспечивает получение сотен тысяч различных комбинаций, число которых значительно возрастает при переходе к многокомпонентным системам. Сочетание в смеси полимеров компонентов с резко отличающимися параметрами даёт возможность варьировать свойства материалов на их основе в широких пределах путём изменения состава. Но при этом наличие даже исчерпывающих сведений об отдельных компонентах не позволяет полностью предсказать свойства материала на основе их смесей вследствие того, что они могут претерпевать структурные изменения в процессе переработки, хранения и эксплуатации [26].

Для смешения необходимо подобрать близкие по вязкости марки полимеров. Качественная оценка растворимости полимеров: чем ближе значения энергии когезии полимеров, тем более вероятно, что они будут растворяться друг в друге. Для количественной оценки растворимости следует рассчитать по уравнению (64) параметр взаимодействия a_{AB} , характеризующий термодинамическое средство полимеров:

$$a_{AB} = \frac{V(\delta_A - \delta_B)}{RT}, \quad (64)$$

где $\delta_i = \sqrt{\frac{E_i}{V_i}}$ – параметр растворимости полимера, который мож-

но рассчитать по методике Аскадского [3];

E_i – энергия когезии в расчёте на моль;

V – мольный объём мономерной группировки.

Если $V \cong 10^{-4}$ м³/моль, а $T = 300$ К, то $a_{AB} \approx (\delta_A - \delta_B)^2/6$.

Структура коллоидной полимерной системы характеризуется набором важных параметров: размер и форма частиц, их концентрация, природа непрерывной фазы (матрицы), характер взаимодействия в межфазном слое. Размер частиц в смесях полимеров зависит от соотношения компонентов: коалесценция (слияние) частиц становится особенно заметной при объёмной доле компонента $\varphi > 0,2$ [20].

Морфология большинства бинарных смесей полимеров определяется свойствами компонентов и переходных слоёв, образующихся в результате взаимодействия частей макромолекул разных полимеров. В зависимости от технологии приготовления, степени взаимодействия молекул разных компонентов, их соотношения и термической предыстории меняется толщина переходного слоя в смеси. Особенности морфологии полимерных смесей отражаются на их вязкоупругих свойствах.

Полимеры в большинстве случаев несовместимы друг с другом, что означает, что полученные смеси являются гетерогенными системами с развитой межфазной поверхностью. Смешение нерастворимых друг в друге полимеров приводит к образованию эмульсии. Их структура характеризуется многочисленными вариантами взаимного расположения фаз в объёме композиции, т. е. различными типами фазовой морфологии. Фазовая морфология является ключевым параметром, определяющим конечные свойства композиции.

На рис. 25 схематически изображены различные морфологии полимерных смесей на продольных и поперечных срезах цилиндров, полученных методом экструзии расплавов смесей полимеров с последующим резким охлаждением расплава [26].

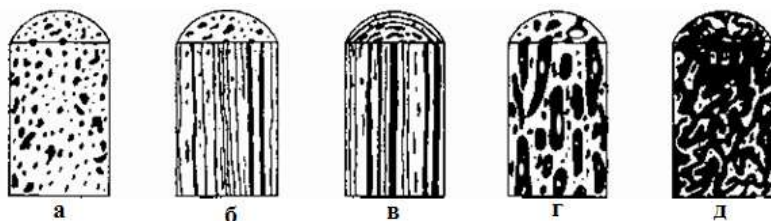


Рис. 25. Наиболее типичные образцы фазовой морфологии смесей полимеров, полученных экструзией: капельная (а) и капельно-волокнистая (б); слоистая (в); капсулированная (г); взаимопроникающие фазы (д)

Использование в процессе переработки регулярных потоков, характеризующихся параллельными линиями токов и отсутствием переноса материала в направлениях, отличных от направления течения, позволяет получать смеси полимеров с соответствующей регулярной морфологией (рис. 26).

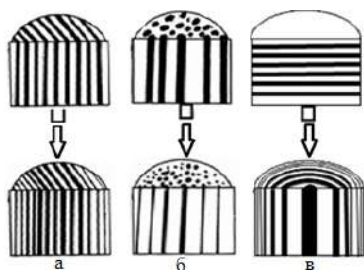


Рис. 26. Влияние первоначального расположения полимерных фаз в резервуаре реометра (верхний ряд) на морфологию экструдатов после экструзии (нижний ряд). Тип морфологии: а – слоистый; б – капельно-волоконистый; в – слоистый (телескопический).

Слоистые телескопические морфологии представляют собой чередующиеся коаксиальные цилиндры, образованные альтернативными полимерными фазами.

Для смеси двух полимеров, полученных в условиях, при которых не реализуется термодинамическая совместимость, возможно образование контактной области двух типов [27]:

1) два граничных слоя, разделенных граничной поверхностью, имеющих морфологические отличия от объёмной части полимера и постоянный химический состав;

2) переходный слой переменного состава, представляющий собой эмульсию одного полимера в другом (рис. 27).

Согласно Ю. С. Липатову [22] различают несколько морфологических типов полимер-полимерных композиций (рис. 28).

На рис. 29 приведены оптические изображения полимерных плёнок, полученных из водных растворов желатина и поливинилового спирта [13].

Из рис. 29 видно, что при концентрации желатина 5 г/100 см^3 и ПВС 5 г/100 см^3 регистрируется фазовая гетерогенность и образуется полимерный композиционный материал. При этом межмолекулярное взаимодействие макромолекул препятствует активному набуханию плёнки при сорбции паров воды [10].

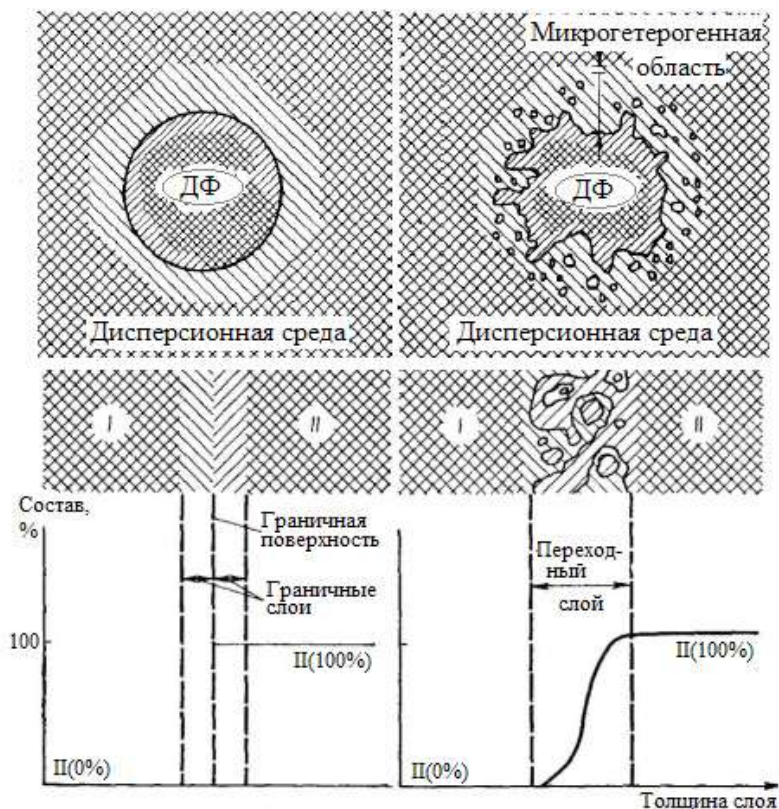


Рис. 27. Схема частицы полимерной дисперсной фазы (ДФ) в полимерной дисперсионной среде: переходный слой с измененными свойствами (а); переходный слой – микроэмульсия (б); схема контактной области в смеси двух полимеров: I и II – компоненты системы (в, г)

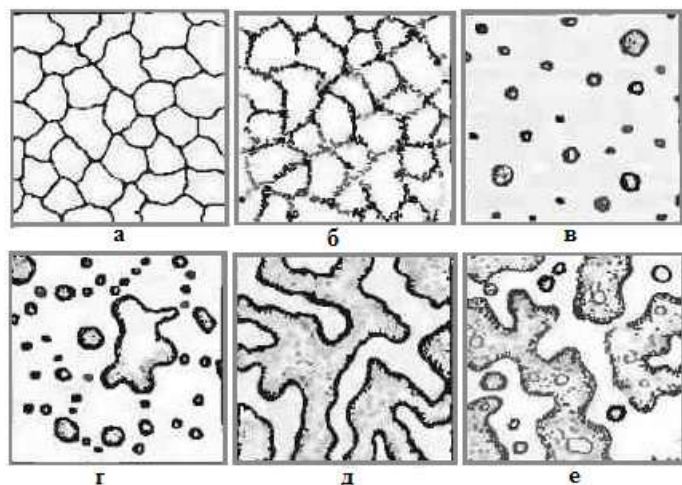


Рис. 28. Морфологические типы полимер-полимерных композиций:
 а – конденсационная; б – коагуляционная; в – суспензионная;
 г – суспензионная внедрения; д – инверсионная;
 е – инверсионная внедрения [1]

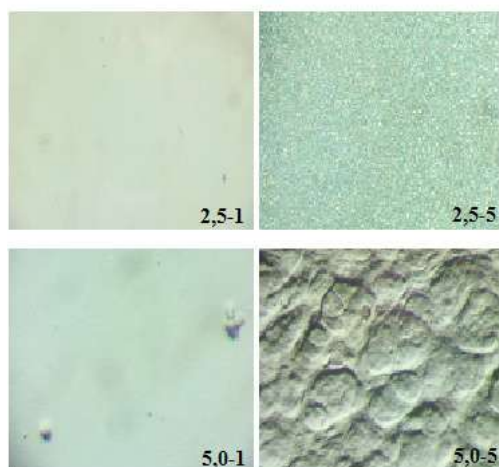


Рис. 29. Оптические изображения полимерных плёнок, полученных методом полива из водных растворов желатин-поливиниловый спирт: концентрации полимеров в г/100 см³, указаны концентрации C_1 – C_2 [10]

Цель работы: получить бинарные полимерные смеси и изучить их морфологию.

Учебные задачи:

- 1) приготовить бинарные смеси водорастворимых полимеров;
- 2) изучить надмолекулярные образования в смесях полимеров;
- 3) исследовать оптические изображения плёнок полимерных смесей;
- 4) определить тип полимерных смесей и выявить его зависимость от состава смесей.

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр (КФК-2 или КФК-3) с набором кювет; микроскоп МБС-9; предметные стекла; сушильный шкаф; термостойкие стаканы на 100 см³; стеклянные палочки для перемешивания; магнитная мешалка, плита для нагревания; весы; фотоаппарат; дистиллированная вода, поливиниловый спирт, полиакриламид, желатин, крахмал.

Порядок выполнения работы

1. Получить полимерные смеси по одной из известных технологий: смешением готовых полимерных растворов с концентрациями 1 г/100 см³ либо совместным растворением двух полимеров указанных концентраций в общем растворителе.

2. Исследовать надмолекулярные образования в растворах методом спектра мутности (см. лабораторную работу 2.4), раствор сравнения – дистиллированная вода. Данные занести в табл. 36.

Таблица 36

Морфология полимер-полимерной системы _____

<i>Состав полимерной смеси, мас. %</i>	<i>Метод мутности</i>		<i>Оптическая микроскопия</i>
	<i>D</i>	<i>$\overline{r_w}$, нм</i>	<i>Изображения</i>

3. Методом полива поместить слой полимер-полимерного раствора толщиной ~ 1 мм на предметное стекло. Растворитель удалить при температуре 70 °С. После охлаждения стёклышко поместить на объектный столик микроскопа и внимательно рас-

смотреть оптическое изображение. Зарисовать картинку или сфотографировать изображения.

4. Определить тип полимер-полимерной композиции (см. рис. 28) согласно классификации, приведённой Ю. С. Липатовым [22].

5. Выявить зависимость типа полимер-полимерной смеси и размера надмолекулярных образований от содержания полимеров. Объяснить наблюдения и сделать вывод,

Контрольные вопросы

1. Какие свойства материала можно регулировать смешением полимеров? Приведите примеры.

2. Каким образом следует подбирать полимеры для смешения?

3. Что представляет собой параметр взаимодействия и параметр растворимости полимеров и как их рассчитать?

4. Назовите параметры, характеризующие структуру коллоидной системы.

5. Какими методами можно получить полимерные смеси? Приведите примеры.

6. Какой вид имеют телескопические, слоистые, капельно-волокнистые морфологии?

7. Представьте типы контактной области для смеси термодинамически совместимых полимеров.

8. Какие морфологические типы полимер-полимерных композиций выделяет Ю. С. Липатов?

9. Объясните сущность метода мутности. Как с его помощью рассчитать размер надмолекулярных образований?

10. Каков механизм и способы смешения полимеров?

2.13 Адсорбция полимеров на твёрдой поверхности

Ищите ответы на свои вопросы. В природе происходит много явлений, объяснение которых невозможно найти в книгах. Узнайте, почему эти явления имеют место.

Ирвин Ленгмюр

Процессы адсорбции полимеров на границе раздела раствор полимера – твёрдое тело играют важную роль в формировании тех или иных свойств полимерных материалов. В результате адсорбции полимера на межфазной границе образуется адсорбционный слой. Адсорбционные явления на межфазных границах приводят к тому, что полимерный материал приобретает дополнительную гетерогенность, обусловленную образованием поверхностного слоя.

Адсорбция полимеров существенно отличается от адсорбции низкомолекулярных веществ. В адсорбированной линейной макромолекуле различают три типа последовательно располагающихся сегментов: сегменты, контактирующие с поверхностью, петли и хвосты (рис. 30).



Рис. 30. Три типа сегментов макромолекулы полимера: участок, контактирующий с поверхностью, петля и хвост

Эти отличия связаны не только с макромолекулярной природой адсорбирующихся из раствора молекул, но и с тем, что каждой концентрации раствора, из которого протекает адсорбция, соответствуют разные конформации макромолекулярного клубка, степень взаимопроникновения клубков и степень их агрегации, т. е. различные формы адсорбирующихся частиц.

Вследствие большой молекулярной массы и гибкости полимерной цепи с поверхностью адсорбента никогда не связывают-

ся полностью все активные в отношении адсорбции группы или сегменты макромолекул. В результате конформационных ограничений полимерная цепь связывается с поверхностью только относительно небольшой *долей сегментов* Р. Величина Р является фундаментальной характеристикой адсорбции и рассчитывается по уравнению

$$P = \frac{P_B}{P_B + P_S}, \quad (65)$$

где P_B, P_S – число связанных и несвязанных с поверхностью сегментов соответственно.

Величина Р по мере насыщения поверхности уменьшается. По мере увеличения концентрации раствора полимера структура адсорбционного слоя перестраивается и изменяется конформация адсорбированных молекул. При насыщении поверхности адсорбционный слой образован статистически свёрнутыми клубками и является мономолекулярным. Возможные *типы адсорбции* из разбавленных и концентрированных растворов полимеров схематически показаны на рис. 31.

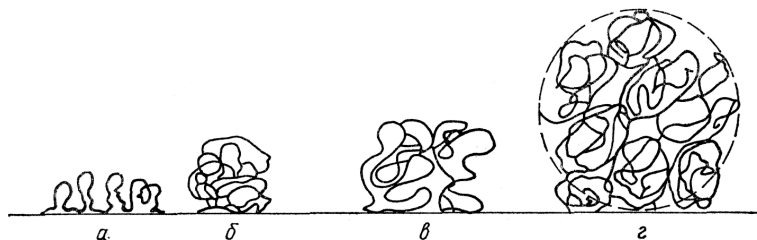


Рис. 31. Схематическое изображение адсорбции макромолекул из разбавленных (а, б) и концентрированных (в, г) растворов: а – адсорбированная петлями цепь; б – адсорбированный клубок; в – взаимодействующие клубки; г – агрегат клубков

Повышение концентрации постепенно приводит к адсорбции макромолекул в виде статистических клубков. При этом начинает проявляться межмолекулярное взаимодействие между адсорбированными клубками, что обуславливает их продольное сжатие, а также изменение их формы и толщины адсорбционного слоя. *Проявление межмолекулярного взаимодействия* между

адсорбированными молекулами и его влияние на конформацию полимерных цепей и толщину слоя – это *специфическая особенность адсорбции* высокомолекулярных веществ.

Так как свойства растворов полимеров и растворов низкомолекулярных веществ сильно отличаются, то нельзя применять к полимерам изотермы адсорбции, полученные для низкомолекулярных систем. Однако для очень разбавленных растворов полимеров адсорбция может быть описана изотермой Ленгмюра

$$\theta = \frac{A_p}{A_{ps}} = \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (66)$$

где θ – степень заполнения поверхности;

A_p – адсорбированное количество полимера при концентрации c ;

A_{ps} – адсорбция при насыщении;

K – константа адсорбционного равновесия.

В значительно более широком концентрационном интервале адсорбция полимеров удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$A_s = k \cdot C^{\frac{1}{n}}, \quad (67)$$

где k и $1/n$ – константы.

В области низких концентраций это уравнение неприменимо.

Один из наиболее важных факторов, определяющих адсорбцию полимеров – это природа растворителя. В разбавленных растворах полимеров в плохих растворителях макромолекулы более свёрнуты, имеют меньшие размеры вследствие меньшего взаимодействия с растворителем, как правило, адсорбируются в большей степени, чем из хорошего растворителя. Критерием качества растворителя часто считают *параметр растворимости* δ : чем больше различие в δ между полимером и растворителем, тем хуже растворитель.

Однако не только взаимодействие полимер – растворитель играет важную роль, но и взаимодействие полимера и растворителя с поверхностью адсорбента. Так, сильное взаимодействие растворителя с поверхностью будет уменьшать адсорбцию полимера и может воспрепятствовать переходу макромолекул на адсорбент.

Кроме того, немаловажное значение в адсорбции имеют явления структурообразования в растворах полимеров, зависящие от взаимодействия типа полимер – полимер.

Увеличение температуры может приводить как к ухудшению, так и к улучшению термодинамического качества растворителя. Поэтому зависимость адсорбции от температуры может быть сложной. При рассмотрении адсорбции полимеров из концентрированных растворов нужно учитывать влияние температуры на размер агрегатов молекул, существующих в растворах и способных переходить на поверхность адсорбента.

Рассмотрение зависимости $[\eta]$ от степени покрытия поверхности показало, что по изменению $[\eta]$ в процессе адсорбции нельзя судить о предпочтительной адсорбции тех или других фракций, так как даже при равной адсорбции (по числу молекул) низко- и высокомолекулярных фракций $[\eta]$ будет изменяться из-за разного их вклада в вязкость.

Модификация поверхности наполнителей поверхностно-активными веществами снижает адсорбцию полимера при условии хемосорбции ПАВ на поверхности или не изменяет величины адсорбции полимера в случае физической адсорбции ПАВ на наполнителе. Установлено, что не только химическая природа адсорбента, но и *модификация адсорбентов* меняет величину адсорбции полимеров в широких пределах.

На рис. 32 приведены основные *типы изотерм адсорбции*.

Большинство изотерм адсорбции из разбавленных растворов представляют собой кривые, достигающие насыщения при определённых концентрациях. Такие кривые в принципе характерны для ленгмюровской мономолекулярной адсорбции. Однако рассчитанные из изотерм адсорбции толщины адсорбционного слоя значительно превышает ту толщину, которая должна была бы наблюдаться для мономолекулярной адсорбции в классическом понимании. Это объясняется специфическими особенностями адсорбции полимеров, структурой адсорбционных слоёв и конформациями адсорбированных полимерных цепей на поверхности. Следует отметить, что и в адсорбционных слоях полимеров на твёрдых поверхностях возможно образование агрегатов молекул, которые определяют структуру слоя и его свойства.

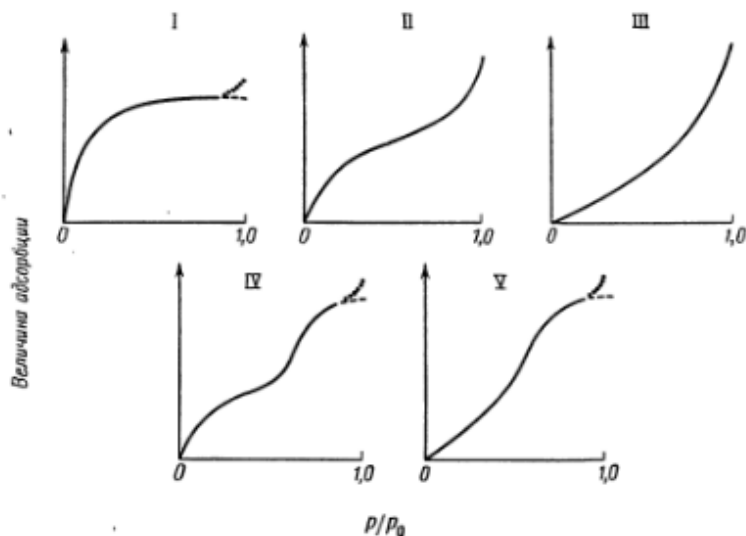


Рис. 32. Пять типов изотерм адсорбции по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера

Полимеры типа полиакриламида (ПАА) достаточно хорошо адсорбируются из водных растворов на разных поверхностях. Для ПАА известковой нейтрализации со степенью гидролиза 50% предельная адсорбция 0,2 мг/г достигается при концентрации 0,05–0,10% [13].

Седиментационный метод основан на ускорении седиментации адсорбента (например, каолина), который вносят в воду, содержащую полиакриламид. Через 20 мин, после некоторого отстаивания суспензии каолина, фотоколориметрически измеряют остаточную мутность осветлённого слоя анализируемой жидкости.

Цель работы: изучить адсорбционное взаимодействие полиакриламида с поверхностью дисперсного адсорбента.

Учебные задачи:

- 1) подготовить адсорбент;
- 2) приготовить полимерные растворы;
- 3) измерить оптическую плотность полимерных растворов до и после адсорбции;

4) рассчитать величину абсолютной адсорбции и построить изотермы адсорбции.

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр (КФК-2 или КФК-3), кювета толщиной 5 мм; колбы стеклянные конические на 20 см³ с пробками; мерные колбы на 50 и 100 см³; мешалка магнитная; водяная баня; весы технические; стаканы стеклянные на 100 см³; секундомер; тальк, мел или песок (фракция с размером частиц 0,3 ÷ 0,5 мм); полиакриламид; вода дистиллированная.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить адсорбент – песок, выделив ситовым методом фракцию с размером частиц 0,1 ÷ 0,5 мм. Для активации поверхности привести в контакт 10 г адсорбента с 100 см³ 0,5 М HCl при 25 °С. Сорбент отделить от раствора фильтрованием и отмывать дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате хлорид ионов.

2. Приготовить по 50 см³ водные растворы полиакриламида концентрации 500 мг/дм³. Методом разбавления приготовить из него растворы концентраций 250; 125; 62,5 мг/дм³.

3. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов в кювете толщиной 5 мм при длине волны $\lambda = 490 \div 540$ нм, раствор сравнения – дистиллированная вода. Построить калибровочный график «Оптическая плотность – содержание полиакриламида, мг/дм³».

4. Адсорбент в количестве 10 г загрузить в коническую колбу объёмом 250 см³ с 5 г раствора полимера известной концентрации. Если в результате образуется недостаточное количество свободной жидкости, увеличиваем количество раствора полимера на известное количество. Записать результаты всех взвешиваний.

5. Закрыть каждую пробирку пробкой и перемешивать смесь в течение 20 мин. Анализировать также и «холостые» пробы, без добавления песка для учёта влияния термической и механической деструкций. Поставить колбы на стол и отметить время.

6. Для поддержания оптимального контакта между полимерным раствором и твёрдой фазой образцы периодически перемешивать. Через 2 ч из первой колбы с помощью пипетки с надетой на неё резиновой грушей, не взбалтывая смесь, отобрать 5 см³ верхнего осветлённого слоя жидкости, перенести её в кювету измерить оптическую плотность.

7. По калибровочному графику определить массовую концентрацию ПАА после адсорбции. При этом учесть потери концентрации при термической и механической деструкции полимера.

Концентрацию ПАА (C , мг/м³) вычислить по формуле

$$C = \frac{m \cdot 50}{V}, \quad (68)$$

где m – массовая концентрация полиакриламида, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

50 – объём раствора в мерной колбе, см³;

V – объём пробы, взятый для анализа, см³.

4. Рассчитать адсорбцию полимера по уравнению

$$A = \frac{m \cdot (C_0 - C)}{m_c}, \quad (69)$$

где A – адсорбция полимера, мг/г;

m_c – вес сухого твёрдого адсорбента, г;

m – масса раствора полимера, г;

C_0 – исходная концентрация полиакриламида;

C – конечная концентрация полиакриламида.

5. Построить изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра по логарифмическим уравнениям

$$\ln A = \ln k + (1/n) \ln C; \quad (70)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\max} \cdot K_L} + \frac{C}{A_{\max}}. \quad (71)$$

С помощью Microsoft Excel обработать полученные данные и найти коэффициент корреляции линейных зависимостей. Измеренные и вычисленные данные занести в табл. 37.

Таблица 37

Экспериментальные данные по адсорбции полиакриламида
из раствора на твёрдой поверхности

C , мг/дм ³	$\ln C$	Оптическая плотность		A , мг/г	$\ln A$	C/A , г/дм ³
		D_0	D			

Сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение терминам адсорбция, адсорбент, адсорбат. Приведите примеры известных полимеров – адсорбентов и адсорбатов.
2. Назовите особенности адсорбции растворов полимеров, отличающие их от поведения низкомолекулярного адсорбата.
3. Какие изотермы адсорбции могут быть использованы для описания процессов адсорбции в растворах полимеров?
4. Какие различают основные типы изотерм адсорбции? Какой вид имеет большая часть изотерм адсорбции полимеров на твёрдой поверхности?
5. В чём сущность седиментационного метода определения содержания в воде полиакриламида?
6. Как влияют на величину адсорбции такие факторы, как повышение температуры, модификация поверхности адсорбента, молекулярный вес полимера, растворитель?
7. Запишите и прокомментируйте применение для растворов полимеров уравнений изотерм адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра.
8. Какие полимеры применяются в качестве адсорбентов?
9. Представьте схему адсорбции полимеров на твёрдой поверхности из растворов с различными концентрациями.
10. Как рассчитать долю сегментов, связанных с поверхностью?

2.14. Получение полимерных композиций на основе термореактивных связующих и армирующих наполнителей

Преобразование раствора полимера из жидкости в волокно требует процесса, называемого прядением. ... Мы крутили это, и это крутили красиво. Это [кевлар] было очень сильным и очень жёстким – в отличие от всего, что мы делали раньше. Я знала, что сделала открытие.

Стефани Кволек

Наполнение полимеров есть сочетание полимеров с твёрдыми или жидкими веществами, которые относительно равномерно распределяются в объёме образующейся композиции и имеют

чётко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой [23].

Под *усиливающим действием* наполнителя на полимер понимается такое взаимодействие между ними, которое влияет на процессы структурообразования в полимере и вызывает образование частицами наполнителя собственной коагуляционной структуры. Наполнители делятся на активные (усиливающие) и неактивные (снижающие стоимость и изменяющие цвет материала).

Наполнитель влияет на структуру и морфологию кристаллического полимера на разных уровнях его организации, приводит к изменениям в размере, типе распределения надмолекулярных структур. Наполнитель может влиять преимущественно на неупорядоченную (аморфную) часть полимера, либо на кристаллическую, а также изменять соотношение между упорядоченными и неупорядоченными областями.

Степень кристалличности (X) является мерой содержания кристаллической фазы в полимере, а $(1-X)$ – долей дефектных областей. Для наполненных полимеров дефектами могут быть фрагменты макромолекул в граничных слоях, которые вследствие конформационных или кинетических ограничений потеряли способность к кристаллизации. *Относительная глубина кристаллизации* в наполненной системе α рассчитывается по уравнению

$$\alpha = X/X_0, \quad (72)$$

где X и X_0 – степени кристалличности в присутствии и в отсутствии наполнителя.

Очевидно, α может служить мерой содержания некристаллизующихся граничных слоёв v , которые можно рассчитать по формуле

$$v = 1 - \alpha = S\rho_n \delta W / (1 - W), \quad (73)$$

где S – удельная поверхность;

ρ_n – плотность наполнителя;

δ – толщина граничного слоя;

W – массовая доля наполнителя.

Согласно общей модели структуры наполненного полимера (Липатов Ю. С., 1967 г.), между полимерной частицей и частицей

наполнителя существует переходный (межфазный) слой, свойства которого отличаются от свойств матрицы (рис. 33а). По мнению П. А. Ребиндера в коагуляционных структурах контакт между частицами дисперсной фазы осуществляется или через очень тонкие прослойки дисперсионной среды и точечные контакты, или при участии макромолекул (рис. 33б, в, г).

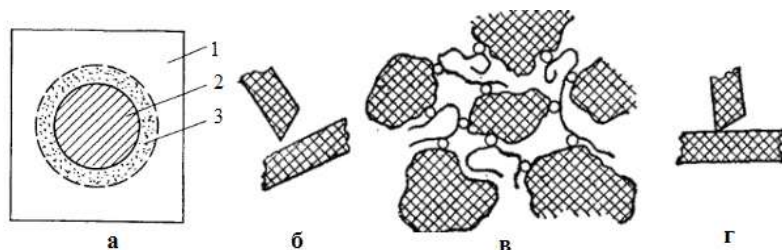


Рис. 33. Модель дисперсно-наполненного полимера (а): 1 – матрица; 2 – частица наполнителя; 3 – переходный слой; коагуляционные контакты между частицами: через низкомолекулярные сольватные слои (б); через слои с высокомолекулярными соединениями (в); точечный контакт (г)

Под *структурой армирования* понимают расположение усиливающего наполнителя в матрице связующего полимера. Типы структур армирования приведены на рис. 34.

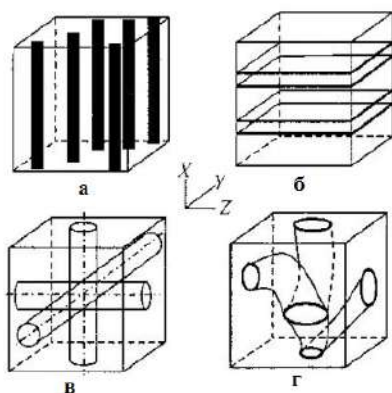


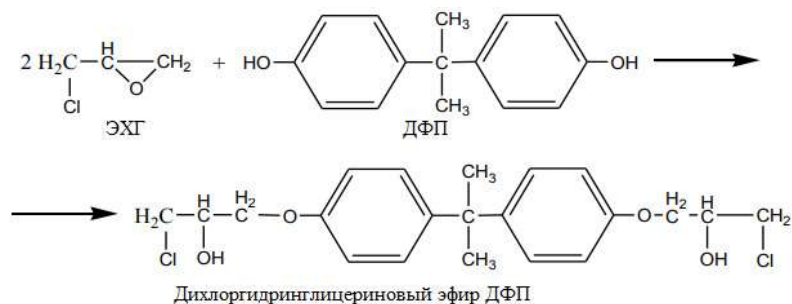
Рис. 34. Типы структур армирования: а – однонаправленное; б – армирование в двух направлениях; в, г – армирование в трёх направлениях

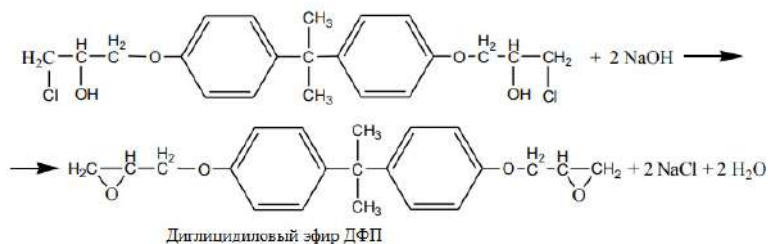
Из наполнителя, пропитанного неотверждённым связующим, тем или иным способом (намотка, выкладывание в форму и др.) получают заготовку изделия, которая затем, в результате химической реакции отверждения или при охлаждении (в случае термопластов), приобретает свойства высокопрочного армированного пластика.

По «мокрому» методу волокно пропитывают жидким олигомером или полимером непосредственно перед формованием изделия. Этот метод экономичен и обеспечивает высокую монолитность и газонепроницаемость получаемого изделия. Однако не все олигомеры и полимеры можно перевести в текучее состояние с достаточной вязкостью. Кроме того, невозможно точно контролировать количество нанесённого связующего, так как имеются значительные потери смолы.

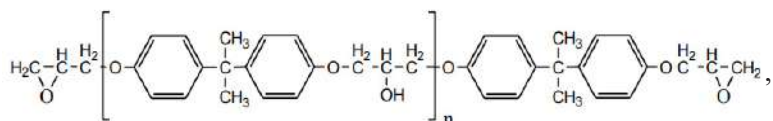
По «сухому» методу наполнитель пропитывают раствором связующего (лаком) после чего высушивают для удаления растворителя. Затем из сухого полуфабриката (препрега) формуют изделие, которое затем подвергают термообработке при температуре превышающей температуру плавления термопласта (или при температуре отверждения реактопласта).

Эпоксидную смолу синтезируют взаимодействием эпихлоргидрина (ЭХГ) с дифенилолпропаном (диан, ДФП). В присутствии щелочи эта реакция ускоряется:





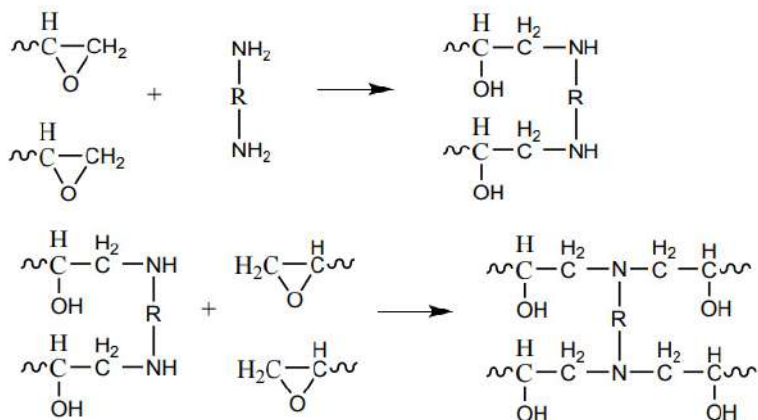
При дальнейшем взаимодействии ЭХГ и ДФП с диглицидиловым эфиром ДФП образуется линейная олигомерная эпоксициановая смола следующей общей формулы:



где степень поликонденсации $n = 2 \div 7$.

Эпоксициановые смолы (ЭС) имеют концевые эпоксирующие группы и вдоль цепи вторичные гидроксильные группы. С увеличением степени поликонденсации ЭС превращаются из вязких продуктов в полутвёрдые и хрупкие материалы. ЭС имеют цвет от жёлтого до светло-коричневого и консистенцию от вязкой жидкости до твёрдого хрупкого вещества, растворяются в кетонах (ацетон, метилэтилкетон, метилциклогексанон), простых эфирах (диоксан, этилцеллозольв), сложных эфирах (этилацетат). Низкомолекулярные смолы растворяются в спиртах и ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилолы).

ЭС способны отверждаться как при нагревании, так и на холоде. ЭС отверждаются без нагревания при введении на 100 весовых частей смолы 7 ÷ 25 весовых частей первичных алифатических полиаминов (диэтиленetriамин, полиэтиленполиамин, триэтилентетрамин, гексаметилендиамин, аминоэтилэтаноламин и др.):



Вследствие данных реакций ЭС, содержащие две и более эпоксигруппы, превращаются в неплавкие и нерастворимые продукты.

После смешения компонентов начинается загустевание композиции. Время жизни смолы при $20 \div 25^\circ\text{C}$ составляет $25 \div 60$ мин. Через $2 \div 4$ ч она становится твёрдой, отверждение заканчивается через 24 ч, но оптимальные свойства достигаются через $5 \div 7$ сут. При нагревании время отверждения значительно сокращается (табл. 38).

Таблица 38

Режимы отверждения эпоксидных смол полиэтиленполиамином

$t, ^\circ\text{C}$	Минимальное время отверждения, ч	Оптимальное время отверждения, ч
20	24	70–160
40	8–10	20–25
60	2–3	4–5
80	1–1,5	3–4
100	0,5	1–2

Отверждение ЭС сопровождается небольшой усадкой, которая при 100 и 200°C составляет 0,5 и 2,3% соответственно. Отверждённые ЭС имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого ЭС менее хрупки, чем, например, отверждённые

ные фенолформальдегидные смолы, и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе.

Термореактивное полимерное связующее представляет собой двух- или многокомпонентную систему, состоящую из синтетической смолы (полимерной или олигомерной составляющей) и отвердителей или инициаторов, катализаторов, ускорителей отверждения. Часто полимерные связующие содержат также пассивные или активные растворители (разбавители), пигменты и красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие компоненты, вводимые с целью придания связующим и полимерным композиционным материалам необходимых технологических и эксплуатационных свойств.

Необходимый объём ($V_{\text{КМ}}$, м³) пластины композиционного материала (КМ) определяют по уравнению

$$V_{\text{КМ}} = l \cdot b \cdot h, \quad (74)$$

где l , b , h – длина, ширина, толщина пластины КМ.

Толщину композита выбирают, как правило, от 2 до 8 мм.

Зная объём материала, определяют его массу $m_{\text{КМ}}$, кг по уравнению

$$m_{\text{КМ}} = \rho_{\text{КМ}} \cdot V_{\text{КМ}}, \quad (75)$$

где $\rho_{\text{КМ}}$ – плотность КМ, кг/м³.

Плотность материала ($\rho_{\text{КМ}}$) определяют осреднением, зная соотношение компонентов, по уравнению

$$\rho_{\text{КМ}} = \rho_a \cdot P_a + \rho_c \cdot P_c, \quad (76)$$

где ρ_a – плотность арматуры, кг/м³;

ρ_c – плотность связующего, кг/м³ (определяется по правилу смеси);

P_a , P_c – объёмное содержание арматуры и связующего в КМ соответственно, доли единицы.

Степень наполнения для технологического процесса задаётся в массовых долях, а для расчётов – в объёмных долях. Связь между массовым C и объёмным P содержанием компонентов выражается соотношениями

$$C_a = \frac{P_a \cdot \rho_a}{P_a \cdot \rho_a + P_c \cdot \rho_c}; \quad (77)$$

$$C_c = 1 - C_a ; \quad (78)$$

$$P_a = \frac{C_a \cdot c_c}{C_a \cdot c_c + C_c \cdot c_a} . \quad (79)$$

Предполагают, что пористость отсутствует, т. е. равна нулю.

Массу компонентов (г) для изготовления пластины КМ определяют из их массовых соотношений

$$m_a = m_{\text{КМ}} \cdot C_a ; \quad (80)$$

$$m_c = m_{\text{КМ}} \cdot C_c , \quad (81)$$

где m_a , m_c – масса наполнителя и связующего соответственно, кг;

C_a , C_c – массовое содержание наполнителя и связующего соответственно, в долях единицы.

Число слоёв тканого наполнителя N_a для изготовления КМ вычисляют по уравнению (82) и округляют до целого (ближайшего большего):

$$N_a = \frac{m_a}{m_c} , \quad (82)$$

где m_a – масса арматуры, г;

$m_a = \gamma_a \cdot l \cdot b$ – масса одного слоя арматуры, г, определяется расчётным путём или же взвешиванием;

γ_a – поверхностная плотность слоя армирующего материала, г/м².

Пересчитывают массу связующего для поддержания заданной степени наполнения. После расчёта учитывают технологические отходы, например, остатки связующего на инструменте, для чего количество связующего увеличивают примерно на 20 %.

Эпоксидиановые смолы применяются в промышленности в чистом виде, а также в качестве компонентов композиционных материалов – заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков (в том числе стеклопластика, углепластика, слоистых пластиков), защитных покрытий.

Цель работы: получить композиционный полимерный материал на основе эпоксидиановой смолы и целлюлозы.

Учебные задачи:

- 1) рассчитать примерные массы связующего (смолы) и наполнителя (целлюлозы);
- 2) приготовить пластину полимерного композиционного материала;
- 3) взвесить и измерить полученный композит.

Приборы и реактивы: весы; химический стакан; стеклянная палочка; кисть; пресс; сушильный шкаф; фильтровальная бумага; алюминиевая фольга; эпоксидная смола ЭД-20; полиэтиленполиамин (или другой отвердитель); ацетон.

Порядок выполнения работы

1. В химический стакан поместить 5 г смолы ЭД-20 и прилить 2 см³ ацетона. Смесь перемешать стеклянной палочкой до однородного состояния. Добавить в смесь 1 г полиэтиленполиамин и снова перемешать.

2. Приготовить 15 ÷ 20 листочков фильтровальной бумаги размером 5 × 5 см. На одну пластину прессы положить листок фильтровальной бумаги большего размера, а на него первый листок. Кисточкой нанести на него раствор связующего по всей площади, выдержать 30 с для удаления растворителя.

3. Накрыть следующим листком и снова нанести полимерный раствор. Так проделать со всеми листками. Последний листок смазать небольшим количеством состава и накрыть листком фольги большей площади. Приготовленный полуфабрикат накрыть верхней пластиной прессы и сжать при помощи болтов.

4. Пресс поместить в сушильный шкаф на 40 мин при температуре 110 °С. После окончания отверждения вынуть пресс и охладить в закрытом состоянии. После чего извлечь полученный композит.

5. Опишите полученный продукт. Какие свойства приобрёл материал? Напишите схему процесс отверждения эпоксидиановой смолы в присутствии полиэтиленполиамин. Взвесьте полученный композит и измерьте длину, ширину и толщину образца.

Сделайте вывод.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой наполнение полимеров? Для чего вводят наполнители в состав полимерной композиции?
2. Приведите примеры наполнителей. На какие классы их разделяют?
3. Что такое структура армирования и какие её типы различают?
4. Какими способами пропитывают армирующий наполнитель полимерным связующим?
5. Как синтезируют эпоксидную смолу? Какие у неё внешний вид, консистенция, растворимость и главная способность?
6. Перечислите и охарактеризуйте важнейшие типы эпоксидных диановых смол.
7. Представьте общепризнанную модель структуры наполненного полимера.
8. Что представляет собой термореактивное полимерное связующее?
9. Как производят расчёт массы компонентов в композиционном материале?
10. Проанализируйте области применения неотверждённых и отверждённых эпоксидных смол? Какие факторы ограничивают их использование?

2.15. Изучение дисперсности и устойчивости пены, полученной из растворов поливинилового спирта

Химию никоим образом научиться невозможно, не видав самой практики и не принимаясь за химические операции.

М. В. Ломоносов

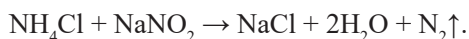
Пена – хорошо известная дисперсная система газ – жидкость [19], свойства которой определяются сильно развитой межфазной поверхностью. Время жизни пены зависит от многих факторов: от вида ПАВ, его концентрации, кратности и температуры, дисперсности, наличия стабилизаторов.

Как известно [24], пены из водных растворов поливинилового спирта получают двумя разными способами: *диспергационным*

(механическим), т. е. путём пропускания газа через пористую среду в водный раствор поливинилового спирта и *конденсационным* (химическим), т. е. при проведении газогенерирующей реакции непосредственно в полимерном растворе.

Простым способом получения пены является диспергирование газа с помощью пористых перегородок (фильтров), закреплённых в нижней части пенных аппаратов [19]. Для получения пены из растворов ПВС диспергационным способом использовали цилиндрический сосуд, дном которого являлся фильтр Шотта с пористостью $16 \div 40$ мкм. В сосуд заливали определённый объём растворов и через фильтр под постоянным давлением 10 кПа барботировали азот при температуре 20 °С. Поднимающийся столб пены через штуцер в верхней части сосуда направляли в мерный цилиндр для дальнейшего определения устойчивости пены [24].

Конденсационным способом пену получали непосредственно в растворах ПВС в результате проведения газогенерирующей реакции:



Поскольку реагенты (NH_4Cl и NaNO_2) участвуют в этой реакции в эквимольных соотношениях, то в разных колбах с исходным раствором ПВС известной концентрации готовили растворы окислителя и восстановителя одинаковой молярной концентрации. Затем эти растворы загружали в две параллельные поршневые пары (градуированные шприцы) и равномерно вытесняли их при помощи общего рычага установки через «трёхходовик» в цилиндрический канал, где происходило смешение реагентов и протекала газогенерирующая реакция. Образующуюся пену направляли в мерный цилиндр для определения её устойчивости [24].

Установлено время оседания половины столба пены и радиус пузырьков, увеличивающихся с ростом концентрации ПВС (рис. 35).

Микрофотографирование является одним из трудоёмких, но широко распространённых способов прямого определения *дисперсности* пены. Пены, в которых размеры пузырьков быстро изменяются, предварительно замораживают жидким азотом [19].

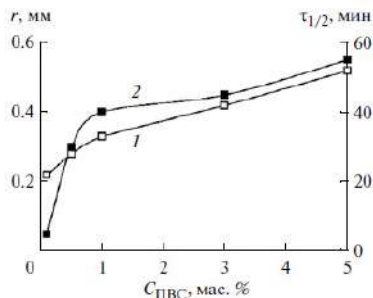


Рис. 35. Зависимости среднего радиуса пузырьков (1) и устойчивости (2) пены ($\beta=2$), полученной диспергационным способом, от концентрации ПВС

Кратность пены β определяется как отношение максимального объема пены $V_{\text{п}}$ к объёму исходного раствора $V_{\text{ж}}$, пошедшего на её образование:

$$\beta = V_{\text{п}} / V_{\text{ж}}. \quad (83)$$

Различают пены низкократные ($\beta < 20$), среднекратные ($\beta = 20 \div 200$) и высокократные ($\beta > 200$).

Под устойчивостью пены понимают её способность сохранять неизменными во времени основные параметры: дисперсность пузырьков, содержание жидкости (кратность) и объём пены в целом. *Устойчивость* вспененных полимерных систем оценивается временем разрушения половины столба пены ($\tau_{1/2}$). Для этого пеной заполняют мерный цилиндр и определяют время $\tau_{1/2}$, за которое высота столба пены уменьшалась в 2 раза.

Пенообразующая способность раствора выражается объёмом пены (или высотой пенного столба), который можно получить при данных условиях (способ пенообразования, температура, концентрация поверхностно-активного вещества, pH и т. п.) из определённого объёма пенообразующего раствора.

На рис. 36 приведена схема строения пузырьков пены, разделённых плёнками жидкости, на которой видно, что полярные группы молекул пенообразователя, направленные в воду, являются своеобразным каркасом образованного на поверхности воды адсорбционного слоя. Адсорбционный слой, включающий правильно ориентированные, связанные между собой и со структуро-

образующими веществами молекулы воды, оказывает значительное сопротивление разрушению пузырьков.

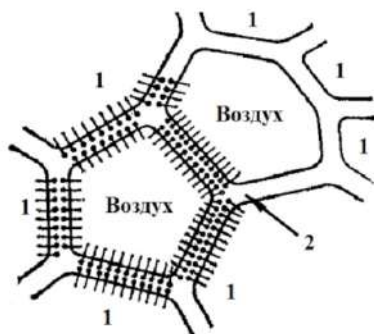


Рис. 36. Схема строения пузырьков ячеистой пены: 1 – воздух; 2 – прослойки водного раствора ПАВ

Некоторые меры по регулированию свойств низкократной пены:

1) использовать способы пенообразования, позволяющие получать максимально однородную по кратности пену, например, смешение потоков газа и раствора в трубе или на сетках, взбивание жидкости каким-либо механическим устройством;

2) получать пену с максимально высокой степенью дисперсности и минимальной полидисперсностью путём понижения поверхностного натяжения и гомогенизацией пены;

3) получать пену в виде очень тонких слоёв с минимальным равновесным давлением в каналах;

4) использовать композиции ПАВ и добавок, максимально увеличивающих степень «заторможенности» адсорбционных слоёв, поверхностную и объёмную вязкость [19].

Разрушение пены происходит в три этапа. На первой стадии из пены выделяется жидкость, но общая высота остаётся постоянной, так как сокращение одного столбца компенсируется приростом другого. Окончание первого этапа соответствует началу разрушения пены.

На втором этапе пузырьки пены начинают схлопываться, при этом процесс выделения жидкости продолжается. В это время об-

щая высота начинает уменьшаться. Окончание этой фазы – точка окончания выделения жидкости.

На третьем этапе жидкость уже не выделяется, а высота пены снижается за счёт разрыва тонких плёнок. Общая высота на данном этапе снижается медленнее, чем на второй стадии [15].

Для борьбы с пенообразованием (в случаях, когда этот процесс нежелателен) применяют метод адсорбционного замещения: введение в дисперсную среду пеногасителей – ПАВ, вытесняющих молекулы стабилизаторов с межфазной границы и не способствующих возникновению устойчивой плёнки [12].

Пенопласты – газонаполненные полимеры с ячеистой структурой. Это ценная группа материалов широкого промышленного значения, сочетающих качества обычных полимеров с очень малой плотностью и отличной тепло- и звукоизолирующей способностью. Коллоидно-химические особенности процессов образования, стабилизации и отверждения пены хорошо изучены по отношению к пенопластам на основе карбамидо-формальдегидных (карбамидных) смол [19].

Цель работы: получить пену в полимерной системе и определить её основные характеристики.

Учебные задачи:

- 1) приготовить полимерные растворы и получить пену;
- 2) визуально наблюдать за устойчивостью пены;
- 3) рассчитать кратность пены;
- 4) изучить влияние желатина на пенообразующую способность поливинилового спирта.

Приборы и реактивы: поливиниловый спирт; желатин; дистиллированная вода; секундомер; линейка; 5 мерных цилиндров на 50 см³ с притёртыми пробками; мерная колба на 50 см³; 5 конических колб на 50 см³; мерная пипетка на 25 см³.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 50 см³ водного раствора ПАВ из расчёта 4,0 г вещества на 1 л раствора.
2. Методом двойного разбавления приготовить ещё 4 раствора ПАВ с концентрациями (г/л): 2,00; 1,00; 0,50; 0,25.

3. Отобрать по 10 см³ каждого раствора и перенести в 5 одинаковых мерных цилиндров с притёртыми пробками. Измерить высоту раствора $h_{ж}$.

4. Интенсивно встряхивать каждый цилиндр в течение 30 с (не менее 30–40 раз), после чего убрать пробки.

5. Измерьте линейкой высоту пены $h_{п}$ и высоту жидкости $h_{ж}^n$, находящейся в равновесии с пеной, сразу после встряхивания ($t = 0$), а затем через 2; 5; 10 мин, в зависимости от устойчивости пены, до тех пор, пока не разрушится половина исходного объёма (высоты) пены ($t_{1/2}$). Измерения делать сразу во всех цилиндрах.

6. Отметьте размер пузырьков пены. Рассчитать кратность пены β по формуле

$$\beta = \frac{h_n}{h_{жс} - h_{жс}^n}. \quad (84)$$

Полученные данные внести в табл. 39.

Таблица 39

Опытные и расчётные данные исследования пен

$C_{ПВБ}$ г/л	$t, \text{ мин}$	Водный раствор ПВС			Водный раствор ПВС+желатин		
		$h_n, \text{ мм}$	$h_{жс}^n, \text{ мм}$	β	$h_n, \text{ мм}$	$h_{жс}^n, \text{ мм}$	β
4	0						
	2						
	5						
	10						
	15						
	...						
2	-//-						
1	-//-						
0,5	-//-						
0,25	-//-						

Сделайте выводы.

Контрольные вопросы

1. Какая дисперсная система представляет собой пену. Из каких веществ можно её получить?

2. Перечислите методы получения пен и рассмотрите их на примерах.
3. Какими параметрами можно охарактеризовать пену?
4. Каким образом происходит разрушение пены?
5. Нарисуйте схему строения ячеистой пены. От каких факторов зависит радиус пузырьков?
6. Что представляет собой пенообразующая способность и как можно её регулировать?
7. Расскажите об известных пенопластах. Рассмотрите способ получения и характеристики материала на конкретном примере.
8. Какие этапы можно выделить при разрушении пен?
9. Приведите примеры процессов, когда пенообразование нежелательно. Какие существуют методы для борьбы с пенообразованием?
10. Что такое пеногасители? Какие соединения могут применяться в данном качестве?

2.16. Исследование влияния рН среды на студнеобразование

Приобретение знаний об этом предмете (макромолекуле) должно рассматриваться как необходимое для понимания взаимосвязей между химическим строением и теми свойствами, которые делают полимеры активными в отношении живых организмов и необходимыми людям.

Пол Джон Флори

Студни – это системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны между собой в сетчатый каркас, а дисперсная среда заключена в промежутках между ними. Это структурированные системы со свойствами эластичных твёрдых тел.

Студни можно получить методом набухания сухих ВМС в жидкостях и методом застудневания растворов полимеров или зольей. Все полимерные студни, как полагает С. П. Папков, можно разделить на *два основных типа*:

1) студни, представляющие собой набухшие сшитые полимеры с молекулярной пространственной сеткой, т. е. однофазные студии;

2) студни, у которых пространственный остов является высококонцентрированной фазой, возникающей при распаде однофазного исходного раствора на две сосуществующие фазы.

Это разделение позволяет рассматривать системы первого типа как собственно *студни*, т. е. гомогенные аморфные структурированные, но однофазные системы, а системы второго типа – как дисперсные системы – двухфазные *гели*, обладающие коагуляционной структурой [14].

Застудневание полимерного раствора можно охарактеризовать как процесс непрерывного увеличения вязкости, сопровождающийся постепенным нарастанием эластических свойств. Застудневание приводит к затвердеванию системы и переходу в однородную нетекучую эластичную массу – студень или гель – в результате образования структурной сетки полимера, пронизывающей весь объём системы и удерживающей растворитель.

Процесс застудневания зависит от природы растворённых веществ, формы их частиц, концентрации, температуры, времени и примесей других веществ, особенно электролитов. Способность застудневать характерна для растворов, состоящих из палочковидных и лентообразных по форме частиц. При наличии таких форм возникают крупноячеистые структуры и могут поглощаться большие количества жидкости. С повышением концентрации способность к застудневанию увеличивается, так как при этом уменьшается расстояние между частицами. Для каждого раствора при данной температуре существует некоторая предельная концентрация, ниже которой он не застудневает. Так, для желатина при комнатной температуре предельной концентрацией является 0,5 %, для агар-агара – 0,2 %.

Основная причина застудневания в полимерных системах – это усиление взаимодействия между макромолекулами, находящимися в растворе, или их агрегатами вследствие частичного понижения растворимости полимера в растворителе [22].

Самопроизвольное застудневание раствора – это спонтанный кинетический процесс, развивающийся во времени до наступ-

пления равновесия, сопровождающегося фазовым разделением на равновесный студень (гель) постоянного состава и раствор полимера, находящийся в термодинамическом равновесии со студнем.

Студень полимера равновесного состава можно получить и при набухании полимера в соответствующем растворителе в случае его ограниченной растворимости. Модель такого полимера показана на рис. 37 [33].

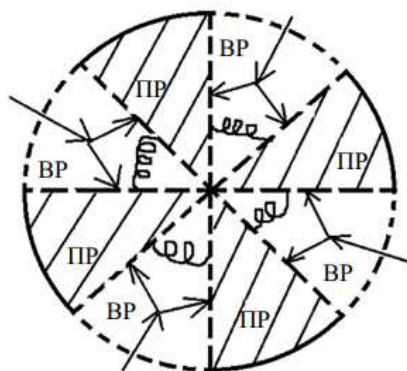


Рис. 37. Гетерофазная модель строения набухшего полимера:
ВР – внешний раствор; ПР – полимерный раствор

В литературе термины «студень» и «гель» иногда используются как синонимы. *Гель* – дисперсная система, состоящая из двух компонентов – полимера и растворителя, равномерно распределённых в объёме и проявляющих механические свойства твёрдых тел.

Студни – поликомпонентные системы, состоящие из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющие способность к высокой обратимой деформации при отсутствии текучести.

Действие нейтральных низкомолекулярных электролитов на застудневание растворов белков прямо противоположно действию этих электролитов на набухание. Ионы, увеличивающие набухание, замедляют застудневание или делают его вообще невозможным и наоборот. Если в студень, содержащий какое-нибудь низкомолекулярное вещество, диффундирует другое вещество,

способное с предыдущим образовывать нерастворимое соединение – наблюдается образование «ритмических осадков». Реакция осаждения тогда происходит только в определённых зонах системы, чередующихся с зонами, в которых осадок не образуется. При этом получают слои, если диффузия идёт вглубь студня, или кольца, если диффузия начинается в центре поверхности студня и продолжается параллельно последней (рис. 38).

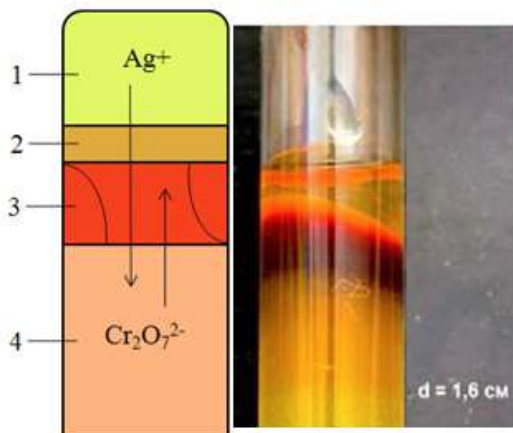


Рис. 38. Образование колец в геле желатина: 1 – растворимая соль нитрата серебра; 2 – пересыщенный раствор мало растворимого хромата серебра; 3 – осадок; 4 – соль дихромата калия с гелем. Стрелками указаны направления диффузии

Структуры студней, процессы студнеобразования связаны с существованием в концентрированных растворах и студнях достаточно устойчивых вторичных образований типа агрегатов или пачек молекул. Все молекулы в пачках определённым образом упорядочены друг относительно друга и имеют близкие конформации.

Процессы застудневания, считает И. Н. Влодавец, могут приводить к образованию гомогенных высокоэластичных студней и являться фактически процессами разделения на две фазы, приводящими к образованию высокомолекулярных коллоидных конденсационных структур. Эти структуры представляют собой особый класс коллоидных дисперсионных систем. Косвенным показателем образования новой структуры считается появление мутности.

При старении студни претерпевают ряд дальнейших превращений, в результате которых происходит разделение их на две фазы: дисперсионную фазу и дисперсионную среду. Это явление было названо *синерезисом*. Под синерезисом понимают самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением наружу дисперсионной среды, содержащейся в петлях геля (рис. 39).

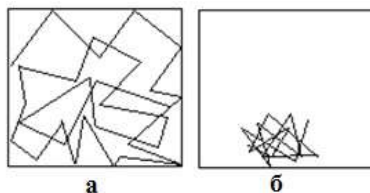


Рис. 39. Полимерная система до синерезиса (а) и после синерезиса (б)

Синерезису способствует ряд факторов: повышение концентрации электролитов, повышение температуры, введение в систему десольватирующих агентов, гибкость и подвижность элементов коагуляционной структуры. Предел, к которому стремится объём студня при синерезисе, зависит от концентрации студня. Но значительное повышение температуры может замедлить синерезис и приводит к переходу студня в раствор. Сильное влияние на механические свойства студня оказывает его старение и температура, при которой эти свойства определяются.

Желатин имеет высокую гелеобразующую способность и следующую структурную формулу:

В желатине возможно образование электростатических, водородных и других связей. Внедрение воды в межмолекулярное пространство желатина и адсорбция её на полярных группах белка, расположенных на участках со специфической спиральной структурой, приводит к образованию гидратной оболочки вокруг них, являющейся важным условием образования устойчивого геля.

Цель работы: изучение влияния рН среды на студнеобразование в водном растворе желатина.

Учебные задачи:

- 1) приготовить растворы желатина;

- 2) наблюдать студнеобразование;
- 3) измерить рН полимерных растворов;
- 4) определить изоэлектрическую точку желатина.

Приборы и реактивы: желатин; рН-метр; термостат для поддержки постоянной температуры с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$; 10 конических колб на 50 см³; пипетки на 1; 5 и 10 см³; 0,01 М раствор КОН; 0,5 М раствор HCl; 10 пробирок; карандаш по стеклу; дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 150 мл 3,0 % раствора желатина. В случае необходимости растворы фильтровать.
2. В тщательно вымытые десять пронумерованных конических колб объёмом 50 см³ внести по 10 см³ раствора желатина.
3. Добавить в колбы 0,01 М раствор КОН или 0,5 М раствор HCl в соответствии с табл. 40.

Таблица 40

Экспериментальные данные

<i>№ колбы</i>	<i>V (0,5 М HCl), см³</i>	<i>V (0,01 М КОН), см³</i>	<i>V (дистил. H₂O), см³</i>	<i>pH</i>	<i>Время начала застудневания</i>	<i>Время окончания застудневания</i>	<i>Время застудневания, мин</i>
1	10	-	-				
2	4	-	6				
3	1	-	9				
4	0,5	-	9,5				
5	-	-	10				
6	-	1	9				
7	-	3	7				
8	-	6	4				
9	-	10	-				

4. Тщательно перемешать содержимое колб и отлить по 6 см³ в соответствующие пронумерованные пробирки.

5. Поместить на 10 мин пробирки в водяную баню с температурой $40 \div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. Извлечь из водяной бани пробирки и поместить их в термостат с температурой $10 \div 15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отметить время погружения пробирок в термостат.

7. Периодически извлекая пробирки из термостата, наблюдать за образованием студня. За окончание процесса застудневания принимать время, начиная с которого раствор желатина не выливается при переворачивании пробирки. Записывать данные опыта в табл. 40 и вычислять время застудневания.

8. Измерить pH у всех приготовленных растворов, используя оставшиеся в колбах растворы.

9. Результаты измерений занести в табл. 40.

10. По данным табл. 40 построить график зависимости времени застудневания от pH среды, отметить на нём изоэлектрическую точку желатина. Объяснить вид полученной кривой и сделать вывод о влиянии pH среды на процесс студнеобразования.

Контрольные вопросы

1. Что такое студни?

2. Как протекает процесс студнеобразования? Какие факторы и как влияют на процесс студнеобразования?

3. Назовите свойства, которыми обладают студни.

4. Что представляет собой желатин и какова его структурная формула?

5. Объясните, какими методами можно получить студни.

6. В чём суть процесса синерезиса и какие факторы ему способствуют? Каким образом можно обратить вспять синерезис студней, образованных полимерами?

7. Какой момент времени принимают за окончание процесса застудневания?

8. Начертите графическую зависимость времени застудневания от pH среды. Отметьте на ней изоэлектрическую точку.

9. Что представляют собой белки? Какими силами управляется поведение белковой молекулы?

10. Приведите примеры студней и их использования в различных областях промышленности.

Заключение

Мы живём в век бурного развития новых технологий, создания новых поколений функциональных и конструкционных полимерных материалов. Это обуславливает острую необходимость знаний в области синтеза, анализа и модификации полимеров с учётом современного уровня развития науки и техники.

Реформы, проводимые в сфере образования, требуют своевременной перестройки и отношения к получению знаний, в связи с чем необходимо развивать прежде всего мышление, умение работать с учебной и научной литературой, а также критически оценивать чужие и свои достижения в научно-исследовательской деятельности.

Автор надеется, что учебное пособие внесёт вклад в повышение качества подготовки студентов вузов, обучающихся по направлениям 04.03.01 *Химия* и 04.04.01 *Химия* (магистерская программа «Коллоидная химия») и будет полезен аспирантам, преподавателям и всем тем, у кого возникнет желание и необходимость более глубокого изучения науки о полимерах.

Библиографический список

1. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
2. Андреев, И. А. Технология развития химического мышления в рамках курса «Высокомолекулярные соединения» / И. А. Андреев // Вестник Удмуртского университета. Химия. – 2005. – № 8. – С. 141–158.
3. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. М. Матвеев. – Москва: Химия, 1983. – 248 с.
4. Батько, Б. М. Соискателю ученой степени. Практические рекомендации (от диссертации до аттестационного дела) / Б. М. Батько. – Москва: СИП РИА, 2002. – 288 с.
5. Борисенко, А. А. Молекулярное прогнозирование гидратационной способности пищевых биополимеров / А. А. Борисенко // Вестник АПК Ставрополя. – 2016. – № 3. – С. 10–14.
6. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн. – Москва: Химия, 1976. – 256 с.
7. Вшивков, С. А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров / С. А. Вшивков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1991. – 100 с.
8. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – Москва: Химия, 1996. – 432 с.
9. Герасин, В. А. Структура формирующихся на Na^+ -монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами / В. А. Герасин, Ф. Н. Бахов, Н. Д. Мерекалова // ВМС. Серия «А». – 2005. – Т. 47, № 9. – С. 1635–1651.
10. Дабижа, О. Н. Сорбционные свойства плёнок желатин-поливиниловый спирт / О. Н. Дабижа, Л. М. Басова // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: материалы XVIII Междунар. науч.-практ. конф. /отв. ред. А. В. Шапиева. – Чита: ЗабГУ, 2019. – Ч. 2. – С. 241–246.

11. Зильберман, Е. Н. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений / Е. Н. Зильберман, Р. А. Наволокина. – Москва: Высш. шк., 1984. – 224 с.
12. Зонтаг, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге; пер. с нем. и ред. О. Г. Усыярова. – Ленинград: Химия, 1973. – 152 с.
13. Ибрагимов, Г. З. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти / Г. З. Ибрагимов, Н. И. Хисамутдинов. – Москва: Недра, 1983. – 312 с.
14. Измайлова, В. Н. Структурообразование в белковых системах / В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер. – Москва: Наука, 1974. – 268 с.
15. Исследование пенообразования. – Текст: электронный // Тирит. Лабораторное и промышленное оборудование: офиц. сайт. – URL: http://tirit.org/tenz_kruss/theory_foam.php (дата обращения: 27.07.2020).
16. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов / В. В. Киреев. – Москва: Высш. шк., 1992. – 512 с.
17. Книги по химии. Химия высокомолекулярных соединений (ВМС). – Текст электронный // Химия и Химики: [сайт]. – URL: <http://www.chemistry-chemists.com/Uchebni-ki/Chemistry-books-VMS.html> (дата обращения 27.07.2020).
18. Кориков, А. М. Диссертация и ученая степень: метод. пособие для соискателей / А. М. Кориков, А. А. Мицель. – Томск: Томск. гос. ун-т систем управления и радиоэлектрон., 2007. – 165 с.
19. Кругляков, П. М. Пены и пенные пленки: монография / П. М. Кругляков, Д. Р. Ексерова. – Москва: Химия, 1990. – 432 с.
20. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – Москва: Знание, 1984. – 64 с.
21. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учебник для вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – Москва: Высш. шк., 1988. – 311 с.
22. Липатов, Ю. С. Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.
23. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – Москва: Химия, 1991. – 260 с.
24. Манжай, В. Н. Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта, и свойства сформированных

пенокриогелей / В. Н. Манжай, М. С. Фуфаева // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 4. – С. 495–499.

25. Межиковский, С. М. Градация в гомологических рядах: мономеры-олигомеры-полимеры / С. М. Межиковский // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 1. – С. 212–218.

26. Мирошников, Ю. П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров / Ю. П. Мирошников // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6, № 5. – С. 53–64.

27. Нестеров, А. Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 300 с.

28. Ожегов, С. И. Толковый словарь русского языка / С. И. Ожегов, Н. Ю. Шведова. – Москва: ИТИ Технологии, 2006. – 944 с.

29. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова. – Москва: Химия, 1987. – 224 с.

30. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Ф. Куренкова. – Москва: Химия, 1990. – 304 с.

31. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – Москва: Академия, 2003. – 368 с.

32. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – Москва: Научный мир, 2007. – 544 с.

33. Токмачёв, М. Г. Моделирование кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров / М. Г. Токмачёв, Н. Б. Ферапонтов, Х. Т. Тротов // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2018. – № 5. – С. 1850303–1–1850303–8.

34. Учебные материалы по химии высокомолекулярных соединений. – Текст электронный // Химический факультет МГУ: [сайт]. – URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/vms.html> (дата обращения: 27.07.2020).

35. Шевченко, А. А. Физикохимия и механика композиционных материалов: учеб. пособие для студ. вузов / А. А. Шевченко. – Санкт-Петербург: Профессия, 2010. – 224 с.

36. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения: учебник для хим. фак. ун-тов / А. М. Шур. – Москва: Высш. шк., 1981. – 656 с.

Учебное издание

Дабига Ольга Николаевна

**Синтез, свойства и коллоидно-химические
особенности полимеров**

Редактор Т. Р. Шевчук

Вёрстка С. Я. Непомнящих

Подписано в печать 30.12.2020.

Формат 60·84 ¹/₁₆.

Бумага ксерографическая. Гарнитура Times New Roman.

Уч.-изд. л. 6,9. Усл. печ. л. 10,2.

Тираж 100 экз. (1-й з-д 1–28 экз.). Заказ № 20215.

ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет»
672039, Чита, ул. Александро-Заводская, 30