

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«Харківський політехнічний інститут»

**В. Л. Авраменко, Л. П. Підгорна, Г. М. Черкашина, О.М. Рассоха**

**ПРАКТИКУМ  
З КУРСУ «ХІМІЯ І ФІЗИКА ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК»**

для студентів денного і заочного навчання

за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія  
спеціалізацій: Технологія полімерів для медичної, фармацевтичної, харчової  
галузей та побуту; технологія одержання функціональних виробів і матеріалів з  
полімерів та еластомерів

Затверджено  
редакційно-видавничою  
радою університету,  
протокол № від .2021 р

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2021



## ЗМІСТ

Вступ.....	
<b>1 ОСНОВНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРІВ.....</b>	
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....</i>	
1.1 Загальні положення.....	
1.2 Реакції полімеризації.....	
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....</i>	
Лабораторна робота 1.1.....	
Радикальна полімеризація.....	
Лабораторна робота 1.2.....	
Радикальна кополімеризація.....	
1.3. Поліконденсація.....	
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....</i>	
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....</i>	
Лабораторна робота 1.3.1.....	
Кінетика зворотної поліконденсації.....	
Лабораторна робота 1.3.2.....	
Кінетика незворотної поліконденсації.....	
<b>2 ВЗАЄМОДІЯ ПОЛІМЕРІВ З РІДИНАМИ. ІСТИННІ РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ І КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ.....</b>	
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....</i>	
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....</i>	
Лабораторна робота 2.1.....	
Вивчення процесу набрякання полімерів.....	
Лабораторна робота 2.2.....	
Визначення коефіцієнтів дифузії, сорбції, проникності рідини в полімерні композиційні матеріали.....	
Лабораторна робота 2.3.....	
Фізико-хімічні властивості розчинів полімерів.....	
Лабораторна робота 2.3.1.....	
Визначення розчинюючої здібності розчинників.....	
Лабораторна робота 2.3.2.....	
Визначення коефіцієнту набрякання макромолекули.....	
Лабораторна робота 2.3.3.....	
Визначення молекулярної маси полімеру до і після опромінення ультрафіолетовим світлом.....	
Лабораторна робота 2.3.4.....	
Оцінка полідисперсності макромолекул полімеру віскозиметричним методом.....	
Лабораторна робота 2.4.....	
Визначення числа в'язкості розбавлених розчинів поліамідів.....	
Лабораторна робота 2.5.....	
Визначення числа в'язкості розбавлених розчинів і значення	

константи Фікентчера полімерів та кополімерів вінілхлориду .....	
<b>3</b>	<b>МОЛЕКУЛЯРНА МАСА І ПОЕРІВ...</b>
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i> .....	
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i> .....	
Лабораторна робота 3.1.....	
Молекулярна маса і полідисперсність полімерів.....	
Лабораторна робота 3.1.1.....	
Визначення молекулярної маси полімерів хімічними методами.....	
Лабораторна робота 3.1.1.1.....	
Визначення кислотного числа.....	
Лабораторна робота 3.1.1.2.....	
Визначення вмісту гідроксильних груп і гідроксильного числа.....	
Лабораторна робота 3.1.1.3.....	
Визначення числа омилення і етерного числа.....	
Лабораторна робота 3.1.1.4.....	
Визначення амінного числа (АЧ).....	
Лабораторна робота 3.2.....	
Визначення молекулярної маси полімеру віскозиметричним методом..	
<b>4</b>	<b>ТЕРМОМЕХАНІЧНІ КРИВІ ПОЛІМЕРІВ.....</b>
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i> .....	
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i> .....	
Лабораторна робота 4.1.....	
Термомеханічні криві полімерів.....	
Список джерел інформації.....	

# **ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**

**З КУРСУ «ХІМІЯ І ФІЗИКА ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК»**

**ДЛЯ СТУДЕНТІВ ДЕННОГО І ЗАОЧНОГО НАВЧАННЯ**

**ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ 161 – ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ**

**СПЕЦІАЛІЗАЦІЙ:**

- ТЕХНОЛОГІЯ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ МЕДИЧНОЇ,  
ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ, ХАРЧОВОЇ ГАЛУЗЕЙ ТА ПОБУТУ,**
- ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ ТА  
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

**ХАРКІВ 2021**

## ВСТУП

Лабораторний практикум з «Хімії і фізики полімерів» є колективною працею групи викладачів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», його структурного підрозділу «Навчально науковий інститут Хімічної технології та інженерії», до складу якого входить кафедра Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів.

Вивчення дисципліни «Хімія і фізика високомолекулярних сполук» базується на хорошому рівні знання предметів загальнохімічного циклу: загальної і неорганічної хімії, аналітичної хімії, органічної та фізичної хімії, хімії поверхневих явищ і дисперсних систем та ін., а також загальнонаукових дисциплін – математики, фізики і інформатики, та ряду дисциплін загальнотехнічного циклу. Лабораторний практикум передбачає глибоке засвоєння теоретичних розділів, що викладаються на лекціях, виконання експерименту на лабораторних заняттях, складання звіту з виконаної роботи, надання студентам уміння вирішувати задачі на основі вивченого теоретичного матеріалу та працювати з навчальною і довідковою літературою з «Хімії і фізики високомолекулярних сполук».

Лабораторний практикум враховує інші дисципліни, які викладають викладачі кафедри, тому побудова практикуму складена авторами в такій формі.

У лабораторному практикумі представлені багатоваріантні роботи з вивчення методів одержання полімерів, природи гнучкості полімерів і їх фазових і фізичних станів, взаємодії полімерів з низькомолекулярними речовинами, істинних розчинів полімерів і колоїдних систем, а також вивчення молекулярної маси і молекулярномасового розподілу високомолекулярних сполук та ряду методів визначення молекулярної маси.

Лабораторний практикум сприяє рейтинговій системі поточного контролю засвоєння навчального матеріалу.

У рекомендованій літературі приводиться основна навчальна і наукова література з хімії і фізики високомолекулярних сполук, яка може бути використана студентами для більш глибокого вивчення предмету.

У лабораторному практикумі дані вказівки з оформлення звітів з лабораторних робіт, контрольні завдання і питання, а також контрольні заходи засвоєння знань і їх оцінки за рейтинговою системою.

Підсумкова оцінка за семестр за результатами поточного контролю є попередньою екзаменаційною оцінкою. У виключних випадках вона може бути

виставлена як підсумкова, коли без сумніву студент демонструє відмінні знання, уміння та навички.

Кількість балів з окремих видів контролю знань (відвідуваність занять, практикуму, виконання контрольних робіт, здача колоквиумів) враховуються при виставленні відповідного рейтингового балу.

Крім лабораторного практикуму навчальні плани кафедри за даним курсом передбачають практичні заняття з вирішення теоретичних задач. Практикум може бути корисним студентам технологічних вузів, а також працівникам галузі технології та переробки пластичних мас і працівникам інших галузей, які застосовують у своєму виробництві високомолекулярні сполуки. Матеріал лабораторного практикуму тісно пов'язаний з викладанням теоретичного курсу «Хімія і фізика високомолекулярних сполук».

Автори висловлюють щиру вдячність інженерам кафедри – І. В. Морозовій, С. К. Навіцкас за технічну допомогу у підготовці практикуму до видання.

Всі критичні зауваження зі змісту практикуму будуть з подякою прийняті і уважно розглянуті.

## ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТІВ З ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Звіт з лабораторної роботи оформляється в робочому журналі студента. Журнал потрібно вести в міцному зошиті з нумерацією сторінок. Звіт має вміщати вступ з указанням мети роботи, коротку теорію питання з описом методики експерименту і результатами, обробку і обговорення експериментальних результатів, висновки і список використаних літературних джерел, а також анотацію (короткий зміст) виконаної роботи. Анотація роботи може бути наведена, як на початку звіту, так і в його кінці.

## ЗАХИСТ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Контрольні завдання і питання, література вказані до кожної лабораторної роботи.

Для захисту лабораторної роботи необхідно не тільки оформити і подати викладачу звіт по роботі, але головним чином вивчити теорію питання, яка вказана в кожній роботі.

Зазвичай практикується індивідуальна усна форма захисту роботи традиційним шляхом – питання, підготовка, відповідь або в письмовій формі, як складова рейтингової системи.

Студент може використовувати не тільки ту літературу, що вказана до роботи, але і інші літературні джерела. Після успішного захисту роботи студенту виставляється оцінка в балах за прийнятою в університеті 100-бальною шкалою ЕСКТС.

Контрольні заходи засвоєння знань студентів, підсумок балів враховує наступне:

– дані успішності студентів з лабораторних занять, які передаються викладачем лектору, який читає курс «Хімія і фізика високомолекулярних сполук»;

– підсумкова оцінка за семестр за результатами поточного контролю знань, відвідування занять, отриманих результатів в період виконання лабораторних робіт, входить до підсумкової оцінки, що враховує знання лекційного матеріалу.

Якщо студент демонструє відмінні знання теоретичного матеріалу, вміння і навички виконання лабораторних робіт, то на підставі оцінки виконання лабораторного практикуму, контрольних заходів з вивчення теоретичного курсу, підсумкова оцінка може бути виставлена автоматично.



# 1. ОСНОВНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРІВ

## ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

### 1.1. Загальні положення

До основних методів одержання полімерів відносяться методи полімеризації і поліконденсації [1].

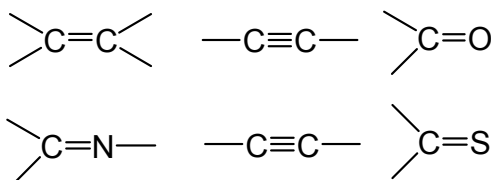
Характерні особливості механізмів реакцій полімеризації і поліконденсації можуть бути зведені до наступних ознак (табл. 1.1).

Т а б л и ц я 1 . 1

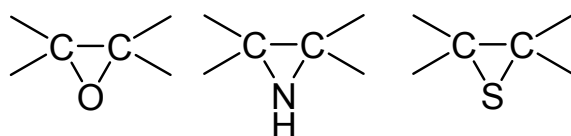
Полімеризація	Поліконденсація
1. Схема реакції: $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$	1. Схема реакції: $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ і також $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$
2. Високомолекулярна сполука утворюється майже відразу після початку реакції і аж до завершення її в реакційній суміші знаходиться мономер і полімер великої молекулярної маси.  Проміжні продукти, як правило, не можуть бути виділені	2. Високомолекулярна сполука утворюється, як правило, тільки при практично повному завершенні реакції.  Майже відразу зникає мономер унаслідок утворення невеликих полімерних молекул, які потім реагують між собою, перетворюючись на крупніші частинки.  Проміжні продукти можна у принципі виділити
3. До досягнення порівняно великої глибини реакції збільшення тривалості її практично не впливає на молекулярну масу полімеру, росте, в основному, його кількість (вихід)	3. Молекулярна маса безперервно росте в ході реакції, і лише при практичному завершенні її утворюється високомолекулярний полімер

Полімер можна одержати тільки з такої речовини, молекули якої схильні до ускладнення, тобто мономером може бути речовина, схильна до полімеризації або поліконденсації.

Схильність речовини до полімеризації забезпечується за рахунок наявності в молекулі, перш за все, кратних зв'язків (функціональний склад):

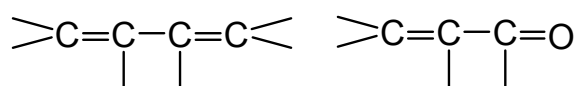


Наявність в молекулі циклу, як і функціональної групи також забезпечує здатність речовини до полімеризації, особливо тричленних циклів:

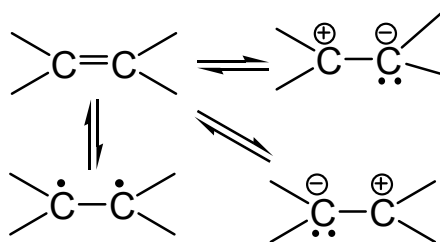


У 5-6 членних циклів напруга майже відсутня і їх цикли міцні.

Другий чинник здатності речовин полімеризуватися забезпечується взаємодією функціональних груп. З цієї точки зору до полімеризації схильні молекули з наступними зв'язками:

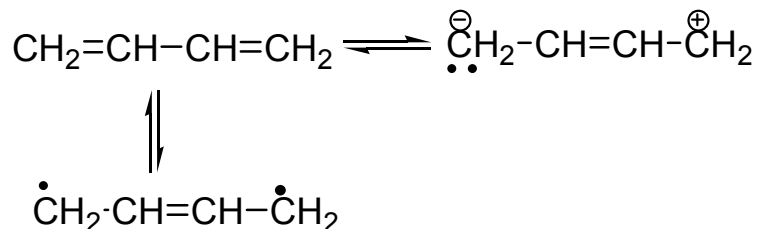


Взаємодія функціональних груп в молекулах мономерів полегшує полімеризацію, оскільки вона веде або до поляризації, або до радикалізації (по цим двом механізмам і протікає полімеризація).



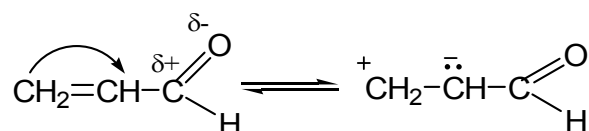
У симетричній молекулі рівномірні можливості у напрямі поляризації і радикалізації. Тому ці процеси у симетричних молекулах проходять важко.

У несиметричних молекулах поляризація і радикалізація проходять в одному напрямі:



Тут і сама полярність молекули більша через видалення зарядів на великі відстані.

Ще легше йде поляризація в молекулах неоднорідного функціонального складу:



Тому акролеїн полімеризується навіть мимоволі.

Третім чинником, що робить вплив на полімеризацію, є загальна асиметричність молекули.

Це наочно видно на прикладі ізомерів:

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  – молекула важко поляризується і радикалізується;

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \delta^+ \quad \curvearrowright \quad \delta^- \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$  – дві метильні групи відштовхують електрони, і молекула легко поляризується;

$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$  – не полімеризується;

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$  – полімеризується легко.

Наявність у низькомолекулярних речовин трьох вищеперелічених чинників забезпечує їм легку полімеризацію.

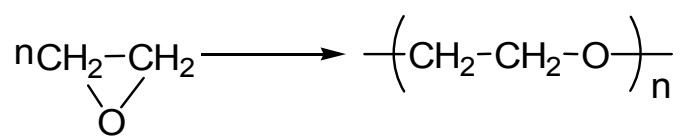
До поліконденсації схильні речовини, молекули яких містять функціональні групи, що легко виділяють при взаємодії прості молекули типу:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  і т. ін. Такими функціональними групами можуть бути:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ ,  $-\text{NH}_2$ .

Але речовини з такими функціональними групами більш менш легко розкладаються. Тому необхідно ввести сюди обмежуючу умову: поліконденсація має бути проведена в таких умовах, при яких не відбудеться розкладання молекули мономера.

Крім вказаних методів полімери можна одержати шляхом поліприєднання та шляхом полімераналогічних перетворень.

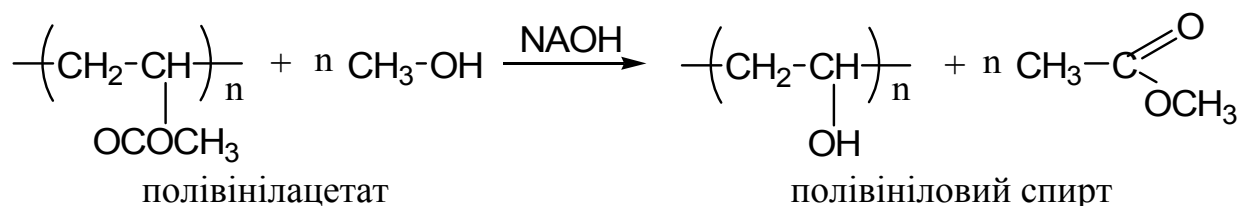
**Поліприєднання.** Іноді ототожнюють з ступеневою полімеризацією. Проте за своїм механізмом воно найбільш близьке до поліконденсації.

П р и к л а д :



**Полімераналогічні перетворення.** Іноді з однієї вихідної високомолекулярної сполуки шляхом хімічної реакції одержують іншу високомолекулярну сполуку.

Найважливішим в практичному відношенні є отримання полівінілового спирту, етерів та естерів целюлози, наприклад:



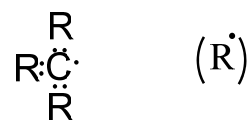
## 1.2. Реакції полімеризації

Найважливіші в технічному відношенні реакції одержання полімерів [2–5].

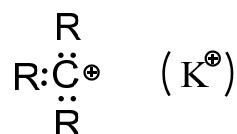
Тільки за допомогою цих реакцій в промислових умовах можна одержати полімер з високою молекулярною масою.

У даний час відомі припущення про те, що в процесі реакцій атом вуглецю може не зберігати свій чотиривалентний стан. Тривалентний стан вуглецю, постульований для багатьох реакцій, може виникнути трьома різними шляхами:

1. Видалення одного електрона зв'язуючої пари приводить до утворення нейтрального радикала, в якому атом вуглецю має 7 електронів:

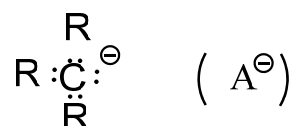


2. Повне видалення зв'язуючої пари електронів приводить до атома вуглецю, що має тільки 6 з 8-ми електронів:



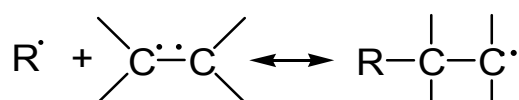
Така структура несе позитивний заряд і відома як іон карбонія (кислота Л'юїса). Іони карбонія прагнуть приєднати пару електронів і називаються електрофільними реагентами.

3. У третьому випадку атом вуглецю зберігає свій октет електронів, але одна з його чотирьох електронних пар є неподіленою:

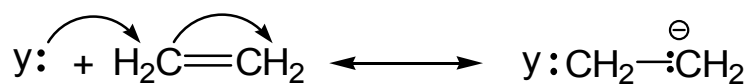


Ця структура має негативний заряд і відома як карбаніон (основа Л'юїса). Вони можуть надавати пару електронів і називаються нуклеофільними реагентами.

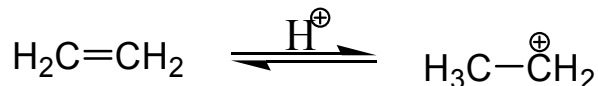
При атаці кратного зв'язку радикалом, електрони кожної пари виявляються розділеними і при цьому утворюється новий радикал:



При атаці алкена нуклеофільним агентом утворюється карбаніон:



При атаці алкена електрофільним агентом утворюється карбонієвий іон (катіон):



По типу проміжних частинок, які утворюються при ланцюговій полімеризації, розрізняють радикальну і іонну полімеризацію.

Радикальній полімеризації сприяють речовини, які називаються ініціаторами, а іонній – каталізаторами.

### Радикальна полімеризація

Полімеризація – процес одержання високомолекулярних сполук, при якому макромолекула утворюється шляхом послідовного приєднання молекул однієї або декількох низькомолекулярних речовин (мономерів) до зростаючого активного центру.

У реакціях полімеризації можуть брати участь однакові (гомополімеризація) або різні (кополімеризація) мономерні.

Залежно від природи активного центру і механізму росту ланцюга розрізняють:

а) радикальну полімеризацію, в якій активним центром є вільний радикал, а зростання ланцюга супроводжується гомолітичним розривом зв'язків;

б) іонну полімеризацію, при якій активними центрами є іони або поляризовані молекули, а елементарний процес зростання є гетероциклічним.

У даному розділі навчального посібника вивчаються основні закономірності радикальної полімеризації. Реакція радикальної полімеризації складається з трьох елементарних стадій: ініціювання, росту і обриву ланцюга.

У загальному вигляді елементарні стадії реакції полімеризації можна виразити такими рівняннями:

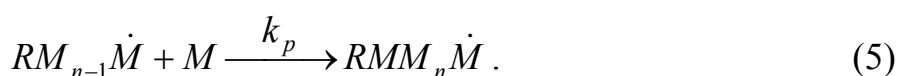
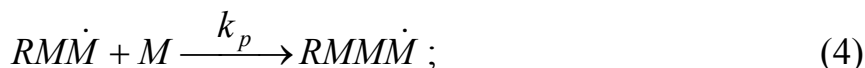
1 Ініціювання:



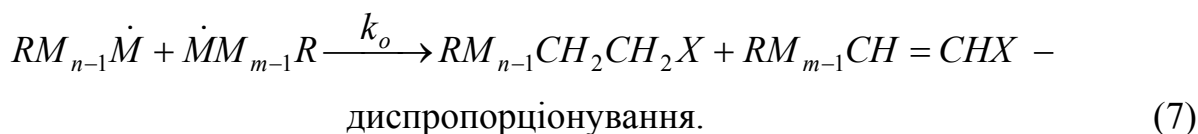
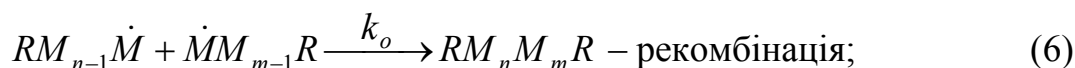


Вільні радикали, що починають ланцюг, генеруються під дією тепла, світла, іонізуючих випромінювань, ініціаторів, а також у присутності окисно-відновлюваних систем.

2. Ріст ланцюга:

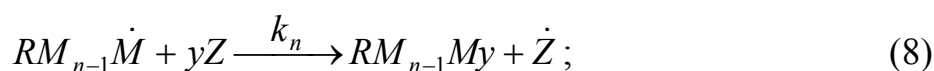


3. Обрив ланцюга:



Обрив ланцюга при радикальній полімеризації відбувається різними шляхами: в результаті реакцій рекомбінації і диспропорціонування макрорадикалів, передачі ланцюга на полімер, мономер, розчинник, ініціатор, домішки і т. ін.

4. Реакція передачі ланцюга:



### Рівняння кінетики радикальної полімеризації

Для виведення кінетичних рівнянь використовують принцип стаціонарного стану. Суть його полягає в тому, що в деякий момент часу після початку реакції в системі встановлюється постійна стаціонарна концентрація активних ра-

дикалів. У момент встановлення стаціонарного стану швидкості ініціювання ( $V_i = k_i [I]$ ) і обриву ( $V_o = k_o [\dot{R}]^2$ ) рівні:

$$V_i = V_o. \quad (10)$$

Отже, швидкість накопичення радикалів в системі дорівнює:

$$\frac{dR}{dt} = V_i - V_o = k_i [I] - k_o [\dot{R}]^2 = 0. \quad (11)$$

Звідси стаціонарна концентрація вільних радикалів в системі дорівнює:

$$[\dot{R}] = \frac{k^{1/2} [I]^{1/2}}{k_o^{1/2}}. \quad (12)$$

Швидкість полімеризації в стаціонарному стані дорівнює швидкості росту ланцюга, тобто

$$V = V_p = k_p [M] \cdot [\dot{R}]. \quad (13)$$

Якщо умова стаціонарності (11) виконується через проміжок часу, набагато менший часу напівперетворення, то, підставляючи рівняння (12) в рівняння (13), отримаємо:

$$V = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_o^{1/2}} [M] [I]^{1/2}. \quad (14)$$

У стаціонарному стані  $k_2 k_i^{1/2} / k_o^{1/2}$  є величиною постійною і рівною константі швидкості реакції полімеризації  $k$ . Тому рівняння (14) можна записати наступним чином:

$$V = k [M] [I]^{1/2}. \quad (15)$$

З рівняння (15) випливає, що швидкість полімеризації прямо пропорційна концентрації мономеру в першому ступені і концентрації ініціатора в ступені 0,5.

У загальному випадку константа швидкості реакції дорівнює:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (16)$$



де  $A$  – передекспоненціальний множник;  $E$  – енергія активації, кДж/моль;  $R$  – універсальна газова постійна, кДж/моль·К;  $T$  – абсолютна температура, К.

З рівнянь (15) і (16) можна отримати залежність швидкості реакції від температури і розрахувати енергію активації процесу.

### **Поліприєднання (ступенева, міграційна полімеризація)**

Поліприєднанням часто називають поліконденсацію, що не супроводжується виділенням низькомолекулярних продуктів.

Поліприєднання часто ототожнюють із ступеневою полімеризацією.

Проте, ґрунтуючись на енциклопедичних визначеннях полімеризації і поліконденсації, поліприєднання слід розглядати як поліконденсаційний процес.

Ряд дослідників розглядає ступеневу полімеризацію (поліприєднання) як процес, що займає проміжне положення між процесами полімеризації і поліконденсації.

Аналогія поліприєднання з поліконденсацією носить лише зовнішній характер і полягає в тому, що реакція протікає ступнево з поступовим ростом молекулярної маси кожного ступеня. Механізм процесу часто залишається не ясним.

Відомо два способи росту молекулярної маси в результаті поліприєднання.

Приєднання поліфункціональних речовин різних типів, що регулярно чередується:

а) проходить з легко відривними атомами водню з перегрупуванням у функціональних групах;

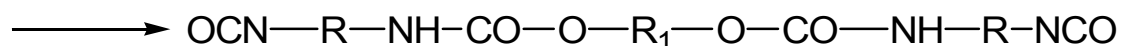
б) ріст молекулярної маси відбувається в результаті послідовного приєднання молекул однієї і тієї ж речовини (або декількох речовин, але з однотипними функціональними групами) шляхом міграції атома водню від функціональної групи кінцевої ланки макромолекули до молекули мономера з відновленням тієї ж функціональної групи в новій кінцевій ланці.

**Приклади реакцій поліприсєднання:**

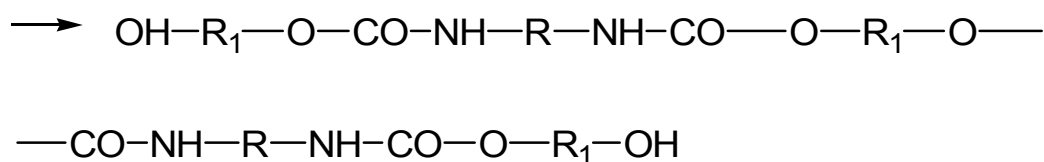
а) Утворення поліуретанів з діізоціанатів і гліколів. Реакцію взаємодії діізоціанатів з гліколями можна виразити наступною схемою:



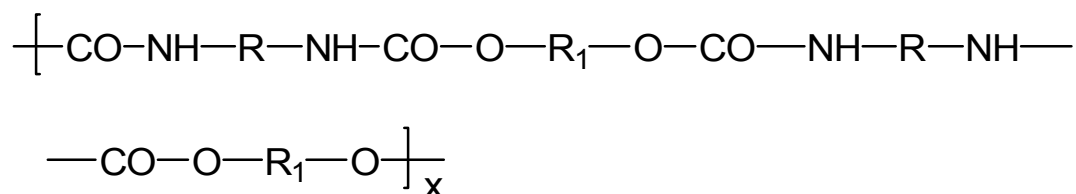
1) При надлишку діізоціанату:



При надлишку гліколя:

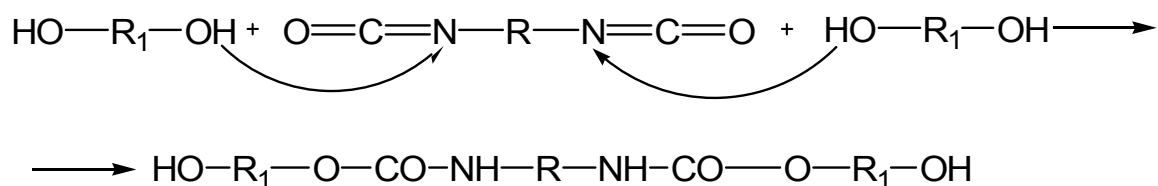


2) При співвідношенні 1 : 1:



Приведені реакції можуть мати багато варіантів. Використовуючи різні діізоціанати і гліколі, можна отримати велику кількість полімерів з різними властивостями.

Механізмом реакції утворення поліуретанів є реакція, яка заснована на міграції рухомого водню гідроксильної або аміногрупи до атома азоту ізоціанової групи:



Далі вільні кінцеві гідроксильні групи вступають в реакцію з ізоціанатними групами молекул діізоціанатів і т. ін.

На кожному етапі утворюються ізольовані, здатні до подальшої полімеризації молекули.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 1.1

#### Радикальна полімеризація

**Мета роботи:** вивчення кінетики полімеризації стиролу, метилметакрилату, бутилметакрилату, вінілацетату в масі.

У даній лабораторній роботі вивчаються основні закономірності радикальної полімеризації. Реакція радикальної полімеризації складається з трьох елементарних стадій: ініціювання, росту і обриву ланцюга [1–5].

**Реактиви і матеріали:** стирол, метилметакрилат, бутилметакрилат, вінілацетат перегнані – по 6 г на один варіант; ініціатори – в кількостях, зазначених у табл. 1.2–1.5.

Таблиця 1.2

#### Рецептури і режими одержання полістиролу у масі

Варіант	Кількість ініціатору відносно маси мономеру, %	Температура, °С	Час полімеризації, год
С1	0,2	80	4
	0,4	80	4
	0,6	80	4
С2	0,5	70	4
	0,5	80	4
	0,5	90	4
С3	0,5	90	1
	0,5	90	2
	0,5	90	3
С4	0,7	70	3
	0,7	80	3
	0,7	90	3

Таблиця 1.3

Рецептури і режими одержання поліметилметакрилату у масі

Варіант	Кількість ініціатору відносно маси мономеру, %	Температура, °С	Час полімеризації, год
М1	0,1	80	3
	0,3	80	3
	0,5	80	3
М2	0,5	70	4
	0,5	80	4
	0,5	90	4
М3	0,6	90	1
	0,6	90	2
	0,6	90	3
М4	0,8	70	3
	0,8	80	3
	0,8	90	3

Таблиця 1.4

Рецептури і режими одержання полібутилметакрилату у масі

Варіант	Кількість ініціатору відносно маси мономеру, %	Температура, °С	Час полімеризації, год
Б1	0,2	80	4
	0,4	80	4
	0,6	80	4
Б2	0,5	70	4
	0,5	80	4
	0,5	90	4
Б3	0,5	90	1
	0,5	90	2
	0,5	90	3
Б4	0,7	70	3
	0,7	80	3
	0,7	90	3

## Рецептури і режими одержання полівінілацетату у масі

Варіант	Кількість ініціатору відносно маси мономеру, %	Температура, °С	Час полімеризації, год
В1	0,5	70	2
	0,5	80	2
	0,5	90	2
В2	0,2	70	3
	0,4	70	3
	0,6	70	3
В3	0,5	80	1
	0,5	80	2
	0,5	80	3
В4	0,8	70	1
	0,8	70	2
	0,8	70	3

*Обладнання і посуд:* термостати з температурою 70, 80 і 90 °С, терези аналітичні; ампули для полімеризації, колби конічні об'ємом 50 мл., бюкси з широким дном або чашки Петрі, човники скляні, воронки хімічні, фільтри паперові – по 3 шт.; циліндри мірні для мономерів, воронки з подовженим відведенням для завантаження мономеру з ініціатором, палички скляні – по 1 шт.; фольга металева, плівка поліетиленова, склянки порцелянові, холодильники кулькові – за мірою необхідності.

### Методика роботи

Перед початком роботи кожний студент зобов'язаний отримати у викладача завдання, що включає назву мономеру, з яким належить працювати і варіант одержання полімеру з даного мономеру відповідно до табл. 1.2–1.5.

Уважно ознайомитися з порядком виконання роботи і з довідковими даними, необхідними для виконання роботи, уточнити неясні питання у викладача.

Уважно вивчити правила техніки безпеки і неухильно дотримуватися їх при виконанні роботи.

Отримати у викладача допуск для виконання роботи .

Для виконання синтезу полімерів у масі з наведених вище вінільних мономерів по одному з варіантів (табл. 1.2–1.5) за завданням викладача необхідно виконати наступне:

Розрахувати в грамах кількість ініціатора, необхідного для полімеризації.

У трьох скляних човниках окремо для кожного режиму на аналітичних терезах взяти наважку ініціатора з точністю до 0,0002 г.

Зважений ініціатор кількісно перенести відповідно в 3 скляних стаканчиках місткістю 50 мл.

У стаканчики з ініціатором під витяжною шафою долити по 2 г (перерахувати на об'єм) мономеру. Вміст стаканчиків (мономер та ініціатор) накрити щільно м'якою фольгою і періодично обережно перемішувати скляною паличкою до повного розчинення ініціатору.

Після повного розчинення ініціатора вміст стаканчиків за допомогою воронки з подовженим відведенням обережно перенести в три скляні ампули. Ампули накрити щільно м'якою фольгою і по черзі обережно запаяти (пальник «ластівчин хвіст»).

Остигли ампули перевірити на якість запаювання, перевернувши ампулу. Після цього ампули загорнути в м'яку фольгу, вклавши між фольгою і ампулою паперову етикетку із зазначенням прізвища, групи і даних режиму. Помічати ампули маркером забороняється!

Упаковані ампули помістити в фарфоровий стакан, який встановити в термостат із заданою температурою і витримати їх протягом заданого часу.

**П р и м і т к а.** При виконанні варіантів роботи з одним і тим же процентним вмістом ініціатору з метою скорочення часу допускається попередні етапи роботи виконувати в наступному порядку:

Наважку ініціатора брати в одному човнику, збільшивши її масу в три рази. Зважений ініціатор кількісно перенести в один скляний стаканчик місткістю 50 мл. В стаканчик з ініціатором долити потроєну кількість мономеру. Після повного розчинення ініціатора вміст стаканчика за допомогою

воронки з подовженим відведенням обережно перенести в три скляні ампули в рівних кількостях. Ампули накрити м'якою фольгою і по черзі обережно запаяти.

Після закінчення заданого у варіанті часу термообробки ампули витягти з термостату і швидко охолодити проточною водою. Охолоджені ампули розкрити, розбиваючи їх загорнутими в рушник або щільну ганчірку. Полімер, що утворився, розчинити у відповідному розчиннику. У разі неповного розчинення, отриманий розчин перенести в конічні колби і підігріти, використовуючи при цьому кульковий холодильник.

Отриманий розчин полімеру висадити у відповідний осаджувач.

Після висадження полімер відфільтрувати, промити осаджувачем і висушити. Висушування краще проводити в попередньо зважених широких бюксах або чашках Петрі спочатку на повітрі (витяжна шафа), а потім в термостаті при 60–70 °С до постійної маси. На дно стаканчика чи чашок Петрі покласти поліетиленову плівку. Отриманий за трьома режимами полімер зберігати для подальшої роботи. Зразки полімеру, що зберігаються, мають бути позначені відповідно.

### Фізико-хімічні дані до лабораторної роботи 1.1

Т а б л и ц я 1 . 6

Розчинники та осаджувачі полімерів

Полімер	Розчинник	Осаджувач
Полістирол	Бензол	Спирт етиловий, петролейний ефір
Поліметилметакрилат	Дихлоретан	Спирт етиловий, петролейний ефір
Полібутилметакрилат	Дихлоретан	Спирт етиловий, петролейний ефір
Полівінілацетат	Ацетон	Кипляча дистильована вода

## Фізико-хімічні константи мономерів та ініціаторів

Назва	Молекулярна маса	Густина, $\rho_1^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Показник заломлення	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
Стирол	104,14	0,906	1,5469	мінус 30,6	145,2
Метилметакрилат	100,12	0,936	1,4150	мінус 48,0	100,0
Бутилметакрилат	142,20	0,895	1,4300	мінус 7,6	163,0
Вінілацетат	86,05	0,932	1,3953	мінус 100,2	73,0
Пероксид бензоїлу	242,23	—	—	107 (розкладається зі спалахом)	—
Динітрил азобісізомаляної кислоти	164,20	—	—	103	—

## Обробка результатів

1. На підставі лекційного матеріалу або загальної схеми реакції полімеризації, наведеної в розд. 1.2, написати конкретну схему реакції полімеризації даного мономера в присутності певного ініціатора.

2. Скласти таблицю експериментальних даних за формою табл. 1.8.

## Експериментальні дані

Варіант	Загрузка			Кількість ініціатора відносно маси мономера, %	Режим полімеризації		Вихід полімеру		Швидкість полімеризації, моль/(л·с)
	мономеру (назва)		ініціатора (назва)		термін, год	температура, °С	г	%	
	Г	мл	г						



3. Визначити вихід полімеру в грамах (зважуванням висушеного полімеру) і у відсотках в кожній з ампул.

П р и к л а д . Вихід  $m$  полімеру в грамах становить 1,6

$$m (\%) = (1,6/2,0) \cdot 100 = 80 \%$$

Отримані дані внести в табл. 1.8.

4. За конверсією мономеру для кожного режиму за певний проміжок часу розрахувати швидкість полімеризації  $V_n$  в [моль/л·с] за формулою:

$$V_n = \frac{m \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot \tau \cdot 100}$$

де  $m$  – вихід полімеру, %;  $\rho$  – густина мономеру, г/см<sup>3</sup>;  $M$  – молекулярна маса мономеру;  $\tau$  – час полімеризації, с.

П р и к л а д :

молекулярна маса стиролу – 104,14;

густина стиролу – 0,906 г/см<sup>3</sup>;

час полімеризації – 4 · 3600 с;

вихід полімеру – 80 %.

Знаходимо швидкість полімеризації:

$$V_n = \frac{80 \cdot 0,906 \cdot 1000}{104,14 \cdot 4 \cdot 3600 \cdot 100} = 48 \cdot 10^{-5} \text{ [моль/(л·с)]}.$$

Отримані дані внести в табл. 1.8.

На підставі даних табл. 1.8 побудувати графіки залежності виходу полімеру, %, і швидкості полімеризації від перемінного фактору відповідно з варіантом. Зробити висновки про вплив досліджуваного фактору на процес полімеризації мономера.

6. Оформити роботу за такою формою:

Лабораторна робота 1.1

Дата проведення:

Тема: Радикальна полімеризація

Мета роботи: Вивчення кінетики полімеризації \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ в масі.

(назва мономеру)

Короткий вступ: у короткій конспективній формі навести дані з розд. 1.2.

Схема реакції полімеризації досліджуваного мономеру в присутності певного ініціатору: наводиться конкретна схема реакції відповідно із загальною схемою реакції полімеризації (ініціювання, ріст ланцюга, обрив ланцюга).

Розрахунок виходу полімеру у %; визначення виходу полімеру в грамах; розрахунок швидкості полімеризації для кожного режиму.

Таблицю експериментальних даних – скласти відповідно з формою табл. 1.8.

Графіки залежності виходу полімеру в % і швидкості полімеризації від досліджуваного фактору.

Висновок про вплив досліджуваного змінного фактору на процес полімеризації вінільного мономеру.

7. Лабораторну роботу оформити в лабораторному журналі. Вимоги до лабораторного журналу: журнал необхідно вести в міцному зошиті з нумерованими сторінками і обов'язковою наявністю полів. У лабораторному журналі необхідно відзначати всі відомості про використувані речовини, а також всі спостереження.

8. Оформлену роботу представити викладачеві.

### **Контроль студентів та контрольні запитання**

Допуск до виконання роботи: для отримання допуску до роботи студент повинен знати порядок виконання роботи та сенсу всіх здійснюваних операцій, знання правил техніки безпеки і безумовне їх виконання в ході роботи.

Здача виконаної роботи викладачу.

При здачі роботи студент має представити оформлену роботу.

Необхідно також знати теоретичний матеріал розділу «Полімеризація», який включає такі *контрольні запитання*: вільнорадикальна полімеризація, її елементарні реакції. Ініціювання та його види. Реакція росту ланцюга. обрив ланцюга і його види. Реакції передачі кінетичного ланцюга. кінетичні закономірності радикальної полімеризації. Визначення порядку реакції по ініціатору і мономеру. Константа швидкості полімеризації. Визначення енергії активації полімеризації. Вплив різних факторів на процес полімеризації, молекулярну масу і полідисперсність полімеру. Іонна полімеризація. Механізми

аніонної і катіонної полімеризації. Технічні (промислові) способи проведення полімеризації.

Контроль знань студентів проводиться шляхом опитування (попередній контроль) і здачі колоквиуму.

## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Пероксид бензоїлу вибухає в сухому вигляді при ударах, терті, нагріванні. При роботі з ним необхідно суворо дотримуватися запобіжних заходів: зважування, сушку, очистку необхідно проводити далеко від нагрівальних приладів, уникаючи тертя, ударів, контакту з відновниками. Зберігати пероксид бензоїлу необхідно в темряві, далеко від нагрівальних приладів у скляних або жерстяних банках у вологому стані (залити водою). У сухому вигляді пероксиду бензоїлу видається працюючому в невеликій кількості, необхідній тільки для виконання поточної роботи. При попаданні на шкіру пероксиду бензоїлу його слід змити спиртом.

Стирол – горючий вуглеводень. При роботі з ним і при його зберіганні необхідно дотримуватися всіх запобіжних заходів заходи при роботі з ЛЗР (легко займистими рідинами). Вибухонебезпечні об'ємні частки стиролу в суміші з повітрям при атмосферному тиску і температурі 29,3–65,3 °С знаходяться в межах від 1,1 до 6,1 %. При роботі зі стиролом слід уникати відкритого вогню, тертя і статичної електрики. Пари стиролу помірно токсичні при вдиханні. Небезпечні концентрації парів стиролу в повітрі 10–12 мг/л, що діють протягом 8 год. Слід уникати потрапляння стиролу на шкіру. Попадання стиролу всередину організму небезпечне. Якщо він випадково потрапить через рот, необхідно терміново вжити блювотного засобу, який не містить спирту і викликати лікаря. Полістирол фізіологічно нешкідливий.

Метилметакрилат – горючий легкозаймистий мономер, тому в робочому приміщенні не має бути відкритого вогню, іскристого обладнання. З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші. Пари метилметакрилату токсичні. Перша ознака гострого отруєння – пригнічений стан, порушення дихання, подразнення слизової оболонки очей. При попаданні на шкіру викликає подразнення.

Бутилметакрилат викликає токсичну дію, аналогічну дії метилметакрилату, але більш слабку.

Вінілацетат – ЛЗР. При роботі з ним слід суворо дотримуватися заходів пожежної безпеки.

При запаюванні ампул слід дотримуватися обережності, оскільки при цьому можливий спалах парів мономерів. Перед запаюванням вміст ампули слід охолодити водою і нижню частину ампули обернути вологим рушником. При запаюванні ампул необхідно надягати захисну маску або окуляри. При розкритті ампул також необхідно надягати захисну маску або окуляри. Всі роботи вести в витяжній шафі.

## Лабораторна робота № 1.2

### Радикальна кополімеризація

**Мета роботи:** визначення констант радикальної кополімеризації стиролу з метакриловою кислотою (МАК) і метилметакрилату (ММА) з метакриловою кислотою методами Майо-Льюїса і Файнмана-Росса [1–5].

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

### Загальні положення

При кополімеризації двох мономерів, припускаючи, що активність зростаючих радикалів визначається лише типом кінцевої ланки, при описі кінетики реакції слід враховувати чотири елементарні реакції росту ланцюга:

Реакція росту	Швидкість реакції росту
$\sim\dot{R}_1 + M_1 \rightarrow \sim\dot{R}_1;$	$k_{11} [\dot{R}_1] [M_1];$
$\sim\dot{R}_1 + M_2 \rightarrow \sim\dot{R}_2;$	$k_{12} [\dot{R}_1] [M_2];$
$\sim\dot{R}_2 + M_1 \rightarrow \sim\dot{R}_1;$	$k_{21} [\dot{R}_2] [M_1];$
$\sim\dot{R}_2 + M_2 \rightarrow \sim\dot{R}_2;$	$k_{22} [\dot{R}_2] [M_2],$

де  $M_i$  – мономер  $i$ -го типу ( $M_1, M_2 \dots M_n$ );  $R_j$  – макрорадикал, що закінчується ланкою  $M_j$  ( $\dot{R}_1, \dot{R}_2 \dots \dot{R}_n$ );  $k_{ij}$  – константа швидкості приєднання  $M_j$  мономеру до  $R_i$  радикалу.

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

$$k_{12} [\dot{R}_1] [M_2] = k_{21} [\dot{R}_2] [M_1].$$

Швидкості перетворення мономерів при кополімеризації описуються рівняннями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [\dot{R}_1] [M_2] + k_{21} [\dot{R}_2] [M_1];$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [\dot{R}_2] [M_2] + k_{12} [\dot{R}_1] [M_2];$$

Для відношення швидкостей цих реакцій отримаємо:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [\dot{R}_1] [M_2] + k_{21} [\dot{R}_2] [M_1]}{k_{22} [\dot{R}_2] [M_2] + k_{12} [\dot{R}_1] [M_2]}.$$

Виключаючи з цього рівняння стаціонарні концентрації радикалів  $[\dot{R}_1]$  і  $[\dot{R}_2]$  за допомогою умови квазістаціонарності, отримаємо вираз:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 \cdot [M_2] + [M_1]}{[M_2] r_2 \cdot [M_2] + [M_2]},$$

тут  $r_1 = k_{11}/k_{22}$  і  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  – так звані константи кополімеризації або відносні активності мономерів. Величини  $r_1$  і  $r_2$  – відношення констант швидкостей приєднання до даного радикалу «свого» і «чужого» мономерів, їх значення залежать від хімічної природи реагуючих мономерів.

На початкових стадіях перетворення, коли без великої помилки можна вважати концентрації мономерів  $[M_1]$  і  $[M_2]$  постійними, склад кополімеру визначаємо з рівняння:

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

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

Залежність складу кополімерів від складу суміші мономерів зручно характеризувати діаграмою мономерний склад – склад кополімеру (див. конспект лекцій). Константи  $r_1$  і  $r_2$  можуть бути визначені експериментально. Знання їх дозволяє передбачити склад кополімеру і розподіл мономерних ланок у ланцюгах при будь-якому відношенні мономерів в суміші. Значення  $r_1$  і  $r_2$  при радикальній кополімеризації і, отже, склад кополімеру зазвичай слабо залежать від природи розчинника і мало змінюються зі зміною температури. Урахування полярних факторів на процес кополімеризації зроблений в рамках напівемпіричної схеми (схеми « $Q - e$ » Алфрея – Прайса) (див. конспект лекцій).

*Реактиви і матеріали:* стирол, метилметакрилат і метакрилова кислота перегнані – по 15 мл на одне завдання; ініціатори в кількостях, зазначених у табл. 1.9.

*Обладнання і посуд:* термостати з температурою 60 °С, ваги аналітичні ампули для кополімеризації, циліндр мірний на 25 мл, піпетка на 10 мл – по 3 шт., плоскодонна колба на 50 мл – 6 шт., стакан на 100 мл – 3 шт., скляна паличка – 3 шт., годинне скло або чашка Петрі – 3 шт., шпатель.

## Методика роботи

### Проведення кополімеризації

Перед початком роботи студент зобов'язаний отримати у викладача варіант завдання відповідно до табл. 1.9.

Т а б л и ц я 1 . 9

#### Рецептури отримання кополімерів

Варіант	Мономери	Співвідношення мономерів				Ініціатор
		4 : 1	1 : 1	–	–	
1	Стирол – метилметакрилат	4 : 1	1 : 1	–	–	ДАК
2	Стирол – метакрилова кислота	4 : 1	1 : 1	1 : 4	–	ДАК
3	Стирол – метакрилова кислота	4 : 1	1 : 1	1 : 4	–	ПБ
4	Стирол – метакрилова кислота	4 : 1	1 : 1	1 : 4	–	ПБ
5	Стирол – метакрилова кислота	3 : 1	1 : 1	1 : 4	–	ДАК
6	Стирол – метакрилова кислота	3 : 1	1 : 1	1 : 3	–	ДАК
7	Стирол – метакрилова кислота	3 : 1	1 : 1	1 : 3	–	ПБ

Закінчення табл. 1.9

Вариант	Мономери	Співвідношення мономерів				Ініціатор
		4 : 1	3 : 2	1 : 3	1 : 4	
8	ММА – МАК	4 : 1	3 : 2	1 : 3	1 : 4	ДАК
9	ММА – МАК	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4	ДАК
10	ММА – МАК	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4	ПБ
11	ММА – МАК	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4	ПБ
12	ММА – МАК	3 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 3	ДАК
13	ММА – МАК	3 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 3	ДАК
14	ММА – МАК	3 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 3	ПБ

## Примітки.

1. Кількість ініціатора для варіантів 1–7 – 0,015; для варіантів 8–14 – 0,005 г;

2. ММА – метилметакрилат; МАК – метакрилова кислота;

ДАК – динітрилазобісізомаляної кислоти;

ПБ – пероксид бензоїла.

3. Розрахунок констант кополімеризації вести: для варіантів 1, 3, 5, 7, 9, 11 і 13 – за методом Майо-Льюїса; для варіантів 2, 4, 6, 8, 10, 12 і 14 – за методом Файнмана – Росса.

Вивчити правила техніки безпеки і неухильно дотримуватися їх при виконанні роботи.

Отримати у викладача допуск для виконання роботи.

У три (варіанти 1–7) або чотири (варіанти 8–14) ретельно вимитих і висушених скляних стаканчика помістити відповідно по 0,015 і 0,005 г ініціатора, зазначеного в табл. 1.10. Ініціатор необхідно зважувати в скляних човниках на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г окремо для кожного мольного співвідношення.

У стаканчик з ініціатором внести по 5 г суміші мономерів відповідно до мольних складів, зазначених в кожному конкретному варіанті (див. табл. 1.9). Попередньо, користуючись довідковими даними (див. нижче), провести перерахунок з вагових співвідношень в об'ємні. Суміші перемішати до повного розчинення ініціатора. Вміст стаканчиків щільно накрити м'якою фольгою.

Отримані суміші перенести в ретельно вимиті і висушені ампули для кополімеризації. Ампули щільно накрити м'якою фольгою і по черзі запаяти, попередньо продувши їх азотом.

Остигли ампули перевірити на якість запаювання (перевернути їх), потім загорнути ампули в металеву фольгу, вклавши між фольгою і ампулою етикетку із зазначенням прізвища студента, групи і даних варіанту. Намічати ампули маркером заборонено!

Упакованні ампули помістити в фарфоровий стакан, який встановити в термостат.

Кополімеризацію вести при  $60 \pm 5$  °C (85–90 °C) до ступеня конверсії 5–10 %, яку визначають візуально за в'язкістю системи (реакцію вести до утворення сироподібного стану або появи білого осаду в останній ампулі).

По досягненні утворення сироподібного стану ампули витягти з термостата, швидко охолодити проточною водою до кімнатної температури, потім розкрити ампули та їх вміст повільно вилити при перемішуванні в склянку з осаджувачем (5%-вий розчин HCl). Порожні ампули сполоснути невеликою кількістю осаджувача, який також вилити в склянку з осадженим полімером.

Осадки полімеру декантувати, ретельно промити водою, потім етером і висушити на попередньо зваженому годинниковому склі (чашці Петрі) в вакуум-сушильній шафі до постійної маси.

Вміст кислоти в кополімерах визначити титруванням розчинів кополімерів в диметилформаміді 0,1 N спиртовим розчином КОН.

Примітка: як розчинники можна використовувати також метиловий або етиловий спирти для кополімерів з великим вмістом стиролу.

### **Визначення карбоксильних груп і кислотного числа**

У колбу поміщають 0,3–1,0 г досліджуваного кополімеру, зваженого з точністю до 0,0002 г (величина наважки залежить від вмісту –COOH-груп), додають 15-30 мл розчинника і після розчинення наважки титрують з мікробюретки 0,1 н спиртовим розчином КОН в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення. Аналізують дві проби, паралельно проводять контрольний дослід з тією ж кількістю розчинника. З отриманих результатів беруть середнє арифметичне значення.



Вміст карбоксильних груп  $X$ , %, обчислюють за формулою:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,028 \cdot 100}{g},$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 N розчину лугу, витраченого на титрування робочої проби, мл;  $V_2$  – об'єм 0,1 N розчину лугу, витраченого на титрування контрольної проби, мл;  $F$  – поправковий коефіцієнт 0,1 N розчину лугу; 0,0045 – кількість COOH-груп, що відповідає 1 мл точно 0,1 N розчину лугу, г;  $g$  – наважка речовини, г.

Кислотне число (КЧ) розраховують за формулою:

$$\text{КЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 100}{g},$$

де 0,00561 – титр 0,1 N розчину КОН, г/мл.

### Визначення числа омилення

У колбу поміщають 0,5–1,0 г досліджуваного кополімеру, зваженого з точністю до 0,0002 г; доливають 25 мл відповідного розчинника, 0,5 н розчину лугу і нагрівають зі зворотним холодильником на водяній бані протягом 3 год. Якщо досліджувана речовина не розчиняється у спирті, її попередньо розчиняють у відповідному розчиннику, який не реагує з лугом. По закінченні омилення вміст колб, не охолоджуючи, титрують 0,5 н розчином HCl в присутності фенолфталеїну до зникнення рожевого забарвлення. Аналізують дві проби, паралельно в тих же умовах проводять контрольний дослід. З отриманих результатів приймають середнє арифметичне значення.

Число омилення (ЧО) в мг КОН/г розраховують за формулою:

$$\text{ЧО} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0045 \cdot 100}{g},$$

де  $V_1$  – об'єм 0,5 N розчину HCl, витраченого на титрування контрольної проби, мл;  $V_2$  – об'єм 0,5 N розчину HCl, витраченого на титрування робочої проби, мл;  $F$  – поправковий коефіцієнт 0,5 N розчину HCl; 0,028 – кількість КОН, що відповідає 1 мл точно 0,5 N розчину HCl, г;  $g$  – наважка аналізованої речовини, г

Ефірне число (ЕЧ) обчислюють за формулою:

$$\text{ЕЧ} = \text{ЧО} - \text{КЧ}.$$

### Обробка результатів

1. На підставі лекційного матеріалу та відомостей, наведених у розд. 1.2, написати конкретну схему реакції кополімеризації досліджуваних мономерів в присутності пероксиду бензоїлу або динітрилазобісізомаляної кислоти. Скласти таблицю експериментальних даних (табл. 1.10).

Т а б л и ц я 1 . 1 0

#### Експериментальні дані

Номер досліджу	Склад вихідної суміші, % мол.		Вихід кополімеру		Склад кополімеру, % мол.	
	$[M_1]$	$[M_2]$	г	%	$[m_1]$	$[m_2]$

2. Визначити вихід кополімеру в грамах (зважування висушеного кополімеру) і у відсотках в кожній з ампул.

3. Визначити склад кополімеру, % мол., за вмістом функціональних груп. Розрахувати склад кополімерів можна за формулою:

$$x_1 = \frac{a \cdot A_1}{A_{\text{ф.г}}},$$

де  $x_1$  – вміст мономеру в кополімері, % мас.;  $A_1$  – молекулярна маса мономеру;  $A_{\text{ф.г}}$  – молекулярна маса функціональної групи;  $a$  – вміст функціональних груп, % мас.

Наприклад, склад кополімерів, що містять карбоксильні групи (метакрилова кислота), розраховують за формулою:

$$x_{\text{МАК}} = \frac{a \cdot 86,09}{45}.$$

Якщо один з мономерів в кополімері обмилюється або нейтралізується, а інший ні, то вміст мономеру в кополімері можна розрахувати виходячи з ефірного або кислотного числа:

$$x_1 = \frac{\text{К.Ч.}_{\text{знайд}}}{\text{К.Ч.}_{\text{теор}}} \cdot 100; \quad x_1 = \frac{\text{е.Ч.}_{\text{знайд}}}{\text{е.Ч.}_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

Вміст мономеру  $M_2$  дорівнюватиме  $100 - x_1 = x_2$ .

Склад кополімеру, % мол., можна знайти за формулою:

$$m_1 = \frac{\frac{x_1}{A_1}}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}} \cdot 100; \quad m_2 = \frac{\frac{x_2}{A_2}}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}} \cdot 100,$$

де  $x_1$  і  $x_2$  – вміст мономерів  $M_1$  і  $M_2$ , % мас. в кополімері;  $m_1$  і  $m_2$  – вміст мономерів  $M_1$  і  $M_2$ , % мол. у вихідній суміші;  $A_1$  і  $A_2$  – молекулярні маси мономерів  $M_1$  і  $M_2$ .

Отримані по п. 2 і п. 3 дані внести в табл. 1.11.

### Розрахунок констант кополімеризації

#### 1. Метод Майо-Льюїса

Перетворюючи рівняння складу кополімеру, можна отримати такий вираз:

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

в якому константа кополімеризації  $r_2$  лінійно залежить від  $r_1$ , а  $[M_1]/[M_2]$  і  $[m_1]/[m_2]$  є параметрами прямої. Кожна пара значень цих параметрів (відповідних одному досліді) дає пряму в системі координат  $r_1$ ,  $r_2$ , тобто на підставі кожного досліді можна побудувати пряму, а по точці перетину двох прямих, отриманих з двох дослідів, визначити значення  $r_1$  і  $r_2$  для досліджуваної системи. За результатами експерименту будують три прямі. Теоретично ці прямі повинні перетнутися в одній точці, однак через помилки досліді вони обмежують деяку область найбільш ймовірних значень  $r_1$ ,  $r_2$ .

#### 2. Метод Файнмана – Росса.

За експериментальними даними розраховують значення  $x$  і  $y$ :

$$x = \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \cdot \frac{[m_2]}{[m_1]}; \quad y = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left( \frac{[m_2]}{[m_1]} - 1 \right),$$

використовуючи рівняння Файнмана – Росса:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad \text{або} \quad y = r_1 x - r_2,$$

де

$$y = \frac{F}{f}(f-1); \quad x = \frac{F^2}{f};$$

$$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad \frac{[m_2]}{[m_1]} = f.$$

Після цього будують графічну залежність в координатах  $F-f$ . На вісі ординат відсікається величина, що дорівнює  $r_2$ , а  $\text{tg } \alpha = r_1$ .

Фізико-хімічні константи мономерів та ініціаторів наведені в табл. 1.11.

Т а б л и ц я 1.11

Фізико-хімічні константи мономерів та ініціаторів

Назва	Молекулярна маса	Густина, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Показник заломлення	Температура	
				плавлення, °С	кипіння, °С
Стирол	104,14	0,906	1,5469	мінус 30,6	145,2
Метилметакрилат	100,12	0,936	1,4150	мінус 48,0	100,0
Метакрилова кислота	86,09	1,0153	1,4314	мінус 182,5	160,5
Пероксид бензоїлу	242,23	—	—	107 (розкладається зі спалахом)	—
Динітрил азобісізомаляної кислоти	164,20	—	—	103	—

3. За отриманими значеннями констант кополімеризації роблять висновок про активність комономерів при полімеризації, а за добутком  $r_1 \cdot r_2$  оцінюють ефект чергування ланок у кополімері.

4. Оформити лабораторну роботу в такій послідовності:

Лабораторна робота 1.2.

Дата проведення.

Тема: Радикальна кополімеризація.

Мета роботи: Визначення констант кополімеризації \_\_\_\_\_  
(назва пари мономерів)

методом \_\_\_\_\_  
(назва методу)

Короткий вступ: у короткій конспективній формі навести дані з розд. 1.2.

Схема реакції кополімеризації досліджуваної пари мономерів у присутності конкретного ініціатора.

Описати розрахункові результати і таблицю експериментальних даних.

Графічне визначення констант кополімеризації за одним з методів виконати на міліметровому папері.

Зробити висновок.

Лабораторну роботу оформити в лабораторному журналі. Вимоги до лабораторного журналу: журнал необхідно вести в міцному зошиті з нумерованими сторінками і обов'язковою наявністю полів. У лабораторному журналі необхідно відзначати всі відомості про використовувані речовини, а також всі спостереження, що відносяться до роботи.

5. Оформлену лабораторну роботу представити викладачеві.

### **Контроль студентів та контрольні запитання**

Допуск до виконання роботи: для отримання допуску до роботи від студента вимагаються знання порядку виконання роботи і сенсу всіх проведених операцій; знання правил техніки безпеки та безумовне їх дотримання в ході роботи.

### **Здача виконаної роботи викладачеві**

При здачі студент має представити оформлену роботу. Необхідно також знати теоретичний матеріал по розділу «Кополімеризація», що включає такі *контрольні запитання*: кополімеризація, види кополімерів, практичне значення кополімеризації, константи кополімеризації, вивід диференціального рівняння Майо-Льюїса, залежність складу кополімеру від складу вихідної суміші мономерів. Схема « $Q - e$ » Алфрея – Прайса.

3. Контроль знань студентів проводиться шляхом безмашинного опитування (попередній контроль) і здачі колоквиуму.

## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

1. Пероксид бензоїлу вибухає в сухому вигляді при ударах, терті, нагріванні. При роботі з ним необхідно суворо дотримуватися запобіжних заходів: зважування, сушку, очистку необхідно проводити далеко від нагрівальних приладів, уникаючи тертя, ударів, контакту з відновниками. Зберігати пероксид бензоїлу необхідно в темряві, далеко від нагрівальних приладів у скляних або жерстяних банках у вологому стані (залити водою). У сухому вигляді пероксид бензоїлу видається працюючому в невеликій кількості, необхідній тільки для виконання поточної роботи. При попаданні на шкіру пероксид бензоїлу його слід змити спиртом.

2. Стирол – горючий вуглеводень. При роботі з ним і при його зберіганні повинні дотримуватися всіх запобіжних заходів (заходи при роботі з ЛЗР). Вибухонебезпечні об'ємні частки стиролу в суміші з повітрям при атмосферному тиску і температурі 29,3–65,3 °С знаходяться в межах від 1,1 до 6,1 %. При роботі зі стиролом слід уникати відкритого вогню, тертя і статичної електрики. Пари стиролу помірно токсичні при вдиханні. Небезпечні концентрації парів стиролу в повітрі 10–12 мг/л, що діють протягом 8 год. Слід уникати потрапляння стиролу на шкіру. Попадання стиролу всередину організму небезпечне. Якщо він випадково потрапить через рот, необхідно терміново вжити блювотного засобу, який не містить спирту і викликати лікаря. Полістирол фізіологічно нешкідливий.

3. Метилметакрилат – горючий легкозаймистий мономер, тому в робочому приміщенні не повинно бути відкритого вогню, іскристого обладнання. З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші. Пари метилметакрилату токсичні. Перша ознака гострого отруєння – пригнічений стан, порушення дихання, подразнення слизової оболонки очей. При попаданні на шкіру викликає подразнення.

4. Метакрилова кислота має запах, що нагадує запах оцтової кислоти, має місцеву припікаючу дію. При попаданні на шкіру викликає запальні явища. ГДК у повітрі 0,01 мг/л.

5. При запаюванні ампул слід дотримуватися обережності, оскільки при цьому можливий спалах парів мономерів. Перед запаюванням вміст ампули слід охолодити водою і нижню частину ампули обернути вологим рушником. При запаюванні ампул необхідно надягати захисну маску або окуляри. При розкритті ампул також необхідно надягати захисну маску або окуляри. Всі роботи вести в витяжній шафі.

### 1.3. Поліконденсація

#### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Є широко розповсюдженим методом синтезу високомолекулярних сполук. Слід підкреслити, що природні високомолекулярні сполуки утворюються виключно за рахунок цієї реакції.

Поліконденсація – це процес утворення макромолекул шляхом взаємодії один з одним реакційних центрів всіх реагентів системи.

У процесах поліконденсації мономер (мономери) в основному вичерпуються на вихідних етапах реакції і далі в системі присутні тільки полімери (олігомери), які реагують один з одним.

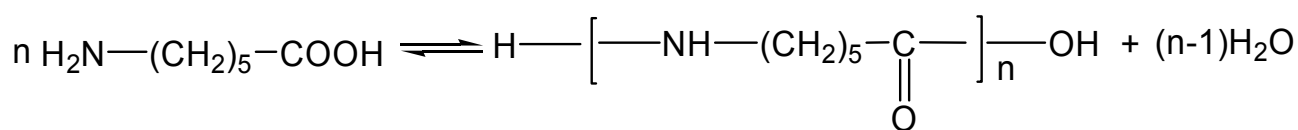
Таким чином, поліконденсацією називається ступеневий процес одержання полімерів з бі- або поліфункціональних сполук, в якому зріст макромолекул відбувається шляхом хімічної взаємодії функціональних груп молекул мономерів один з одним і з n- мерами, які накопичуються в ході реакції, а також молекул n- мерів між собою. На кінцях макромолекул, що утворюються, завжди присутні вільні функціональні групи [1, 6].

Кожен акт взаємодії при поліконденсації супроводжується зникненням у реагуючих часток функціональних груп.

Часто поліконденсація супроводжується виділенням низькомолекулярних продуктів реакції.

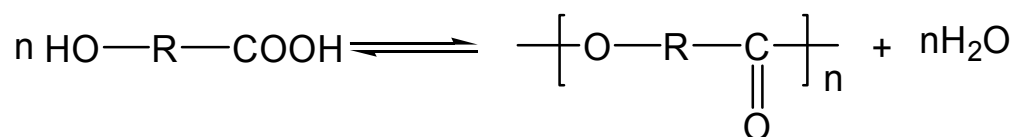
#### Мономери для поліконденсації

Як і в ланцюгових процесах отримання ВМС, будова і реакційна здатність мономерів для поліконденсації відіграють вирішальну роль. Для утворення ланцюга з молекул мономерів необхідно, щоб кожна молекула мономера прореагувала двома реакційними центрами, наприклад:



**Реакційним центром** називають активну частину (звичайно один з атомів) молекули, що безпосередньо бере участь в хімічній взаємодії. В результаті

взаємодії реакційних центрів утворюється міжланцюговий зв'язок, наприклад естерний  $-C(O)O-$  у разі реакції:



**Функціональною групою** називають частину молекули мономера, яка визначає його приналежність до того або іншого класу сполук і яка має характерну реакційну здатність. Функціональна група визначає поведінку мономера в хімічних реакціях. Наприклад, у функціональних групах  $-\text{NH}_2$  і  $-\text{OH}$  реакційними центрами є атоми водню, а в групі  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  атом азоту. Залежно від умов і в різних реакціях одна і та ж функціональна група може мати різні реакційні центри. Наприклад, при нейтралізації реакційним центром в групі  $-\text{COOH}$  є атом Н, а при реакції із спиртом (естерифікація) – атом кисню групи  $-\text{OH}$ . У хімії високомолекулярних сполук частіше використовують термін «функціональна група».

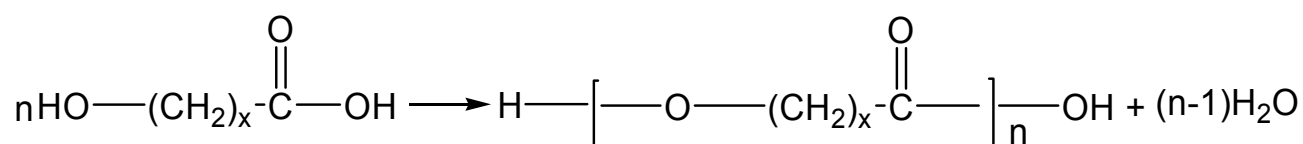
Важливою характеристикою мономерів є їх функціональність – число реакційних центрів (або функціональних груп) в одній молекулі. Від значення функціональності залежить можливість утворення лінійних, розгалужених або тривимірних макромолекул. Біфункціональні мономери при поліконденсації утворюють лінійні ланцюги.

Біфункціональні мономери можна розділити на три основні класи:

1. Мономери, що містять різні функціональні групи, здатні взаємодіяти одна з одною:

оксикислоти ( $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ );

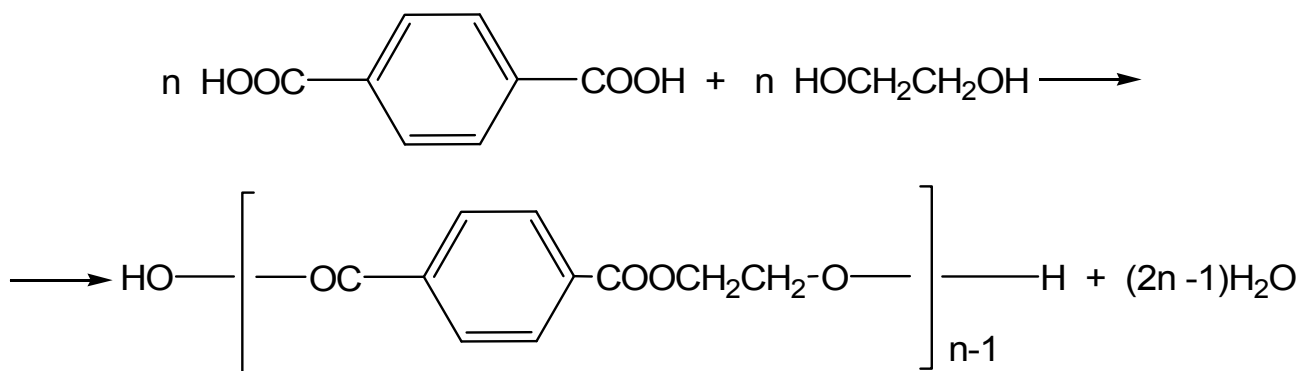
амінокарбонові кислоти ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ )



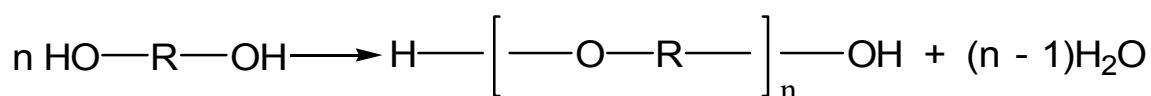
2. Мономери, що містять однакові функціональні групи, не здатні в умовах реакції взаємодіяти одна з одною: наприклад, діаміни ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ ), дикарбонові кислоти ( $\text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH}$ ) та їх похідні.

Для протікання поліконденсації в цьому випадку потрібно два мономери, наприклад, дикарбонова кислота і гліколь.

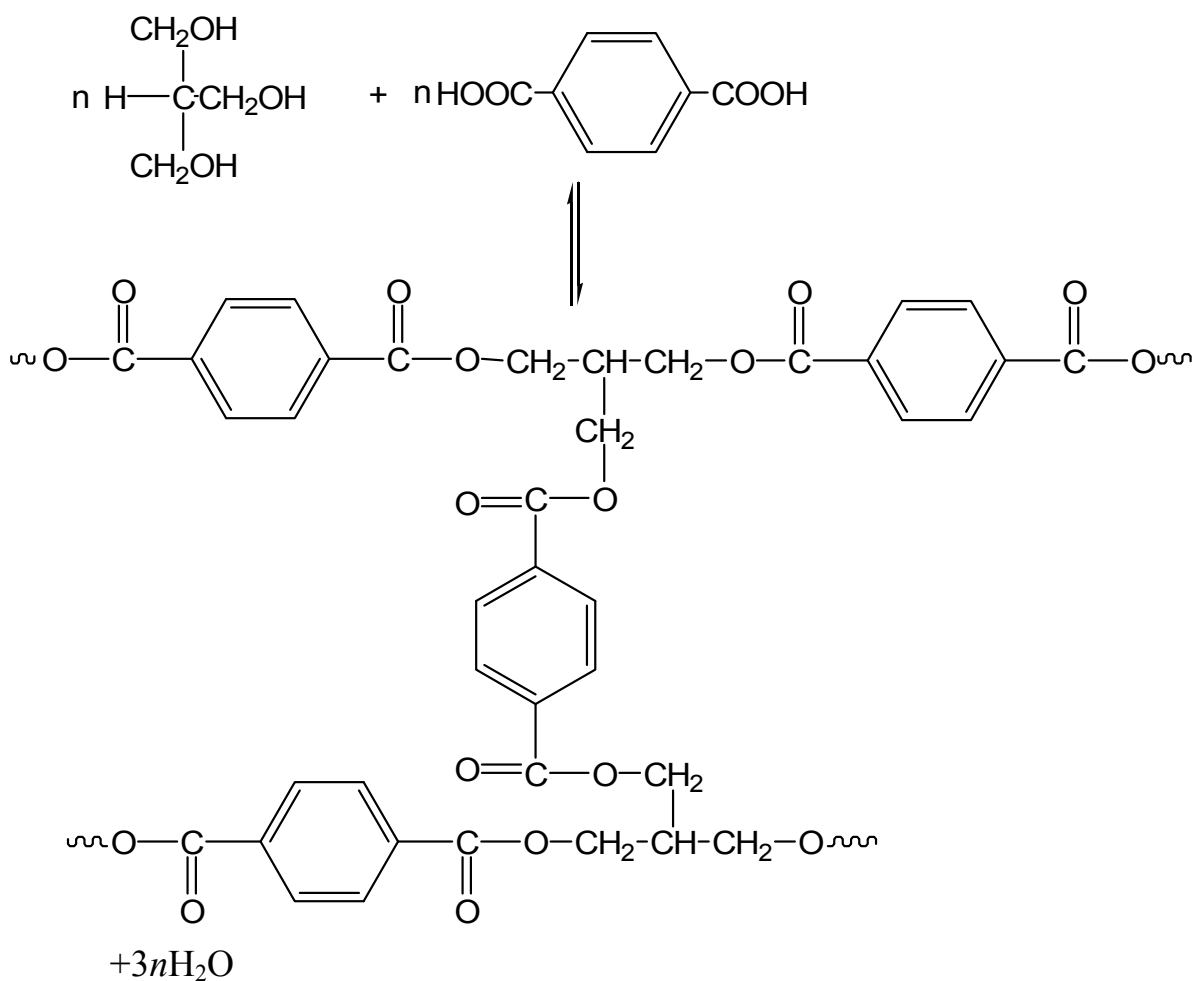




3. Мономери, що містять однакові, функціональні групи, здатні взаємодіяти одна з одною, наприклад, гліколі:



Якщо ж один або обидва вихідні мономери мають три або більше функціональних груп, то можливе утворення тривимірного просторового полімеру. Наприклад, при поліконденсації триметилолметана і терефталевої кислоти:



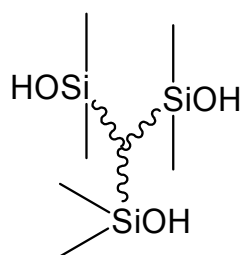
Тривимірна поліконденсація характеризується точкою гелеутворення (момент утворення нерозчинного полімеру). Ступінь перетворення в точці гелеутворення визначається функціональністю мономера.

Зв'язок між гелеутворенням і ступенем завершеності реакції  $X$  може бути встановлений на підставі рівняння Карозерса для еквімолярного співвідношення функціональних груп:

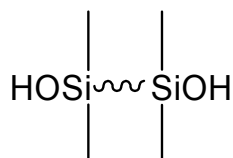
$$X = \left[ \frac{2}{f_{\text{сер}}} - \left( \frac{2}{nf_{\text{сер}}} \right) \right],$$

де  $f$  – середній ступінь функціональності; при  $n \rightarrow \infty$ ,  $X_{\infty} = \frac{2}{f_{\text{сер}}}$ .

Якщо  $f_{\text{сер}}=2$  у разі біфункціонального мономера, то  $x = 1$ , тобто реакція йде до повного завершення з утворенням тільки лінійних полімерів без гелеутворення. Якщо  $f_{\text{сер}}=3$ , то ступінь завершеності у момент гелеутворення складає  $2/3$ , якщо  $f_{\text{сер}}=4$ , то реакція до гелеутворення протікає всього на 50 %, якщо реакція не ускладнена побічними процесами. При використанні сумішей мономерів різної функціональності середню функціональність цієї суміші розраховують з урахуванням молярної частки кожного з мономерів. Наприклад, середня функціональність суміші двох молей сілоксантріола



і чотирьох молей сілоксандіола



буде дорівнювати

$$f_{\text{сер}} = 3 \frac{2}{6} + 2 \frac{4}{6} = 2,33.$$

Правило Карозерса виконується не завжди з наступних причин:

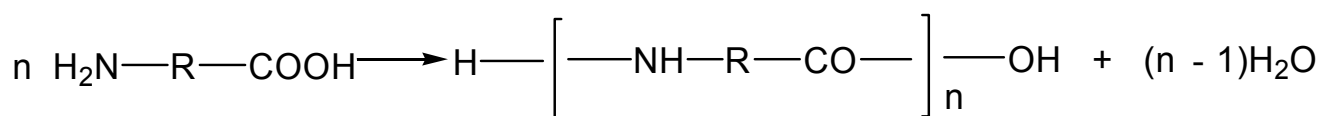
а) відмінність в реакційній здатності функціональних груп, внаслідок чого вони вступають в реакцію в різних умовах, що може для поліфункціонального мономера привести до утворення не тривимірного, а лінійного полімеру; олігомери, що утворюються, також можуть мати різну реакційну здатність, можуть протікати реакції циклізації та інші.

б) відмінність в реакційній здатності може виникати в результаті реакції при форміруванні олігомерів.

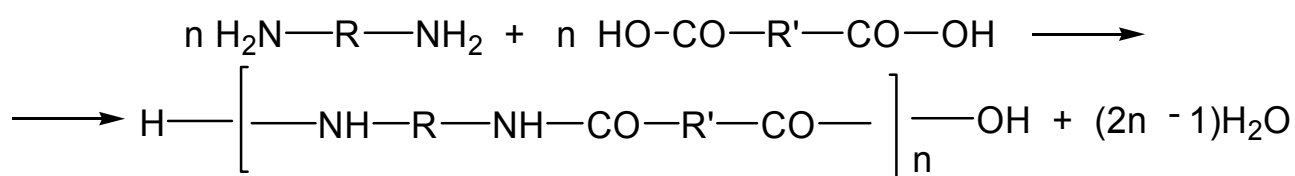
в) взаємне розташування функціональних груп в молекулі мономера, яке може сприяти утворенню циклів в ланцюзі замість тривимірного полімеру.

Розрізняють:

Гомополіконденсацію – реакції, в яких бере участь мінімально можливе для даного випадку число типів мономерів або тільки молекули одного мономера, що містить два типи функціональних груп. Синтез поліамідів з амінокислот:

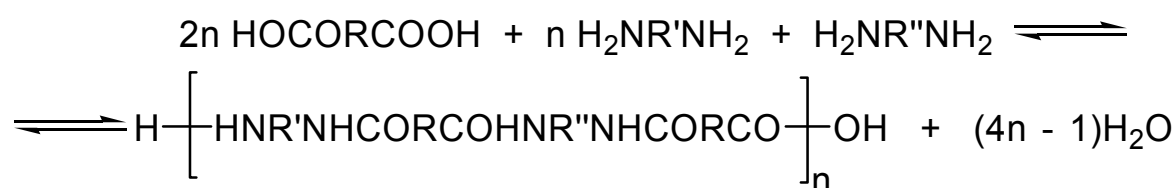


Гетерополіконденсацію – реакції за участю молекул мономерів, що містять різні функціональні групи, здатні взаємодіяти один з одним, наприклад діаміни з дикарбоновими кислотами:



Також розрізняють і мономери – для гомополіконденсації і гетерополіконденсації.

Реакцію, в якій окрім мономерів, необхідних для її протікання, беруть участь і інші мономери, називають співполіконденсацією, наприклад



Співполіконденсація може відбуватися і при взаємодії двох мономерів, кожен з яких здатний самостійно вступати в гомополіконденсацію, наприклад, при поліконденсації двох аміно- або оксикислот.

По просторовій будові отримуваних полімерів розрізняють лінійну і тривимірну поліконденсацію.

При лінійній поліконденсації з біфункціональних мономерів отримують лінійні полімери, при тривимірній – з мономерів з трьома або більшим числом функціональних груп, утворюються розгалужені або тривимірні (сітчасті, зшиті) структури.

Виділяють також особливі види поліконденсаційних процесів – полікоординацію і поліциклізацію (поліциклоконденсацію).

При поліконденсації реакцію можна зупинити шляхом охолодження на будь-якій стадії і виділити проміжні продукти.

Теоретично при реакції поліконденсації ріст макромолекул припиняється тоді, коли прореагували всі функціональні групи.

Практично макромолекули відрізняються ступенем полімеризації, полідисперсністю, що пояснюється протіканням побічних процесів, а також тим, що зазвичай поліконденсація є зворотною реакцією.

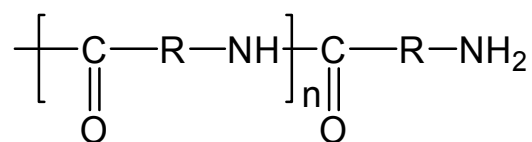
Крім того, по мірі збільшення молекулярної маси зростають просторові затруднення, тому поліконденсація зупиняється, не доходячи до кінця.

Ступінь вичерпання функціональних груп називається повнотою або глибиною поліконденсації і залежить від ретельності видалення з реакційної зони низькомолекулярних продуктів, що перешкоджають зсуву рівноваги у бік утворення полімеру.

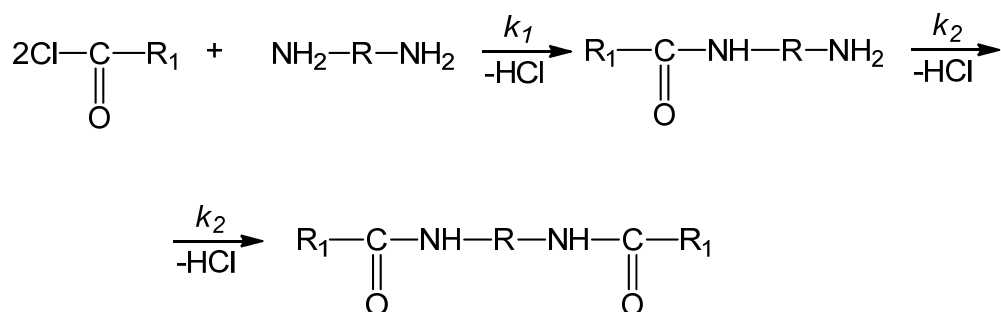
Реакції поліконденсації використовують для отримання поліестерів, поліамідів, феноло-альдегідних, сечовино-альдегідних та ін. полімерів.

### **Реакційна здатність мономерів і олігомерів**

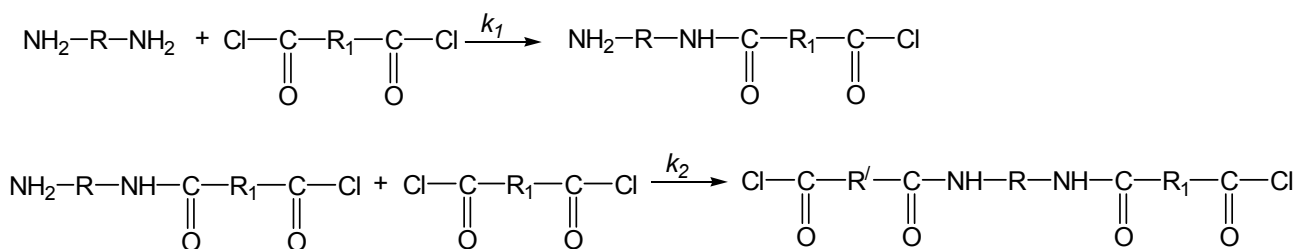
Основоположними принципом ступеневих реакцій утворення макромолекул є запропонований Флорі принцип незалежності реакційної здатності функціональних груп від довжини ланцюга, з яким вони пов'язані. Наприклад, активність кінцевої аміногрупи в ланцюзі

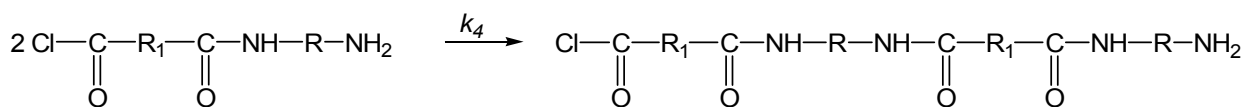
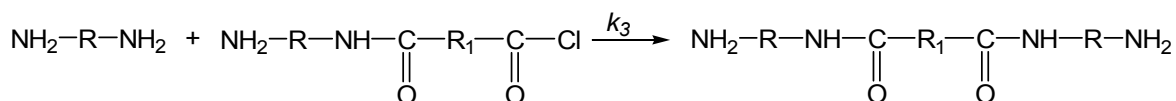


передбачається однаковою незалежно від значення  $n$ . Для більшості процесів поліконденсації експериментально встановлено, що принцип Флорі дотримується при  $n \geq 5-10$ . Що стосується вихідних мономерів і первинних продуктів конденсації (димерів, тримерів), то реакційна здатність їх функціональних груп може бути різною. Наприклад, при ацилюванні діамінів відбувається послідовне заміщення першої і другої  $\text{NH}_2$ -груп з константами швидкості реакції відповідно  $k_1$  і  $k_2$ :



Для багатьох діамінів аліфатичного ряду константи  $k_1 = k_2$  і зміна числа моно- і дизамічених продуктів визначається тільки концентраційними чинниками. Для ароматичних і деяких аліфатичних діамінів  $k_1 \neq k_2$  тому заміщення першої аміногрупи викликає зміну активності другої. Відомі випадки, коли  $k_1/k_2 > 1$  і  $k_1/k_2 < 1$ . Мономери, в яких активність другої функціональної групи змінюється після перетворення першої, називають мономерами з взаємозалежними функціональними групами, а відношення  $k_1/k_2$  – коефіцієнтом взаємозалежності функціональних груп. Це характерно і при взаємодії двох біфункціональних мономерів: в цьому випадку початок процесу характеризується чотирма константами швидкості, наприклад:





Відмінність між  $k_1$  і  $k_2$  може бути дуже значною. Так, для ароматичних діамінів і ароматичних дихлорангідридів дикарбонових кислот відношення  $k_1/k_4$  змінюється від 6 до 73. Це відношення визначає відносну реакційну здатність мономерів і олігомерів. При переході від мономерів до ди-, три-, тетрамерів і до довших олігомерів відмінність в реакційній здатності функціональних груп зменшується і до таких систем може застосовуватися правило Флорі.

Є випадки порушення принципу Флорі. Активність кінцевих груп олігомера може відхилитися як у бік зменшення, так і у бік підвищення їх активності. Основними причинами відхилення є наступні:

а) конфігураційні ефекти – зміна реакційної здатності кінцевої групи макромолекули під впливом сусідніх ланок;

б) конформаційні ефекти – зміна активності кінцевої групи за рахунок зміни форми макромолекули (наприклад, її згортання в поганому розчиннику);

в) асоціації макромолекул в розчині, що екранують кінцеві групи і зменшують їх рухливість;

г) зміна діелектричної проникності середовища за рахунок зникнення одного типу груп і появи інших і т. п.

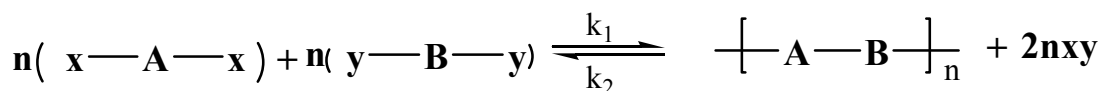
Реакційну здатність характеризують константами швидкості реакції реагенту в стандартних умовах, проте для процесів поліконденсації їх визначення ускладнене. Тому для порівняльної оцінки хімічної активності поліконденсаційних мономерів часто використовують непрямі методи, засновані на порівнянні фізико-хімічних характеристик мономерів.

Наприклад, встановлений взаємозв'язок констант іонізації зі швидкістю реакції. Активність мономерів може бути також оцінена за термохімічними даними: відповідно до правила Полянї – Еванса – Семенова чим вище тепловий ефект реакції, тим нижче її енергія активації і, отже, вище швидкість.

$$E = A - \alpha \Delta H; \quad \alpha = 0 \div 1; \quad A - \text{константа.}$$

### Рівновага в поліконденсаційних процесах

Як і будь-який хімічний процес, поліконденсація, яка представлена в загальному вигляді рівнянням



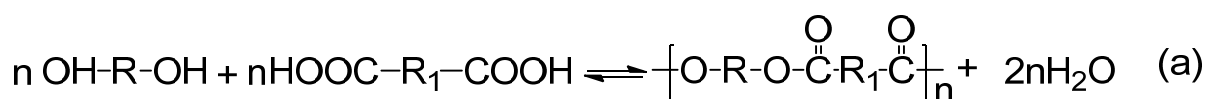
характеризується певними константами прямої і зворотної реакції, а відношення цих констант є константою рівноваги даної реакції:

$k_1$  –пряма;

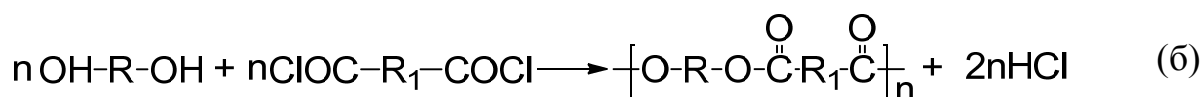
$k_2$  –зворотня;

$k_2$  –зворотня.

Принципово, поліконденсація може бути як зворотною (а)



так і незворотною (б)



Іноді зворотні реакції називають рівноважними, а незворотні – нерівноважними, проте терміни «рівноважний» і «нерівноважний» доцільніше відносити до стану(положенню рівноваги), а не до процесів.

У рівноважному стані константу рівноваги  $K_p$  можна виразити через рівноважні концентрації реагентів, що становлять, наприклад, для реакції (а)

$$K_p = \frac{[-\text{COO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}] \cdot [\text{COOH}]}$$

Якщо виразити частку функціональних груп (ОН і СООН), що прореагували, в даному прикладі через  $x$  і прийняти, що константи рівноваги на всіх стадіях однакові, то це рівняння можна переписати у вигляді

$$K_p = \frac{x_p}{(1-x_p)^2},$$

де  $x_p$  – завершеність процесу в рівноважному стані.

Для завершальних етапів поліконденсації (а вони найбільш важливі при синтезі високомолекулярних сполук)

$$k_p = \frac{1}{(1-x_p)^2} \text{ і далі, коли } x_p \rightarrow 1, \quad x_p = 1 - \frac{1}{k_p^{0,5}}.$$

Певної межі між зворотними і незворотними процесами поліконденсації немає. Одні автори відносять до зворотних реакцій з  $K_p$  до  $10^3$ , інші – до  $10^1$ .

Окрім констант рівноваги зворотні і незворотні поліконденсаційні процеси значно розрізняються константами швидкості, теплотами реакції і енергіями активації (табл. 1.12): незворотні процеси характеризуються вищою швидкістю, більшою теплотою реакції і меншою енергією активації.

Т а б л и ц я 1 . 1 2

Деякі термодинамічні і кінетичні характеристики процесів поліконденсації

Показник	Значення показника для процесу	
	зворотного	незворотного
Константа рівноваги	до 10	до $10^{25}$
Теплота реакції, кДж/моль	$\gg 130$	$\gg 340$
Константа швидкості*, л/(моль·с)	$10^{-7}-10^{-3}$	$\gg 10$
Енергія активації, кДж/моль	40–60	4–65

\* – у оптимальному для кожного типу реакцій інтервалі температур.

У тих випадках, коли поліконденсація протікає без утворення низькомолекулярного продукту, середній ступінь полімеризації виявляється пов'язаним з константою рівноваги простим співвідношенням

$$\bar{n} = \sqrt{K_p},$$

а у разі виділення низькомолекулярного продукту Z:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[Z]}},$$

тобто, при малих значеннях  $K_p$  утворення високомолекулярного продукту затруднене, тому при синтезі полімерів зворотньою поліконденсацією використовують спеціальні прийоми, зокрема видалення з сфери реакції низькомолекулярного продукту (пониження концентрації Z).



Важливий прийом для підвищення  $K_p$  – зниження температури реакції. Як і для будь-якої екзотермічної реакції, в зворотній поліконденсації константа рівноваги з підвищенням температури зменшується. Для одержання більш високомолекулярних продуктів першу стадію процесу проводять при вищій температурі з отриманням олігомерів (виграш в швидкості), а завершують процес при нижчій температурі з видаленням у вакуумі низькомолекулярного продукту (якщо він виділяється). При цьому відбувається ріст  $K_p$  і, отже, молекулярної маси.

Для незворотної поліконденсації  $\bar{n} \leq \sqrt{\frac{K_p}{[Z]}}$ , тобто молекулярна маса

визначається не термодинамічними, а кінетичними факторами – співвідношенням між швидкостями реакцій утворення макромолекул і припинення їх росту.

### Стадії поліконденсаційних процесів

Так само, як і ланцюгові, ступеневі процеси синтезу макромолекул включають три основні стадії:

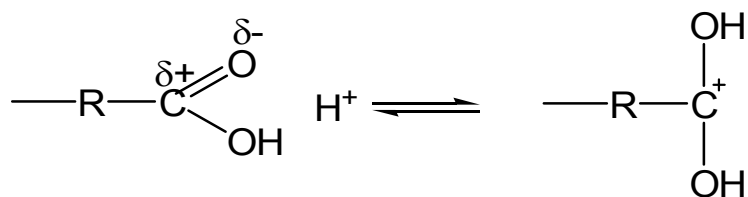
- виникнення реакційних центрів, як в молекулах мономера, так і в молекулах олігомерів, що утворюються;
- утворення макромолекул, в результаті взаємодії реакційних центрів мономерів, олігомерів, полімерів (ступеневий ріст ланцюгів);
- припинення утворення макромолекул з-за дезактивації кінцевих функціональних груп і зниження їх реакційної здатності.

Більшість поліконденсаційних процесів є каталітичними; каталізатором в них є або один з вихідних компонентів (наприклад, дикарбонова кислота), або речовини, що спеціально вводяться. По механізму утворення реакційних центрів поліконденсаційні процеси розділяють на чотири основні типи:

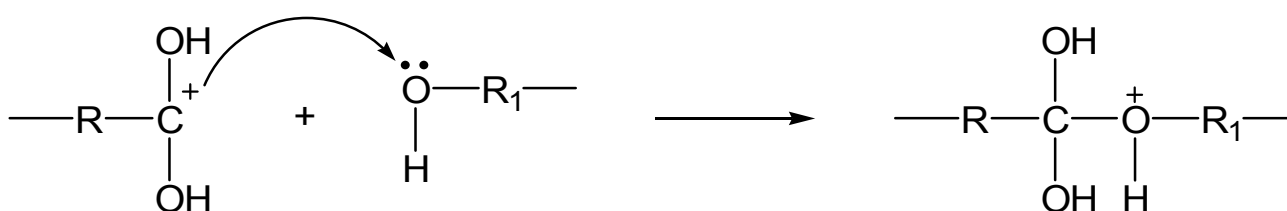
- 1) катіонна поліконденсація;
- 2) аніонна поліконденсація;
- 3) іонно-координаційні процеси;
- 4) вільнорадикальна поліконденсація.

Прикладом поліконденсації, що протікає по катіонному механізму, можуть бути реакції поліетерифікації і поліамідування. Механізм реакції дикарбо-

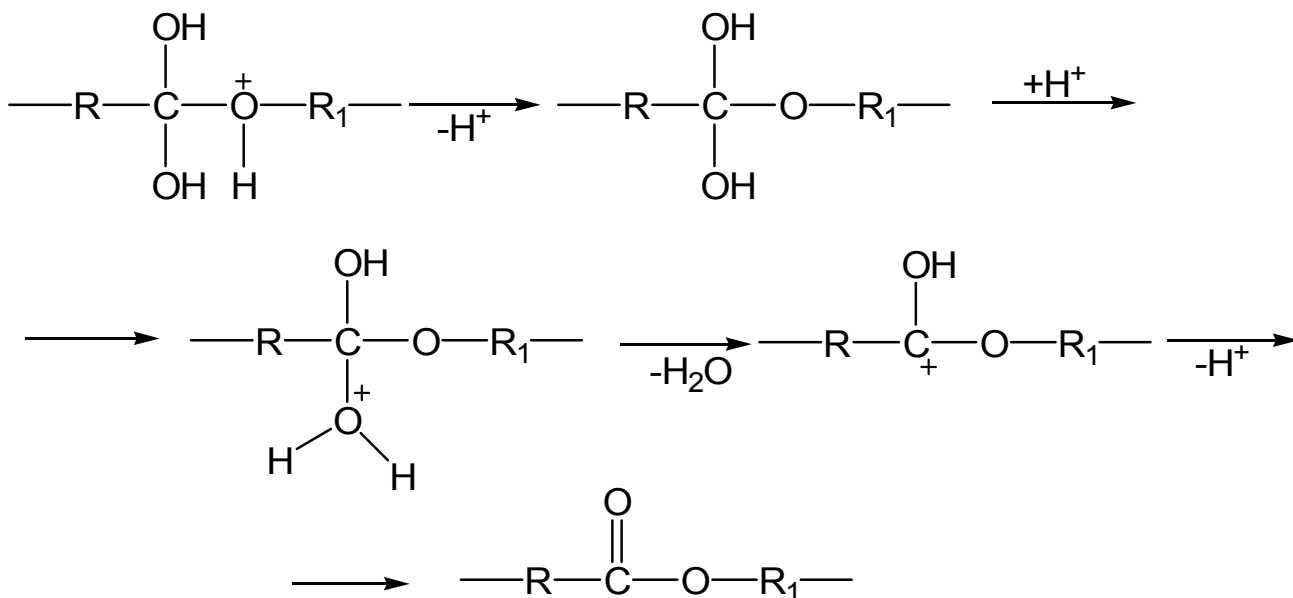
нових кислот з гліколями, що каталізується протонами (їх джерелом може бути як вихідна дикарбонова кислота, так і органічна або неорганічна кислота, що спеціально вводиться), включає протонування карбоксильної групи:



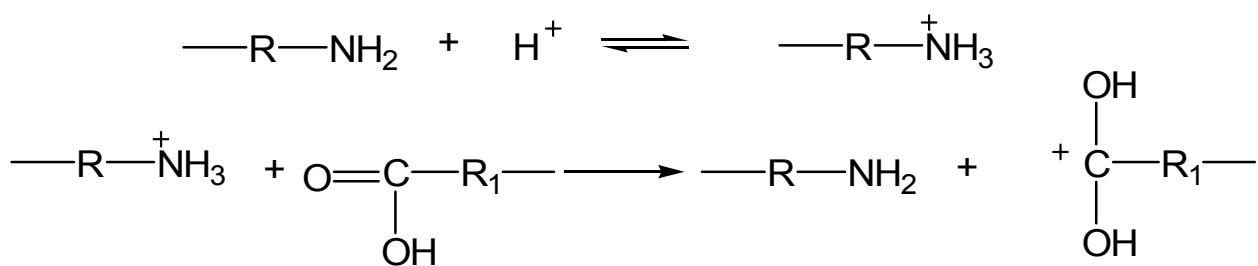
і подальшу атаку іоном карбонія ОН-групи гліколя:



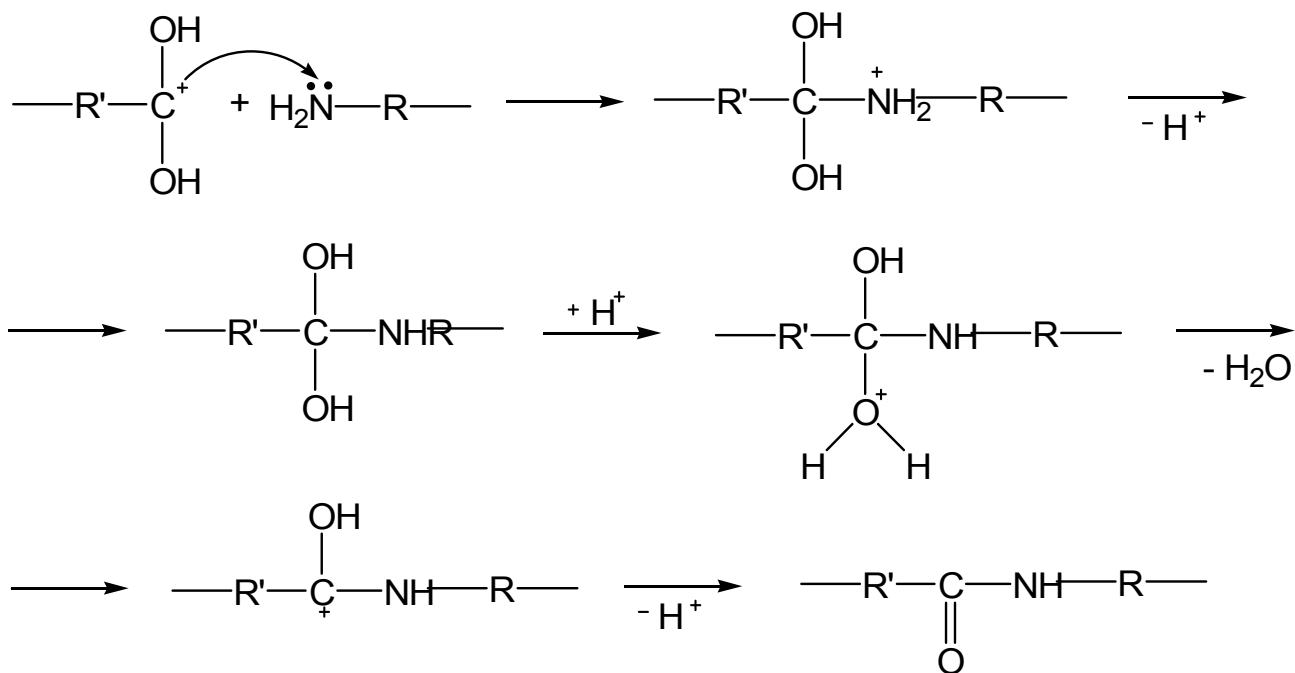
Оксонієвий катіон стабілізується відщепленням протона, який, приєднуючись до однієї з ОН-груп, сприяє наступному відщепленню води:



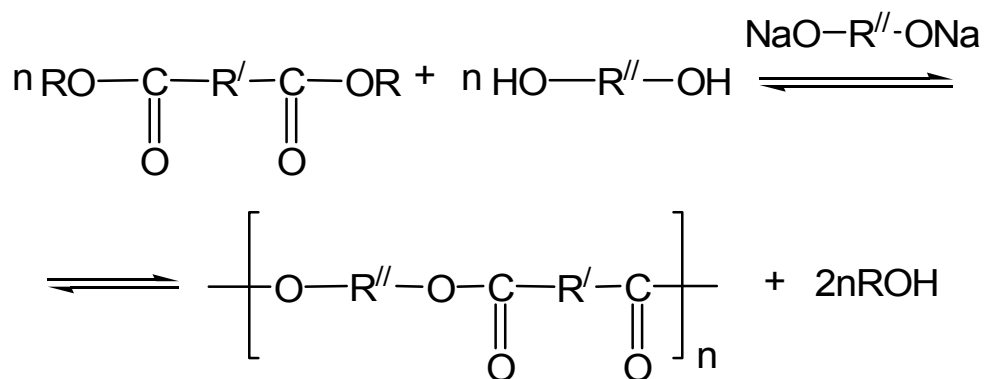
При поліамідуванні процес починається з протонування аміногрупи вихідного мономера і взаємодії амонійного катіона, що утворився, з карбоксильною групою:



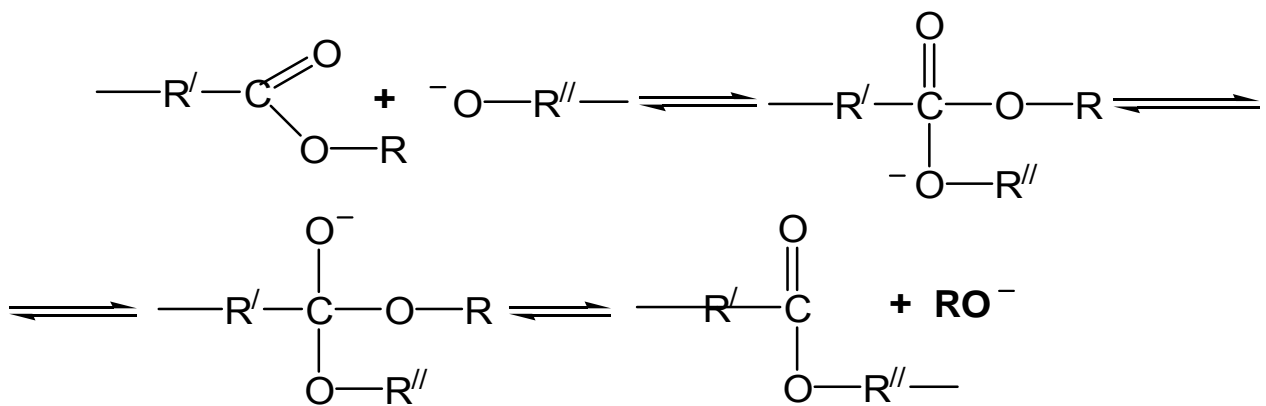
Подальше перетворення реакційного центру, що сформувався, – карбокатиона – аналогічно приведеному вище для поліетерифікації:



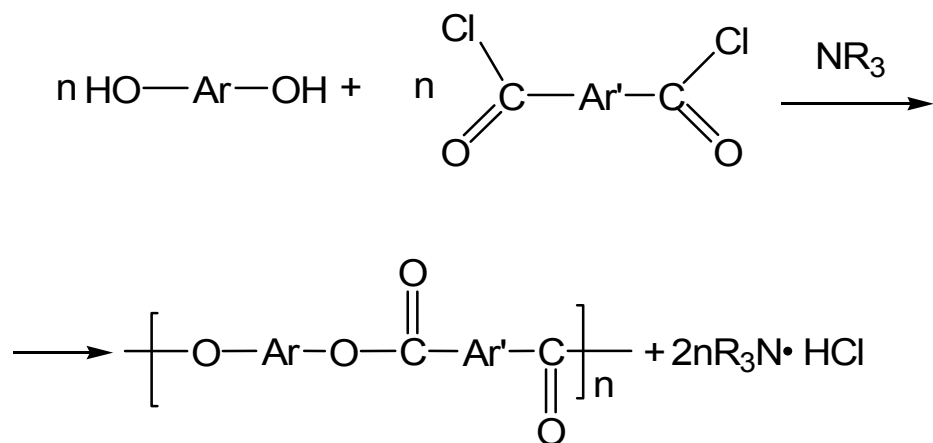
Прикладом аніонної поліконденсації є поліпереетерифікація естерів дикарбонових кислот гліколями, яку катализують гліколями лужних металів,:



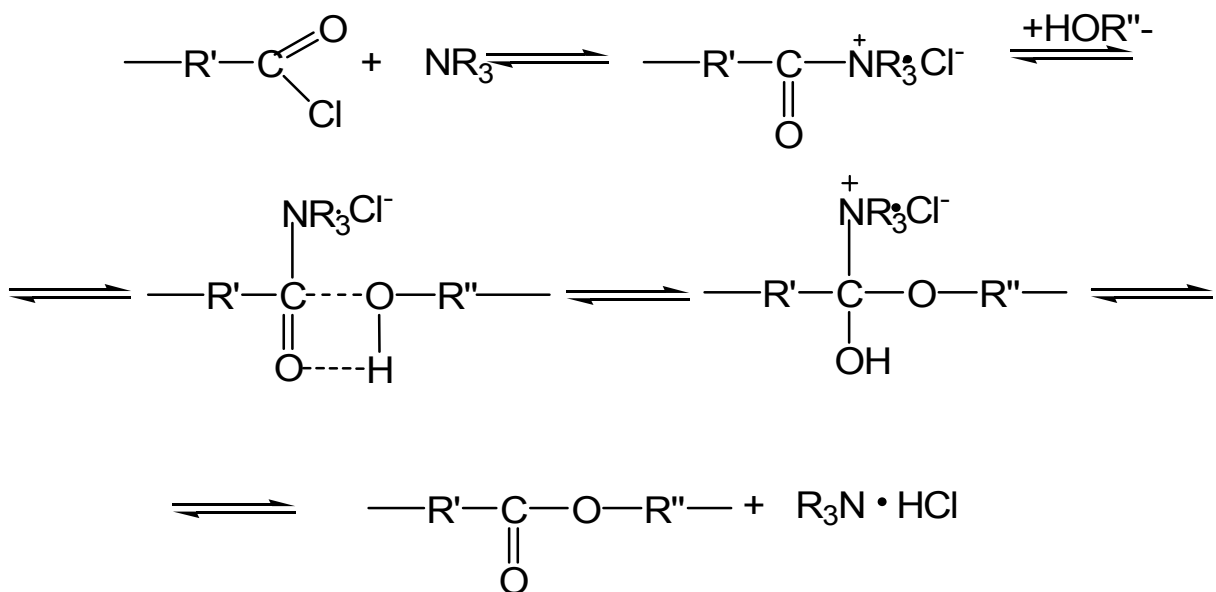
Утворення активного центру в цьому випадку пов'язане з атакою гліколевого аніона на атом вуглецю карбонільної групи і утворенням оксонієвого аніона, перетворення якого з відщепленням аніона  $\text{RO}^-$  приводить до утворення міжланцюгового зв'язку між реагуючими олігомерами:



Іонно-координаційний механізм характерний для процесів поліконденсації дихлорангідридів дикарбонових кислот з бісфенолами у присутності третинних амінів (синтез поліарилатів):



Формування активних центрів в цьому випадку пов'язане з утворенням іонного зв'язку між молекулою третинного аміну і хлорангідридною групою, подальшою координацією солі з молекулою бісфенолу і перетвореннями по схемі:

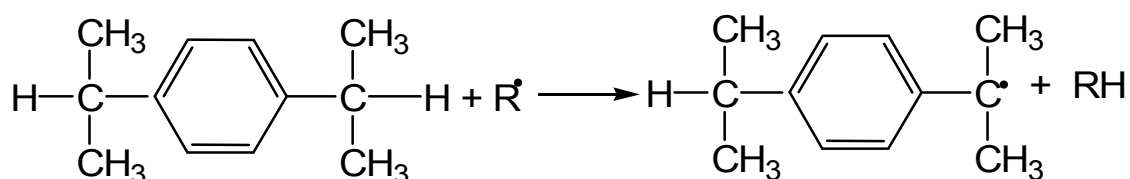


У всіх розглянутих вище випадках функціональні групи у вихідних мономерів були присутні заздалегідь, і каталіз процесу полягав лише в переводі їх в активний для даної взаємодії стан. Проте у багатьох випадках функціональні групи формуються безпосередньо в поліконденсаційному процесі.

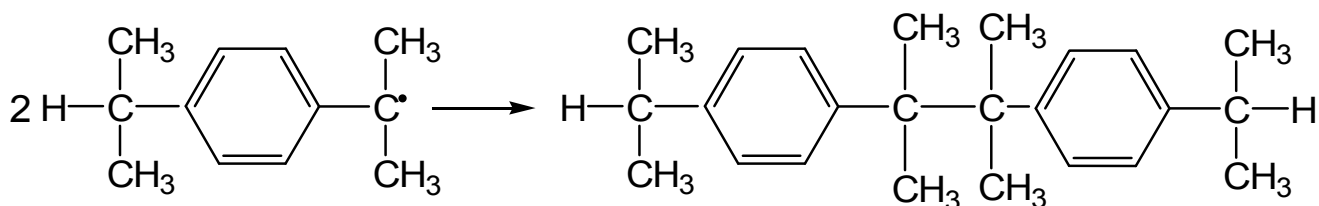
Типовими прикладами радикальної поліконденсації є реакції утворення радикалів в процесах полірекомбінації:

П р и к л а д .

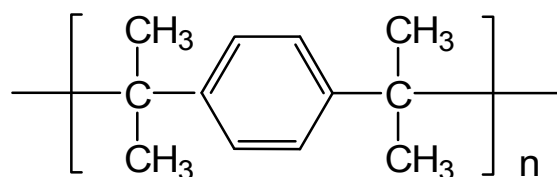
При нагріванні у присутності пероксиду мономер з рухомим атомом водню, наприклад, діізопропенілбензол, в результаті реакції з пероксидним радикалом утворює алкільний радикал



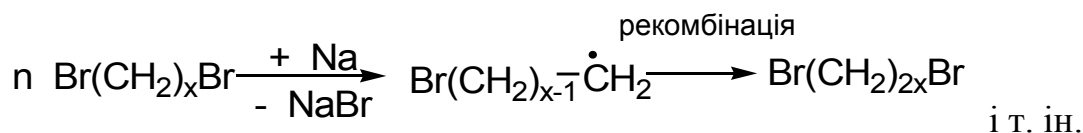
здібний до рекомбінації:



Далі відбувається відрив третинного атома водню від димера і подальша рекомбінація радикала, що утворився, з йому подібним; в результаті радикальна по механізму реакція приводить до ступеневого формування ланцюга будови:



Ще одним прикладом радикального ступеневого процесу полімеротворення є реакція  $\alpha, \omega$  – дибромалкана з натрієм, яка приводить до утворення поліметилена (поліетилену) поліконденсаційним методом.



Ця реакція також є типовою полірекомбінацією, при цьому генерація радикалів відбувається за рахунок взаємодії кінцевих С–Br зв'язків з натрієм.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 1.3.1

#### Кінетика зворотної поліконденсації

**Мета роботи:** вивчення кінетики лінійної поліконденсації при одержанні поліестерів; визначення енергії активації поліконденсації [1, 6].

#### Загальні положення

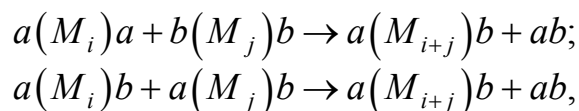
#### Етапи виконання роботи та пояснення до них

##### 1. Проведення реакції поліконденсації

При поліконденсації високомолекулярні сполуки утворюються за рахунок зростання полімерних ланцюгів, що відбувається шляхом хімічної взаємодії функціональних груп як вихідних молекул, так і молекул, які утворюються в ході реакції, і супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту.

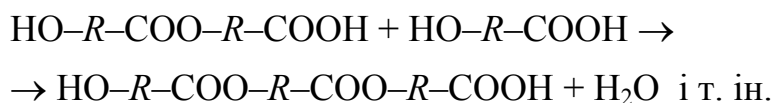
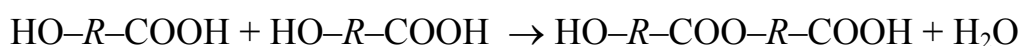
Мономери, які використовуються в реакціях поліконденсації, повинні містити дві або більше функціональних груп, здатних брати участь в обмінних реакціях або реакціях заміщення. При поліконденсації елементарний склад ланки полімеру не збігається зі складом вихідних речовин.

Хімічний акт росту ланцюга при поліконденсації можна представити таким чином:

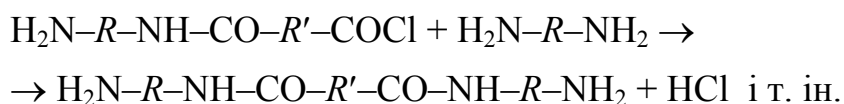
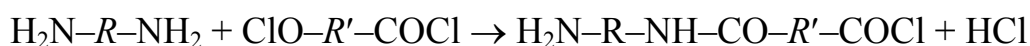


де  $M_i$ ,  $M_j$ ,  $M_{i+j}$  – відповідно  $i$ ,  $j$ ,  $i+j$  – міри, причому  $i, j$  можуть бути будь-яким цілим числом і навіть одиницею;  $a$  і  $b$  – молекулярні фрагменти, які відщеплюються в ході реакції;  $ab$  – низькомолекулярний продукт.

Прикладами для вивчення можуть служити реакції поліетерифікації:



і поліамідування:



Відомі реакції, в яких подібно до поліконденсації зростання макромолекул здійснюється шляхом взаємодії функціональних груп, що утворилися в ході реакції n-мерів, але які не супроводжуються виділенням низькомолекулярних продуктів. Такі процеси називають іноді поліприєднанням.

Реакції поліконденсації можна здійснювати в умовах, близьких до рівноважних (зворотна поліконденсація), або коли рівновагу зрушено в бік утворення полімеру (незворотна поліконденсація). У деяких випадках при взаємодії функціональних груп паралельно конденсації може протікати реакція утворення циклів.

У лінійній поліконденсації беруть участь біфункціональні мономери, що призводять до отримання лінійних полімерів.

Для проведення сітчастої тривимірної поліконденсації необхідне використання мономерів з трьома або більшою кількістю функціональних груп. В цьому випадку утворюються просторово зшиті полімери.

Виділяють також циклополіконденсацію, що приводить зазвичай до отримання драбинчастих полімерів, що мають структуру двох паралельних ланцюгів, з'єднаних поперечними зв'язками.

Поліконденсацію, в якій беруть участь біфункціональні мономери одного типу, називають гомополіконденсацією.

Поліконденсацію, в якій беруть участь мономери різних типів, називають гетерополіконденсацією.

До співполіконденсації відносять процеси за участю двох або більшої кількості мономерів, кожен з яких здатний утворити власний полімер.

Інтерспівполіконденсація протікає з одночасною участю трьох мономерів:  $a - R'-a$ ,  $b - R''-b$  і  $c - R'''-c$ ; у перших двох, названих співмономерами, групи « $a$ » і « $b$ » між собою не взаємодіють, а взаємодіють тільки з функціональною групою « $c$ » інтермономеру.

## 2.. Визначення впливу факторів на процес протікання поліконденсації

### 2.1. Вплив концентрації мономеру

Утворення полімеру в процесі поліконденсації протікає ступенево через утворення димерів, тримерів, тетраметрів і т. ін. Молекулярна маса збільшується повільно, одночасно вичерпуються функціональні групи. Швидкість реакції визначається швидкістю вичерпання функціональних груп. Молекулярна маса залежить від ступеню вичерпання функціональних груп і значною мірою від еквівалентності цих груп. Велике значення молекулярної маси можна отримати тільки при ступеню перетворення функціональних груп  $P > 0,98$ . Звідси випливає, що в більшості випадків поліконденсацію потрібно вести періодичним способом до найбільш високого ступеню перетворення.

### 2.2. Вплив температури

Залежність константи швидкості реакції від температури описується рівнянням Арреніуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Співвідношення швидкостей реакції циклізації і поліконденсації визначає співвідношення виходів циклічного з'єднання та лінійного полімеру:

$$\frac{\omega_{\text{ц}}}{\omega_{\text{п}}} = \frac{k_{\text{ц}}[B]}{k_{\text{п}}[B]} = \frac{k'_{\text{ц}}}{k'_{\text{п}}}$$

де  $\omega_{\text{ц}}$  – швидкість циклізації;  $\omega_{\text{п}}$  – швидкість поліконденсації;  $k'_{\text{ц}}$  – ефективна константа швидкості циклізації;  $k'_{\text{п}}$  – ефективна константа швидкості поліконденсації (у значення ефективної константи входить концентрація каталізатору);  $[B]$  – концентрація біфункціонального з'єднання з різними функціональними групами.



Отже, співвідношення швидкостей утворення циклів і лінійного полімеру буде визначатися значеннями констант швидкості.

Позначивши відношення  $\frac{k'_{\text{ц}}}{k'_{\text{л}}}$  через  $L$  і підставляючи значення  $k$  в  $k'_{\text{л}}$  (2),

отримаємо:

$$L_1 = \frac{A'_{\text{ц}}}{A'_{\text{л}}} \cdot e^{\frac{E_{\text{л}} - E_{\text{ц}}}{RT}}$$

Для будь-якої іншої температури  $T_2$

$$L_2 = \frac{A_{\text{ц}}}{A_{\text{л}}} \cdot e^{\frac{E_{\text{л}} - E_{\text{ц}}}{RT_2}}$$

Співвідношення  $L_2/L_1$  визначає відносну зміну виходу циклічного з'єднання при зміні температури від  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\frac{L_2}{L_1} = e^{\frac{E_{\text{л}} - E_{\text{ц}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Тому що предекспоненціальні множники слабо залежать від температури, то їх можна скоротити. Тоді напрямок реакції буде залежати від значення енергії активації. Якщо  $E_{\text{ц}} = E_{\text{л}}$  (відношення  $L_2/L_1=1$ ), то зміна температури не впливає на напрямок реакції.

### Механізм поліконденсації

Швидкість лінійної поліконденсації вимірюється швидкістю зміни концентрації однієї з функціональних груп –  $C_A$  або  $C_B$ .

$$-\frac{dc_a}{dt} = -\frac{dc_b}{dt} = k_1 c_{\text{кат}} \cdot c_a \cdot c_b = k \cdot c_a \cdot c_b$$

де  $C_{\text{кат}}$  – концентрація каталізатора, що вважається постійною протягом всього процесу;  $k = k_1 \cdot C_{\text{кат}}$  – ефективна константа швидкості.

Приймаючи, що  $C_A \approx C_B \approx C$ , отримаємо:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

Інтегруючи це рівняння і підставляючи  $C = C_p (1 - P)$ , де  $P$  – ступінь завершеності реакції по вичерпанню функціональних груп, отримуємо:

$$C_0 kt = \frac{1}{1 - P} = \text{const.}$$

Середня швидкість поліконденсації полімеру, що утворюється  $\bar{P}_n$  виражається формулою:

$$\bar{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 - P} = \text{const} + k + C_0 t.$$

Як видно з рівняння,  $\bar{P}_n$  лінійно зростає в часі. Однак при  $P > 0,99$  спостерігається відхилення від лінійної залежності.

Високомолекулярні продукти можуть бути отримані тільки при ступенях перетворення  $P > 0,95$ . При менших конверсіях утворюються лише олігомерні з'єднання.

Граничне значення ступеню поліконденсації при  $P = 1$  виражається такою формулою:

$$\bar{P}_n = \frac{1 + r}{1 - r},$$

де  $r = c_{a_0} / c_{b_0}$  – відношення вихідних концентрацій функціональних груп.

Насправді  $P$  ніколи не досягає 1 і граничне значення:

$$\bar{P}_n = \frac{1 + r}{1 - r - 2rp}.$$

Для одержання продуктів високої молекулярної маси склад суміші має бути дуже близький до стехіометричного, наприклад для  $r = 0,91$ ,  $P_n = 10$ , для  $r = 0,99$ ,  $P_n = 100$ . Тільки при  $r = 0,999$   $P_n = 1000$ . Розрахунок зроблений для  $P = 1$  (насправді граничне значення  $P_n$  нижче).

*Реактиви і матеріали:* відповідно до табл. 1.13, реактиви для визначення карбоксильних груп і кислотного числа, листи з металевої фольги.

*Обладнання і посуд:* реакційний прилад, колби для титрування, піщана баня.

## Методика роботи

### Одержання поліефірів

Перед початком роботи кожен студент зобов'язаний отримати у викладача завдання, що включає назву мономерів, з якими належить працювати і варіант одержання поліефіру з даних мономерів відповідно до табл. 1.13. Один варіант роботи виконують двоє студентів. Рецепт у обох студентів повинна бути однаковою (табл. 1.13), а поліконденсацію необхідно провести одному при 150 °С, а другому при 170 °С.

Таблиця 1.13

Рецептури і температури отримання поліефірних смол лінійної будови

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Кількість компонентів, молі							
Адипінова кислота	1	1.1	–	–	–	1	1	–
Себацінова кислота	–	–	1	1,1	1	–	–	1,1
Етиленгліколь	1.1	1	–	–	–	1	–	1
Диетиленгліколь	–	–	1.1	1	1	–	1,1	–
Температура (1-й студент)	150	150	150	150	150	150	150	150
Температура (2-й студент)	170	170	170	170	170	170	170	170

Уважно ознайомитись з порядком виконання роботи і з довідковими даними, необхідними для виконання роботи, уточнивши неясні питання у викладача.

Уважно вивчити правила техніки безпеки і неухильно дотримуватися їх при виконанні роботи.

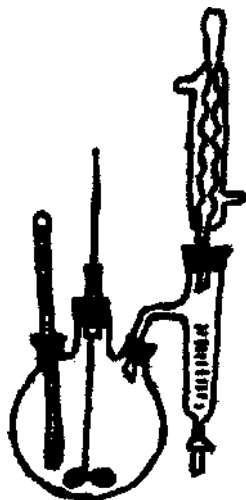
Отримати у викладача допуск для виконання роботи.

Приступити до виконання роботи.

Для отримання поліефірних смол лінійної будови з дикарбонових кислот і гліколів відповідно з отриманим завданням необхідно:

- 1) зібрати прилад для одержання поліефіру відповідно до рис. 1.1;
- 2) розрахувати в грамах кількість завантажуваних компонентів, необхідну для отримання поліефіру відповідно до мольного співвідношення, зазначеного у табл. 1.13. Завантаження рідких компонентів перерахувати з масового в

об'ємне. Розрахунок провести відповідно до мольного співвідношення для певного варіанту з урахуванням того, щоб завантаження в реакційну колбу не перевищувало 100–150 г;



Р и с . 1 . 1 . Прилад для одержання полієфіру

3) у реакційну колбу завантажити мономери відповідно до рецептури і розрахунків і поступово протягом 35–40 хв нагріти при перемішуванні на масляній або піщаній бані до необхідної температури ( $150 \pm 5$  °С) або ( $170 \pm 5$  °С). Поліконденсацію при цій температурі вести протягом чотирьох годин;

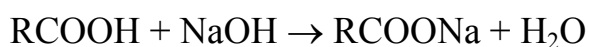
4) для вивчення кінетики процесу поліконденсації через 0,5; 1; 2; 3 і 4 години після отримання однорідної суміші в попередньо зважені колби відібрати проби (0,3–0,4 г) з точністю до 0,0002 г, в яких визначити кислотне число (див. розд. 7);

5) при досягненні кислотного числа реакційної суміші 30–40 поліконденсацію припинити;

б) розігріту смолу вилити з колби в деко з металевій фольги, охолодити і проаналізувати.

### **Визначення карбоксильних груп і кислотного числа**

Визначення ґрунтується на взаємодії карбоксильних груп з лугом:



Для титрування використовують спиртовий розчин КОН. Як розчинник використовують спиртотолуольну суміш у співвідношенні 1 : 1.

Хід визначення. У колбу вміщують 0,3–0,4 г досліджуваної речовини, зваженої з точністю до 0,0002 г, додають 15–30 мл спиртобензольної суміші і після розчинення наважки титрують 0,1 н спиртовим розчином лугу в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення. Аналізують дві проби, паралельно проводять контрольний дослід з тією ж кількістю розчинника. З отриманих результатів приймають середнє значення. Вміст карбоксильних груп у відсотках обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,0045 \cdot 100}{g} \%,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 н розчину лугу, витрачений на титрування робочої проби, мл;  $V_2$  – об'єм 0,1 н розчину лугу, витрачений на титрування контрольної проби, мл;  $F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н розчину лугу; 0,0045 – кількість COOH-груп, що відповідає 1 мл точно 0,1 н розчину лугу, г;  $g$  – наважка речовини, г.

Кислотне число характеризується кількістю KOH в міліграмах, яка необхідна для нейтралізації карбоксильних груп, що містяться в 1 г аналізованої речовини.

Кислотне число (КЧ) розраховують за формулою:

$$\text{КЧ}_{\text{ЕФ}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 1000}{g};$$

$$\text{КЧ}_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_Z},$$

де 0,00561 – титр 0,1 н розчину KOH, г/мл;  $M_Z$  – сумарна молекулярна маса суміші.

### Приклад визначення сумарної молекулярної маси суміші

Склад реакційної суміші: 1 моль етиленгліколю; 0,4 моля фталевого ангідриду; 0,6 моля малеїнового ангідриду.

$$M_{\Sigma} = 62 + 148 \cdot 0,4 + 89 \cdot 0,6 = 180 \text{ г.}$$

При розрахунку КЧ теоретичного в знаменник слід ставити сумарну масу реакційної суміші, відповідно до рецептури, в яку входить 1 моль кислотних

реагентів. Якщо в знаменник ставиться сумарна молекулярна маса реакційної суміші, що завантажується, в якій міститься кислотних реагентів більше або менше, ніж 1 моль, то в чисельник слід ввести відповідний коефіцієнт. Так, якщо завантажується в сумі 1,5 моля кислотних реагентів, то в чисельник слід ввести коефіцієнт 1,5, якщо завантажується 0,35 моля – коефіцієнт 0,35.

Розрахунок кількості води, що виділилася проводять за формулою:

$$X_B = \left( 1 - \frac{KЧ_{\text{ЕФ}}}{KЧ_{\text{теор}}} \right) \cdot 18 \cdot 2m,$$

де  $m$  – число молей дикарбонової кислоти.

Вихід полімеру розраховують в грамах за формулою:

$$B = M_{\Sigma} - X_B.$$

Фізико-хімічні константи мономерів наведені в табл. 1.14.

Таблиця 1.14

Фізико-хімічні константи мономерів

Назва, хімічна формула	Молекулярна маса, ММ	Густина $\rho_2^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	Температура		Показник преломлення, $n_t^{20}$
			плавлення, $T_{\text{пл}}$ , °С	кипіння, $T_{\text{кип}}$ , °С	
Адипінова кислота	146,14	1360	152–153	265/100 мм рт.ст.	–
Себацінова кислота	202,24	1207	134,5	250/20 мм рт.ст.	–
Етиленгліколь НО–СН <sub>2</sub> –СН <sub>2</sub> –ОН	62,7	1117	мінус 15,6	106/20 мм рт.ст.	1,4341
Диетиленгліколь НОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН	106,12	1118	мінус 6,5	244,8	1,4475

### Обробка результатів

На підставі лекційного матеріалу і даних методичних вказівок написати конкретну схему реакції поліконденсації гліколю і дикарбонової кислоти.

Скласти таблицю експериментальних даних за формою табл. 1.15.

## Експериментальні дані

Номер проби	Вміст карбоксильних груп у вихідній суміші	Вміст карбоксильних груп у пробі	КЧ теоретичне	КЧ ефективне	Ступінь полімеризації, $\bar{x}$	Ступінь завершеності реакції, $P$	Середнє значення молекулярної маси	Константа швидкості реакції	Енергія активації, Дж/кмоль
$x^i$									

Визначити ступінь завершеності реакції  $P$  з наступного співвідношення:

$$P = \frac{N_0 - N_t}{N_0},$$

де  $N_0$  – початкове число функціональних груп;  $N_t$  – число функціональних груп, які не прореагували до моменту відбору проби.

$N_0$  і  $N_t$  визначають за вмістом карбоксильних (гідроксильних) груп на початку процесу і по закінченню певного часу реакції і виражають у моль/г або г.екв/г.

Визначити ступінь полімеризації  $\bar{X}$  зі співвідношення:

$$\bar{X} = \frac{1}{1 - P}$$

де  $P$  – ступінь завершеності реакції.

Розрахувати середньочислову молекулярну масу за формулою:

$$\bar{M}_n = \frac{m_o}{1 - P},$$

де  $m_o$  – молекулярна маса елементарної ланки.

Константу швидкості реакції (для полієфіру) визначити з рівняння:

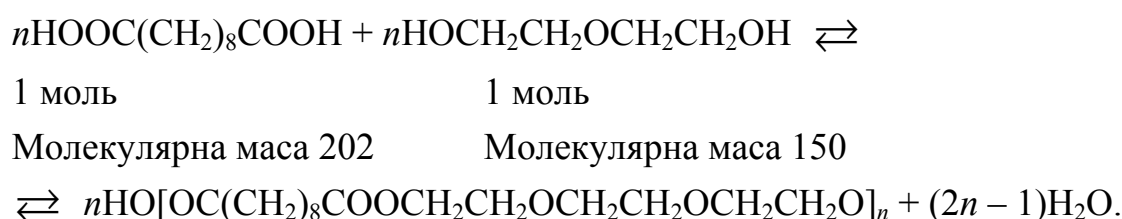
$$2kt = \frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2},$$

звідки

$$k = \left[ \frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2} \right] \frac{1}{2t},$$

де  $C_0$  і  $C_t$  – концентрація однієї з функціональних груп на початку процесу і при відборі проби через  $t$  хв від початку процесу. Значення  $C_0$  і  $C_t$  знаходять з визначення карбоксильних груп (див. нижче).

Приклад розрахунку. Розрахувати константу швидкості реакції поліетерифікації через 60 хв від початку реакції. В реакції поліетерифікації беруть участь 1 моль себацінової кислоти і 1 моль гліколю.



Розраховуємо початкову концентрацію карбоксильних груп  $C_0$ :

$$C_0 = \frac{2}{202 + 150} = 5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \text{ г.екв/г.}$$

Знаходимо  $C$  через 60 хв від початку реакції за даними визначення кислотного числа:

$$C_t = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ г.екв/г}$$

$$k = \left( \frac{1}{(1,2 \cdot 10^{-4})^2} - \frac{1}{(5,6 \cdot 10^{-3})^2} \right) \cdot \frac{1}{2 \cdot 60} = 5,5 \cdot 10^5$$

Якщо прийняти, що  $C \approx C_0 (1 - P)$ ,

а 
$$2kt \cdot C_0 = \frac{1}{(1 - P)^2} - 1,$$

тоді константу швидкості реакції можна розрахувати, знаючи ступінь завершеності і вихідну концентрацію функціональних груп у вихідній суміші.

На підставі даних одного і того ж варіанту, отриманих при проведенні поліконденсації при двох різних температурах, розрахувати енергію активації реакції, використовуючи вираз:



$$E_a = \frac{2,303R (\lg k_2 - \lg k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

де  $k_1, k_2$  – константи швидкості реакції при температурах  $T_1$  і  $T_2$  відповідно;  
 $R$  – універсальна газова постійна, рівна 8,3143 кДж/кмоль · град.

Енергію активації визначають в Дж/кмоль.

Отримані дані внести в табл. 1.15.

Оформити роботу в такій послідовності:

Лабораторна робота 1.3.1

Дата проведення:

Тема: Зворотна поліконденсація

Мета роботи: Вивчення кінетики лінійної поліконденсації при одержанні поліефірів. Визначення енергії активації поліконденсації.

Коротке теоретичне введення: в короткій конспективній формі навести дані з розд. 1.3.

Хід роботи (в конспективній формі привести відомості з розд. 1.3.1).

Написати схему реакції поліконденсації.

Виконати розрахунки.

Таблиця експериментальних даних (скласти точно відповідно форми табл. 1.15).

**До уваги студентів:** відступ від послідовності оформлення лабораторної роботи, наведеної вище, не допускається.

Лабораторну роботу оформити в лабораторному журналі. Вимоги до лабораторного журналу: журнал необхідно вести в міцному зошиті з нумерованими сторінками і обов'язковою наявністю полів. У лабораторному журналі необхідно відзначати всі відомості про використовувані речовини, а також всі спостереження, що відносяться до роботи.

### **Контроль студентів та контрольні запитання**

Допуск до виконання роботи: для отримання допуску до роботи від студента вимагається знання порядку виконання роботи і сенсу всіх проведених операцій; знання правил техніки безпеки та безумовне їх дотримання в ході роботи.

Здача виконаної роботи викладачеві:

При здачі студент повинен представити оформлену роботу. Необхідно також знати теоретичний матеріал з розділу «Поліконденсація», що включає такі *контрольні запитання*: поліконденсація та її різновиди. Співполіконденсація. Функціональність мономерів. Рівноважна поліконденсація. Повнота (глибина) поліконденсації. Поліконденсаційна рівновага і молекулярна маса полімеру. Кінетика рівноважної поліконденсації. Кінетична і дифузійна області. Вплив різних чинників на процес поліконденсації. Вплив домішки монофункціональних сполук на молекулярну масу і молекулярно масовий розподіл. Правило нееквівалентності функціональних груп.

Контроль знань студентів проводиться шляхом опитування (попереднє опитування) і здачі колоквиуму.

## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Етиленгліколь не представляє небезпеки гострих отруєнь внаслідок вдихання парів (він малолеткий). Шкідливий при прийомі всередину. При попаданні всередину через рот діє як судинна і протоплазматична отрута. Працюючи з етиленгліколем, не допускати його потрапляння всередину організму. При попаданні на шкіру змити водою з милом.

Диетиленгліколь. Токсична дія така ж, як у етиленгліколю, але слабкіша.

Адипінова, себацінова кислоти не викликають шкідливого впливу на організм людини.

При роботі з електричною мішалкою і при нагріванні реакційної суміші необхідно суворо дотримуватися правил електро- і пожежобезпеки.

### Лабораторна робота № 1.3.2

#### **Кінетика незворотної поліконденсації**

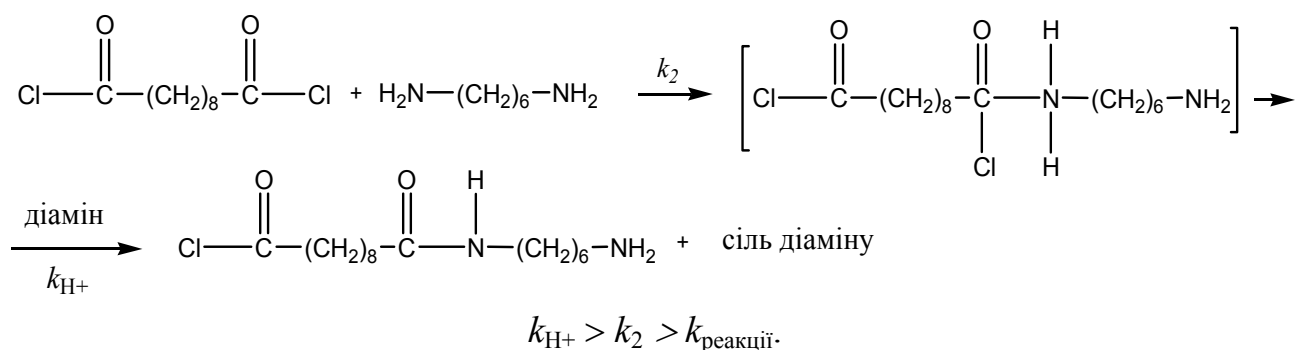
**Мета роботи:** одержати полігексаметиленадіпамід методом незворотної поліконденсації без перемішування та з перемішуванням і визначити його характеристики [1, 6, 7].

## Загальні положення

### Механізм і основні характеристики процесу

Хімічні реакції, що лежать в основі міжфазної (незворотної) поліконденсації зазвичай дуже прості.

Типовим є взаємодія дихлорангідриду дикарбонової кислоти з діаміном, яка протікає за механізмом  $S_N^2$  бімолекулярного заміщення з проміжним утворенням протонового аміду, який легко втрачає протон в присутності основи. Роль акцептору протона може виконувати  $NH_2$  – група діаміну або олігомерного ланцюга. Вода також може виконувати функцію переносника протона. Амін може бути регенований у водній фазі дією луги.



### Основні фактори процесу утворення полімеру

*Тривалість процесу* – абсолютні швидкості реакції хлорангідридів просторового блокування аліфатичних кислот з первинними діамінами настільки великі, що є практично невимірюваними. В гомогенній системі швидкості таких реакцій рівні приблизно  $10^2$ – $10^6$  л/(моль·с), що співрозмірно зі швидкістю росту ланцюга при полімеризації вінільних мономерів.

Але процес міжфазної поліконденсації може бути проведений і з меншою швидкістю. Для цього потрібно щоб реакція поліконденсації випереджала усі побічні процеси.

Полімер з високою молекулярною масою може бути одержаний за 0,02 с, оскільки напівперіод формування плівки на межі поділу фаз складає в середньому 0,003 с.

*Зона протікання реакції.* Реакція поліконденсації протікає всюди, де можлива взаємодія вихідних компонентів. Реакційною зоною може виявитись рідка фаза (водна або органічна) або межа поділу рідких фаз.

Зазвичай гідрофобні полімери утворюються в граничній межі органічної фази.

Водна фаза виконує роль розчинника для діаміну, гідроксилвміщуючого компонента або акцептора кислоти, а також для видалення кислих продуктів з зони утворення полімерів.

Основними факторами, які визначають процес міжфазної поліконденсації є:

- 1) швидкість реакції поліконденсації;
- 2) розчинність полімеру (швидкість осадження полімеру);
- 3) чистота реагентів і розчинника;
- 4) швидкість дифузії діаміну в органічну фазу;
- 5) відносні коефіцієнти розподілення реагентів в органічній і водній фазі;
- 6) співвідношення концентрацій реагентів в рідких фазах;
- 7) ефективність перемішування;
- 8) концентраційний рівень;
- 9) швидкість гідролізу хлорангідриду дикарбонової кислоти;
- 10) швидкість дифузії солей;
- 11) в'язкість вихідних розчинів реагентів і в'язкість розчину полімеру;
- 12) полярність розчинника і величина міжфазного енергетичного бар'єру.

Найважливішим фактором при цьому є чистота вихідних компонентів.

*Реактиви і матеріали:* дихлорангідрид адипінової кислоти – 2,6 мл; дихлорангідрид себацінової кислоти – 3,0 мл; вуглець чотирихлористий  $\text{CCl}_4$  – 130 мл; гексаметилендіамін – 4,34 г; розчин  $\text{NaOH}$  (3 г в 167 мл води), 1 % водний розчин  $\text{HCl}$ ; 1 % водний розчин  $\text{NaOH}$ .

*Обладнання і посуд:* установка для прийому та промивки нитки (рис. 1.2); піпетка; хімічний стакан об'ємом 100 мл; крапельна воронка.

### **Методика роботи**

Перед початком роботи кожен студент повинен отримати у викладача завдання, для виконання роботи.

Примітка: у зв'язку з дефіцитом дихлорангідридів адипінової та себацінової кислот робота може виконуватись для групи студентів, як демонстраційна.

Уважно ознайомитись з порядком виконання роботи.

Уважно вивчити правила техніки безпеки і безумовно дотримуватися них при виконанні роботи.

Отримати у викладача допуск для виконання роботи.

Приступити до виконання роботи.

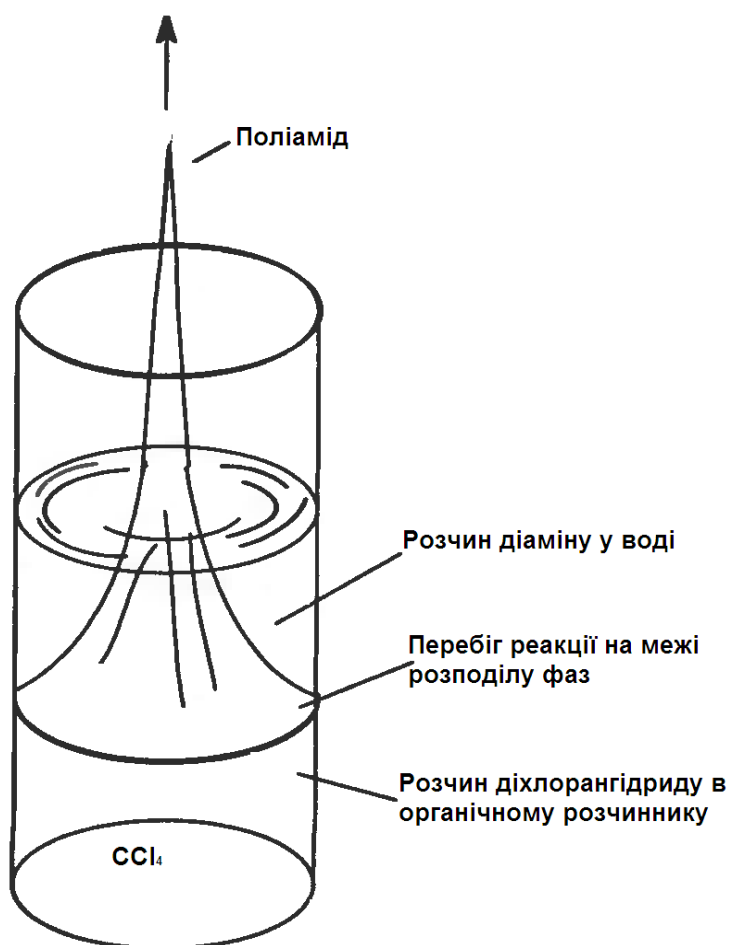
Для одержання поліаміду методом міжфазної поліконденсації з діангідридів дикарбонових кислот необхідно:

1) зібрати прилад для одержання поліаміду на межі поділу фаз (рис. 1.2);

2) приготувати розчин дихлорангідридів адипінової і себацінової кислот в чотирихлористому вуглеці.

Для цього 2,6 мл дихлорангідриду адипінової кислоти і 3 мл дихлорангідриду себацінової кислоти за допомогою піпетки помістити в стакан зі 130 мл  $\text{CCl}_4$  відібраним за допомогою мірного циліндру;

3) приготувати водний розчин гексаметилендіаміну і луку. Для цього в конічну колбу помістити 4,34 г гексаметилендіаміну і додати водний розчин  $\text{NaOH}$  (3 г в 167 мл води);



Р и с . 1 . 2 . Схема апарату для безперервного процесу міжфазної поліконденсації без перемішування

## Синтез полімеру без перемішування

До одержаного розчину сумішей дихлорангідридів себацінової і адипінової кислот через крапельну воронку у стакан над трубкою вилити 170 мл попередньо приготовленого водного розчину, вміщуючого 4,34 г гексаметилендіаміну і 3 г NaOH. Зразу ж на поверхні рідини утворюється нитка, яку захватують пінцетом і відводять в стакан з 1%-м водним розчином HCl. Готовий полімер промивають дистильованою водою, потім 1%-м водним розчином NaOH, знову промивають водою, потім висушують на повітрі, а потім під вакуумом при 80 °С. Визначають масу одержаного продукту.

*Завдання:* написати схему реакції, визначити вихід полімеру.

### Одержання поліаміду на межі поділу фаз з перемішуванням

*Реактиви і матеріали:* дихлорангідрид себацінової кислоти – 10,3 г; вуглець чотирьохлористий CCl<sub>4</sub> – 160 мл; гексаметилендіамін – 5,0 г; розчин NaOH (3,5 г в 400 мл води).

#### *Приготування розчину гексаметилендіаміну*

У колбу, з крапельною воронкою і механічною мішалкою, поміщують водний розчин NaOH і приливають 5,0 г гексаметилендіаміну.

#### *Приготування розчину дихлорангідриду себацінової кислоти*

У конічну колбу за допомогою мірного циліндру поміщують 160 мл чотирьохлористого вуглецю, далі додають 10,3 г дихлорангідриду себацінової кислоти.

*Обладнання і посуд:* трьохгорла колба об'ємом 500 мл; крапельна воронка; конічна колба об'ємом 250 мл; мірний циліндр; скляний фільтр.

## Методика роботи

### Синтез поліаміду

Вмикають мішалку колби з гексаметилендіаміном і додають з крапельної воронки протягом 30 с розчин дихлорангідриду себацінової кислоти в чотирьохлористому вуглецю. Після декількох хвилин перемішування, полімер випадає

з розчину, його відфільтровують на скляному фільтрі, промивають гранули полімеру водою до відсутності солі та лугу.

Сушку полімеру в обох випадках (з перемішуванням і без перемішування) здійснюють при 50–60 °С. Полімер в обох випадках зважують на аналітичних терезах. Вихід полімеру  $a$ , %, розраховують за формулою:

$$a = \frac{m_{\text{експ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100,$$

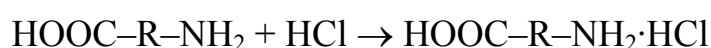
де  $m_{\text{експ}}$  – маса полімера, одержаного експериментально;  $m_{\text{теор}}$  – маса полімера за умови повного перетворення.

Після цього визначають розчинність одержаних поліамідів та їх аміне число.

### Визначення амінного числа

Аміне число (АЧ) характеризується кількістю мг НСІ, необхідної для зв'язування аміногруп, що вміщуються в 1 г полімеру.

Іноді аміне число виражають кількістю мг КОН, еквівалентної кількості мг НСІ. Метод оснований на взаємодії аміногруп полімеру і кислоти з подальшим титруванням надлишку кислоти лугом.



У більшості випадків поліаміди нерозчинні у звичайних органічних розчинниках. Тому для кількісного протікання реакції полімер, що аналізується, слід ретельно подрібнити в порошок. Для цього перед аналізом поліамід переосаджують з крезолу або фенола.

Поліамід розчиняють у 4–5-кратній кількості крезолу (по масі) при нагріві на водяній бані. В теплий розчин при перемішуванні вводять невеликими порціями спирт у співвідношенні до крезолу 1:3. Після цього вміст колби охолоджують протягом 2–3 годин, поліамід відфільтровують на фільтрі Шота, промивають спиртом до повного видалення крезолу.

У конічну колбу поміщають 0,2–0,5 г поліаміду в залежності від його молекулярної маси, зваженого з точністю до 0,0002 г і 10–20 мл 0,01 N лугу.

Через 2 години осад відфільтровують на воронці Бюхнера і фільтрат збирають у пробірку з відводом. Поліамід промивають на фільтрі 4–5 раз невеликими порціями дистильованої води. Потім фільтрат і промивні води кількісно переносять у колбу (загальний об'єм рідини 50–60 см<sup>3</sup>, додають 2 краплі метилового оранжевого і титрують 0,01 N розчином HCl). Аналізують дві наважки. Паралельно ставлять контрольний дослід.

Амінне число поліаміду (в мг HCl) розраховують за формулою:

$$\text{А.Ч.} = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00036 \cdot 1000 / g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,01 н розчину HCl, витрачений на титрування контрольної проби, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – об'єм 0,01 н розчину HCl, витрачений на титрування проби, що аналізується, см<sup>3</sup>;  $F$  – поправковий коефіцієнт 0,01 н розчину HCl; 0,00036 – титр 0,01н розчину HCl; g – наважка поліаміда, г.

Оформити лабораторну роботу.

### Контроль студентів та контрольні запитання

1. Допуск до роботи. При отриманні допуску від студентів вимагається знання порядку виконання роботи та сенсу всіх операцій, які виконуються; знання правил техніки безпеки та безумовне їх дотримання в ході роботи.

2. Задача виконаної роботи.

При здачі студент має представити роботу, оформлену відповідності з вимогами.

3. Знати теоретичний матеріал з розділу «Поліконденсація», який включає наступні питання.

*Контрольні запитання:* поліконденсація та її різновиди. Співполіконденсація. Функціональність мономерів. Реакційний центр, функціональна група. Особливості міжфазної поліконденсації. Які фактори впливають на молекулярну масу поліконденсаційних полімерів. Які прийоми Ви знаєте для підвищення молекулярної маси при поліконденсації. Як впливають концентрація мономеру і температура на процес поліконденсації. Відміни зворотної та незворотної поліконденсації.

Контроль знань студентів проводиться шляхом опитування (попереднє опитування) і здачі колоквиуму.



## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

*Етиленгліколь* не представляє небезпеки гострих отруєнь внаслідок вдихання парів (він мало леткий). Шкідливий при прийомі всередину. При попаданні всередину через рот діє як судинна і протоплазматична отрута. Працюючи з етиленгліколем, не допускати його потрапляння всередину організму. При попаданні на шкіру змити водою з милом.

*Диетиленгліколь*. Токсична дія така ж, як у етиленгліколю, але слабкіша.

*Адипінова, себацінова кислоти* не викликають шкідливого впливу на організм людини.

При роботі з електричною мішалкою і при нагріванні реакційної суміші необхідно суворо дотримуватися правил електро- і пожежобезпеки.

## 2. ВЗАЄМОДІЯ ПОЛІМЕРІВ З РІДИНАМИ. ІСТИННІ РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ І КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

#### Розчини полімерів, природа розчинів високомолекулярних сполук

Процеси взаємодії полімерів з низькомолекулярними рідинами мають велике значення при синтезі полімерів, їх переробці і експлуатації в різних рідких середовищах. При взаємодії полімеру з низькомолекулярними рідинами залежно від ступеня його диспергування можуть утворюватися істинні розчини і колоїдні системи [6, 8].

Основні ознаки істинного розчину і колоїдної системи надані в табл. 2.1.

Т а б л и ц я 2 . 1

Ознаки істинного розчину і колоїдної системи

Істинні розчини		Колоїдні розчини	
1	Наявність спорідненості між компонентами	1	Відсутність спорідненості між компонентами
2	Мимовільне утворення	2	Примусове утворення
3	Молекулярна або іонна дисперсність	3	Колоїдна дисперсність
4	Термодинамічна стійкість	4	Термодинамічна нестійкість
5	Збільшення ступеня дисперсності в часі	5	Зменшення ступеня дисперсності в часі
6	Агрегативна стійкість	6	Агрегативна нестійкість
7	Однофазність	7	Двофазність
8	Відсутність поверхні розділу	8	Наявність поверхні розділу
9	Зворотність	9	Незворотність

З будь-якого полімеру залежно від спорідненості до тієї або іншої рідини можна одержати істинний розчин або колоїдну систему.

Наприклад, натуральний каучук мимовільно розчиняється в аліфатичних вуглеводнях, полістирол в бензолі, утворюючи істинні розчини. Але ці ж полі-

мери не можуть мимовільно розчинятися у воді або метанолі, в цих рідинах вони утворюють колоїдні системи.

### **Розчини полімерів**

Полімери розчиняються в різних низькомолекулярних рідинах, утворюючи термодинамічні рівноважні системи з молекулярною дисперсністю компонентів. За своїми властивостями розчини полімерів істотно відрізняються від розчинів низькомолекулярних сполук, що обумовлене великими розмірами макромолекул і їх ланцюговою будовою.

Властивості полімерних розчинів залежать від молекулярної маси полімеру і характеристик макромолекули.

У розбавлених розчинах макромолекули приймають форму статистичного клубка і займають елементи об'єму, що не перекриваються, - координаційні сфери.

При збільшенні концентрації розчину координаційні сфери сусідніх макромолекул починають перекриватися.

Тому в розбавлених розчинах концентрація полімеру усередині координаційної сфери вища середньої концентрації розчину, тоді як в концентрованих розчинах ці концентрації приблизно рівні. Існує так званий структурний критерій розділення розчинів на розбавлені і концентровані.

Вивчення концентрованих розчинів дозволяє судити про структуру, термодинамічні і механічні (реологічні) властивості системи в цілому.

Вивчення розбавлених розчинів дає відомості про властивості індивідуальних макромолекул (їх розмірах, формі, жорсткості).

Особливістю розчинення високомолекулярних сполук є набрякання. Якщо полімер здатний розчинятися в даному розчиннику, набрякання закінчується розчиненням полімеру.

### **Набрякання**

При контакті полімеру з неінертною рідиною вона проникає в полімер так, як ніби полімер є розчинником.

У результаті цього ланцюги полімеру розсуваються і об'єм зразка різко збільшується.

Характерно, що процесу розчинення звичайно передує процес набрякання, причому не відбувається розриву хімічних зв'язків в полімері, а розриваються лише деякі слабкі міжмолекулярні утворення.

Кількісно процес набрякання характеризується величиною ступеня набрякання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad \text{або} \quad \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

де  $m$ ,  $V$  – маса і об'єм полімеру після набрякання;  $m_0$ ,  $V_0$  – маса і об'єм полімеру до контакту з рідиною.

Ступінь набрякання каучуку в бензолі складає 1000–1500 %.

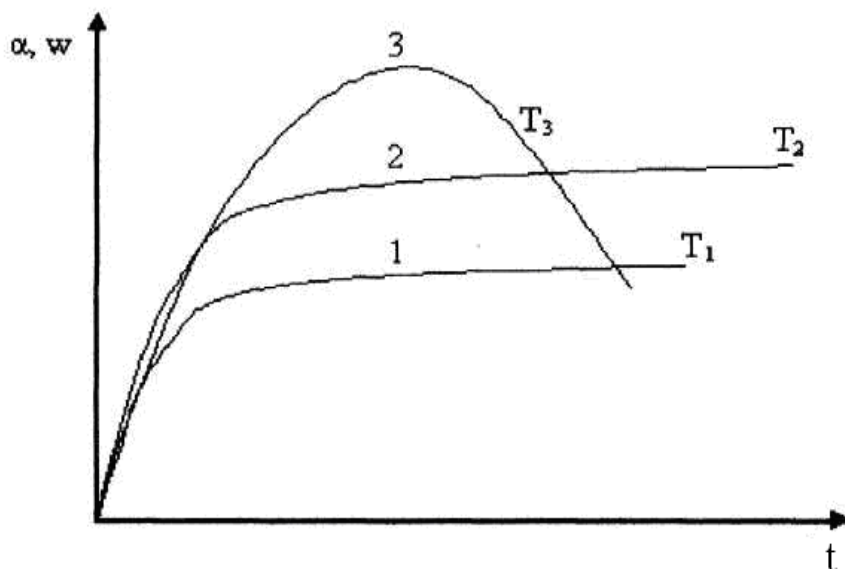
Набрякання полімеру в рідині визначається двома чинниками: енергетичним і дифузійним. В різних системах діють різні чинники.

Залежно від природи полімеру і розчинника набрякання буває обмеженим і необмеженим.

При обмеженому утворюється набряклий полімер і розчин малої концентрації.

При необмеженому - розчин полімеру заданої концентрації.

При обмеженому набряканні розчинник називають «поганим», а при необмеженому – «хорошим».



Р и с . 2 . 1 . Криві набрякання полімеру:  
 $w$  – кількість поглиненої рідини;  $t$  – час.

Криві 1, 2 мають межу (межа набрякання).

Величина межі збільшується із збільшенням температури (крива 2). При збільшенні температури до  $T_3$  обмежене набрякання переходить в необмежене (крива 3).

Зміна набрякання в часі описується рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha_{\max} - \alpha_t),$$

де  $da/dt$  – швидкість набрякання полімеру;  $K$  – константа швидкості набрякання;  $\alpha_{\max}$  – максимальна кількість рідини поглиненої полімером;  $\alpha_t$  – кількість рідини поглиненої полімером до моменту часу  $t$ .

При набряканні полярних полімерів в полярних розчинниках збільшення об'єму полімеру звичайно супроводжується зменшенням об'єму всієї системи (суми об'ємів полімеру і розчинника до набухання), тобто

$$V_n < V_0 + V_p,$$

де  $V_p$  – об'єм розчинника, що викликав збільшення  $V_0$  до  $V_n$ .

Таке зменшення об'єму системи називається контракцією (від латинського *contgaciiо* – стиснення, стискання). Це явище обумовлено орієнтацією молекул розчинника і їх щільнішим розташуванням на поверхні макромолекул при сольватації, ніж в розчині, а також заповненням розчинником мікропор усередині аморфних областей полімеру. Контракція об'єму може бути визначена за емпіричним рівнянням:

$$V = \frac{\alpha m}{\beta + m},$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – константи;  $m$  – маса розчинника, поглиненого при набряканні одним грамом полімеру.

При набуханні полімерних матеріалів в умовах збереження постійного об'єму полімеру усередині зразка розвивається дуже високий тиск - *тиск набрякання*. Він залежить від енергії взаємодії полімеру з розчинником, концентрації полімеру в набряклій системі, умов процесу і може бути визначений за рівнянням:

$$P_p = p_0 c^k,$$

або в логарифмічній формі:

$$\ln P_p = \ln p_0 + k \ln c,$$

де  $P_p$  – тиск, що розвивається розчинником усередині полімеру;  $p_0$  – константа, яка визначена хімічною будовою полімера і розчинника, температурою процесу;  $c$  – вміст сухого полімеру в набрякаючому зразку;  $k$  – константа.

Здатність полімеру розчинятися або набрякати визначається такими чинниками:

- хімічною природою полімера і розчинника;
- молекулярною масою;
- гнучкістю;
- густиною упаковки;
- фазовим станом полімера;
- неоднорідністю хімічного складу ланцюга (різноланцюговістю);
- наявністю і частотою просторової сітки;
- температурою.

Висока розчинювальна здатність розчинників по відношенню до полімеру означає, що між молекулами полімеру і розчинником існує термодинамічна спорідненість.

Термодинамічна спорідненість або зміна хімічного потенціалу визначається зміною вільної енергії  $\Delta G$  при змішенні, яке може бути викликане зміною ентальпії ( $\Delta H$ ) і ентропії ( $\Delta S$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Чим більше величина  $\Delta G$ , тим більша спорідненість між взаємодіючими компонентами, тим інтенсивніша дія розчинника на полімер. Особливість систем, що включають високомолекулярний інгредієнт – велика роль ентропійного члена. Зміна ентропії при змішенні розчинника з полімером визначається рівнянням Флорі-Хаггінса:

$$\Delta S = R (n_1 \ln \Phi_p + n_2 \ln \Phi_{\Pi}),$$

де  $R$  – універсальна газова постійна;  $n_1$  і  $n_2$  – число молів компонентів;  $\Phi_p$  і  $\Phi_{\Pi}$  – об'ємні частки розчинника і полімеру.

Розчинення полімеру в розчиннику відбувається при  $\Delta H > 0$ , якщо  $\Delta H < T\Delta S$ .

Оскільки розчини полімерів є термодинамічно стійкими і зворотними системами, при розчиненні полімеру відбувається зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу  $\Delta G$  або (при постійній температурі і постійному тиску) зменшення вільної енергії, що можливе за умови, якщо в рівнянні  $\Delta F_{\text{зм}} = \Delta H_{\text{зм}} - T\Delta S$ , величина  $\Delta F_{\text{зм}} < 0$ . Це реалізується в декількох випадках:

1.  $\Delta H_{\text{зм}} < 0$  і  $\Delta S_{\text{зм}} > 0$  – розчинення екзотермічне, супроводжується зростанням ентропії. При цьому енергія взаємодії між різнорідними молекулами більша, ніж між однорідними;

2.  $\Delta H_{\text{зм}} < 0$  і  $\Delta S_{\text{зм}} < 0$  за умови  $|\Delta H_{\text{зм}}| > |T\Delta S_{\text{зм}}|$  – розчинення так само екзотермічне, але супроводжується зменшенням ентропії унаслідок іммобілізації розчинника в сольватних оболонках, що утворюються навколо ланок макромолекул. Це спостерігається, наприклад, при розчиненні полярних полімерів в полярних розчинниках;

3.  $\Delta H_{\text{зм}} < 0$  і  $\Delta S_{\text{зм}} > 0$  за умови  $|\Delta H_{\text{зм}}| < |T\Delta S_{\text{зм}}|$  – розчинення ендотермічне, супроводжується зростанням ентропії. Спостерігається в неполярних розчинниках;

4.  $\Delta H_{\text{зм}} = 0$  і  $\Delta S_{\text{зм}} > 0$  – розчинення атермічне, супроводжується зростанням ентропії; умова  $\Delta H_{\text{зм}} = 0$  звичайно означає, що енергія взаємодії і середня густина упаковки молекул при розчиненні не змінюються.

Про інтенсивність дії розчинника на полімер можна судити по значенню густини їх енергії когезії (ГЕК), оскільки теплота змішання в першому наближенні залежить від ГЕК полімеру і розчинника.

Розчинність росте, по мірі того як ГЕК компонентів стає практично рівною. Величина ГЕК визначається як:

$$\text{ГЕК} = \frac{E_{\text{вип}}}{V_{\text{мол}}},$$

де  $E_{\text{вип}}$  – молярна енергія випарювання;  $V_{\text{мол}}$  – молярний об'єм.

Для оцінки інтенсивності дії розчинника на полімер прийнято користуватися не величиною ГЕК, а параметром розчинності:  $\delta_{\text{п}}$  і  $\delta_{\text{р}}$  чисельно рівними:

$$\delta = \sqrt{\text{ГЕК}} = \sqrt{\frac{E_{\text{вип}}}{V_{\text{мол}}}} \text{ (ккал/см}^3\text{)}^{1/2},$$

де  $\delta_{\text{п}}$  – параметр розчинності полімеру;  $\delta_{\text{р}}$  – параметр розчинності розчинника.

За відсутності специфічної взаємодії між компонентами (сольватація, комплексоутворення і т. п.). Гільдебрант зробивши певні допущення, вивів рівняння:

$$\Delta H = V_m (\delta_p - \delta_{\Pi})^2 \Phi_p \Phi_{\Pi},$$

де  $\Delta H$  – зміна ентropії;  $V_m$  – молярний об'єм суміші;  $\Phi_{\Pi}$  і  $\Phi_p$  – об'ємні частки полімеру і розчинника.

Оптимальними з погляду розчинення будуть розчинники з  $\delta_{\Pi} = \delta_p$ . Прийнятні і розчинники в інтервалі з близьким значенням  $\delta$ . Параметр розчинності встановлює величину сил когезії, але не встановлює якісної відмінності між силами, які обумовлюють розчинність (дисперсійна взаємодія, водневий зв'язок). Тому при виборі розчинника необхідно враховувати ці чинники.

## *ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

### Лабораторна робота 2.1

#### **Вивчення процесу набрякання полімерів**

**Мета роботи:** визначити ступінь і швидкість набрякання полімерів у воді і водних розчинах луг і кислот або в органічних рідинах, вивчити залежність цих властивостей від концентрації розчинів або природи рідин, оцінити сумісність компонентів [6, 8].

#### **Загальні положення**

Розчинення полімерів з лінійними гнучкими ланцюгами починається з набрякання – поглинання полімером низькомолекулярної рідини. При цьому протікає, головним чином, дифузія невеликих і рухливих молекул розчинника в полімер. Це пов'язане з тим, що у звичайних аморфних полімерах макромолекули упаковані нещільно і в результаті теплового руху гнучких ланцюгів між ними утворюються дуже невеликі простори, куди і проникають молекули розчинника.

Набрякання не завжди закінчується розчиненням. Дуже часто після досягнення деякого ступеня набрякання процес призупиняється.



Тому системи полімер-розчинник підрозділяють на добре сумісні (повне розчинення) і несумісні (практично відсутнє навіть набрякання) і обмежено сумісні (обмежене набрякання).

Процес набрякання характеризується ступенем набрякання, швидкістю набрякання (точніше константою швидкості набрякання) контракцією (стиском) полімеру і тиском набрякання.

Ступінь набухання  $\alpha$  розраховується за рівнянням:

$$\alpha = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} = \frac{(V_1 - V_0)}{V_0},$$

де  $m_1, V_1$  – маса, об'єм набухаючого полімеру за час  $t$ ;  $m_0, V_0$  – маса, об'єм вихідного полімеру.

Константа швидкості набрякання  $K_H$  визначається графічно за рівнянням:

$$\frac{dm_i}{dt} = k_H (m_\infty - m_t),$$

де  $m_\infty$  – гранична маса повністю набрякнувшого полімеру.

Вирішують це диференціальне рівняння, після чого будується графік у координатах  $\ln(m_\infty - m_t) - t$ . Константу швидкості набрякання визначають з графіку по тангенсу кута нахилу прямої до вісі часу.

Контракцію (стиск) полімеру  $G$  визначають зі співвідношення:

$$G = V_\infty - (V_0 - V_t),$$

де  $V_t$  – об'єм рідини, поглинений полімером.

Для розрахунку контракції необхідно знати густину полімеру і рідини, які беруть з довідників.

Тиск набрякання розвивається в полімері за рахунок збільшення його об'єму при поглинанні рідини, якщо в умовах експерименту об'єм системи підтримувати постійним, не давати полімеру розширятися.

Тиск набрякання  $\pi_H$  можна розрахувати через хімічний потенціал розчинника  $\Delta\mu_{\text{розч}}$  в полімері, що набрякає і парціальній мольний об'єм розчинника  $V_{\text{розч}}$  в цій системі:

$$\pi_H = -\frac{\Delta\mu_{\text{розч}}}{V_{\text{розч}}}.$$

*Реактиви і матеріали:* матеріали на основі целюлози або синтетичні полімери. Набрякання здійснюють в рідинах – воді, розчинах луг або кислот різної концентрації і природи, в органічних розчинниках.

*Обладнання і посуд:* прилад для вивчення набрякання матеріалів на основі целюлози (зображений на рис. 2.2).

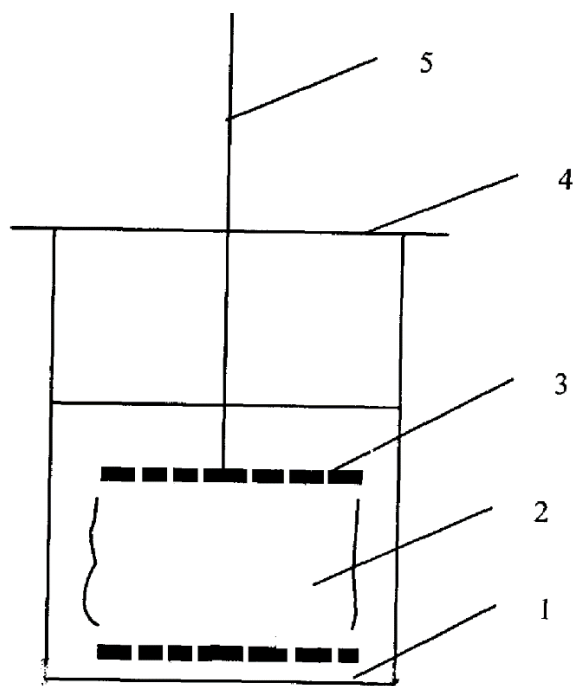


Рис. 2.2. Прилад для вивчення набухання целюлози і бумаги:

1 – стакан з рідиною; 2 – полімер, що набрякає; 3 – дірчаті пластини для утримання полімеру (виготовляють з нержавіючої сталі); 4 – кришка; 5 – стрижень, що проходить через кришку (виготовляють з нержавіючої сталі).

### Методика роботи

**Варіант 1.** Вивчення набрякання матеріалів на основі клітковини (целюлози).

З листів целюлозного матеріалу вирізають 5–7 кружків з рівними краями діаметром  $30 \pm 1$  мм і отвором у центрі за розміром пластин 3 і стрижня 5). Стрижень 5 з пластинами 3 зважують з точністю  $\pm 0,01$  г, нанизують на стрижень кружки досліджуваного матеріалу 2 і знову зважують. За різницею ваги знаходять масу кружків целюлозного матеріалу. У скляний циліндр (стакан) 1 наливають 40 мл води або розчину луги (кислоти), яку задає викладач і зану-

рюють в рідину стрижень з полімером на 15 с. Секундомір включають в момент початку цієї операції і не виключають до повного набрякання полімеру. За ці 15 с целюлозний матеріал встигає повністю змочитись рідиною, заповнюючи всі його капіляри і порожнини рідиною, що його змочує і захоплена ним рідина буде добре затримуватись на ньому за рахунок так званого «фітільного ефекту».

Набрякання починається з моменту стикання полімеру з рідиною, тому час набрякання відраховується з цього моменту.

Після 15 с стрижень з полімером видаляють з рідини і ретельно стряхують надлишок рідини з металічних частин.

Потім обережно фільтрувальним папером знімають краплини рідини, які залишились на стрижні і в отворах верхньої та нижньої пластин, стараючись не доторкнутися при цьому зразка полімеру, щоб не захопити з нього частку рідини, яку він утримує. Коли цю операцію завершають, стрижень з полімером та рідиною, яка їм утримується, зважують, відмічаючи момент часу зважування по працюючому секундоміру і записують у робочий журнал перший результат вимірювання: час набрякання і вагу стрижня з його «начинкою».

Після цього стрижень з набрякаючим полімером знову переносять в стакан з рідиною для повторного контакту протягом 15 с. Ці 15 с відмічають по працюючому секундоміру, не вимикаючи його. Після чого стрижень з набряклим полімером виймають з рідини і з тією ж точністю повторюють попередні операції, звертаючи увагу щоб випадково не залишилось на терезах рідини від попереднього зважування.

Описані операції повторюють до тих пір, поки набрякання не завершиться – маса полімеру зі стрижнем перестане збільшуватися. Набрякання з одним розчином складає 3–15 хв., рідко – більше.

Після закінчення роботи з даним розчином переходять до розчину іншої концентрації.

Результати фіксують в робочому журналі по формі, наведеній в табл. 2.2 як приклад.

Маса стрижня 94,48 г.

Маса стрижня з картоном 95,23 г.

Маса картону ( $m_0$ )  $95,23 - 94,48 = 0,75$  г.

Результати дослідів з набухання картону в розчині КОН

## Результати набрякання полімеру

Вода		Концентрація КОН в розчині,							
		0,1		0,5		.....		25	
				$\tau$ , с	$m_0$ , г				
				0	95,23				
				75	96,37				
				108	96,62				
				...	....				
				600	97,45				
				628	97,45				

Після завершення роботи зі всіма розчинами результати подають викладачу для перегляду.

Посуд і прилад для набухання промивають водопровідною водою, споласкують дистильованою водою та висушують.

### Варіант 2. Дослідження набрякання синтетичних полімерів

Полімери можна використовувати у вигляді гранул, пластинок, шматків плівки та ін.

На аналітичних терезах з точністю до  $\pm 0,0002$  г зважують 0,2 - 0,3 г полімеру і наважку поміщають в стаканчик (склянку) з 20 мл розчинника. Розчинник і полімер (3–4) рідини задає викладач.

Зразу ж вмикають секундомір і його не вимикають до завершення експерименту. В період набрякання полімер з рідиною акуратно перемішують не допускаючи злипання зразків.

Через 15–20 хв. зразок полімеру видаляють з рідини за допомогою пінцета, обсушують на фільтрувальному папері і знову зважують. За рахунок поглинання рідини маса полімеру збільшується. Записують отриманий результат, фіксуєючи час з невимкненим секундоміром. Операцію зважування і набрякання повторюють до 10 разів, дослід завершують коли отримують не змінюючу вагу.

Результати фіксують в табл. 2.3 і роблять висновок: яке відбулось набрякання – обмежене або необмежене.

## Обробка результатів

Результати експериментів обробляють з метою розрахунку ступеня і швидкості набрякання, виявлення залежності набрякання від природи розчинника, оцінки сумісності компонентів та ін.

Т а б л и ц я 2.3

Обробка результатів дослідів з набрякання синтетичного полімеру

$\tau$ , с	$m_0$ , г	$\alpha_1$	$\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$
0	0,75	–	–
108	$1,06 = 96,62 - (96,31 - 95,23)$	1,41	$\ln(2,22 - 1,41) = \ln 0,81 = 0,78$
	...	...	....
600	1,89	2,22	–
628	1,89	2,22	–

Спочатку визначають ступінь набрякання полімеру в рідині  $\alpha$ , визначають граничну ступінь набрякання  $\alpha_\infty$ , як досягнуте постійне значення  $\alpha_t$ . Потім розраховують  $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$  для знаходження по формулі 2 константи швидкості набрякання.

Всі отримані дані значення ступенів набрякання і логарифмів заносять до табл. 2.3.

Для ілюстрації отриманих результатів будують графік залежності ступеня набрякання  $\alpha_t$  від часу набрякання  $t$  для всіх досліджених систем і різних концентрацій розчинів. З цього графіку буде видно, як впливає природа розчинника на ступінь набрякання. Визначити граничну ступінь набрякання  $\alpha_\infty$  полімеру. Знаючи граничну ступінь набрякання полімеру в конкретному розчиннику за даними табл. 2.3 будують графік залежності  $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$  від  $t$  і по нахилу кривої до вісі абсцис вираховують константу швидкості набрякання.

Находячи таким чином константи швидкості набрякання полімеру в розчинах різної концентрації, будують графік залежності цих констант від концентрації розчину для наглядності цієї залежності.

За всіма отриманими результатами оцінюють сумісність полімеру і розчинника, ступеня набрякання і швидкості набрякання. Оформлюють звіт по роботі, надають роботу викладачеві і захищають її.

## Контроль студентів та контрольні запитання

Для захисту лабораторної роботи необхідно оформити роботу і надати її викладачеві. *Контрольні запитання:* розчини полімерів і колоїдні системи, істинні розчини, набрякання, термодинаміка розчинення, термодинамічна спорідненість полімеру і розчинника, властивості розчинів полімерів. Поняття «хороший» і «поганий» розчинник. Який показник характеризує якість розчинника. Як оцінюють термодинамічну спорідненість. Які розчини вважаються концентрованими, а які розбавленими. Колоїдні системи. Дисперсії та емульсії. Драглі. Сумісність полімерів з пластифікаторами. Сумісність полімерів.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Виконання роботи пов'язано із застосуванням токсичних та пожежонебезпечних органічних розчинників.

При роботі з органічними розчинниками слід дотримуватися необхідних заходів протипожежної безпеки – всі роботи проводити подалі від джерел відкритого вогню.

Враховуючи сильну і небезпечну дію розчинників на організм людини, а також їх запах, роботи з органічними розчинниками слід проводити під витяжкою з дотриманням відповідних запобіжних заходів.

### Лабораторна робота 2.2

#### **Визначення коефіцієнтів дифузії, сорбції, проникності рідини в полімерні композиційні матеріали**

**Мета роботи:** визначення коефіцієнтів дифузії, сорбції, проникності низькомолекулярних рідин в полімерні композиційні матеріали.

#### **Загальні положення**

Дифузія – це процес, в результаті якого відбувається перерозподіл речовини між різними частинами системи внаслідок безладного теплового руху мо-

лекул. Необхідною умовою дифузії є наявність градієнта концентрації речовини в полімерному композиційному матеріалі, при цьому пересування його йде з області з високою в область низької концентрації [6, 8].

Для вивчення дифузійних процесів в полімерних системах зазвичай використовують два підходи: феноменологічний і молекулярно-кінетичний.

Феноменологічний підхід дозволяє описувати дифузію за її зовнішніми, макроскопічними ознаками, визначати коефіцієнти дифузії, сорбції, проникності за експериментальними даними і передбачати хід процесу, якщо відомі коефіцієнти дифузії і кінетика процесу. Перевага такого підходу – простота експериментального оформлення і наявність добре розробленого математичного апарату.

В основі молекулярно-кінетичного підходу дифузії низькомолекулярних речовин в полімері лежить припущення про те, що цей процес – результат послідовних періодичних перескоків дифундуючих молекул з одного положення рівноваги в інше. Можливість такого переміщення молекул пов'язана з наявністю в полімері вільного об'єму (сукупності міжмолекулярних проміжків різної форми і розмірів).

Дифузійний потік низькомолекулярної речовини в полімерному композиті пропорційний градієнту концентрації, що характеризується нормаллю до поверхні поперечного перерізу, через яке йде дифузія. Аналітична залежність дифузійного потоку від градієнта концентрації відома під назвою першого закону Фіка:

$$Q = D \frac{\Delta C}{X} S_{пл} \cdot t,$$

де  $Q$  – кількість речовини, що пройшла через пластину завтовшки  $X$  і площею  $S_{пл}$  за час  $t$  при градієнті концентрації  $\Delta C/X$ ;  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Дане рівнення характеризує стаціонарний (сталій) потік дифундуючої речовини через пластину полімерного композиту.

Найважливішими характеристиками є також коефіцієнт проникності  $P$  і коефіцієнт сорбції  $S$ .

Коефіцієнти дифузії, сорбції та проникності пов'язані між собою такою залежністю:

$$P = D \cdot S.$$

Коефіцієнт сорбції розраховується за формулою:

$$S = \frac{G_{\max}}{V_{\max}},$$

де  $G_{\max}$  – кількість речовини, що продифундувала в стані сорбційної рівноваги, кг;  $V_{\max}$  – об'єм зразка в стані сорбційної рівноваги, м<sup>3</sup>.

Якщо не відбувається набухання зразка, то коефіцієнт сорбції можна визначити за формулою:

$$S = \frac{G_{\max}}{V_0},$$

де  $V_0$  – об'єм зразка в початковий момент часу (вихідний об'єм), м<sup>3</sup>.

Коефіцієнт проникності визначається за формулою:

$$P = D \cdot S,$$

де  $P$  – коефіцієнт проникності, кг·м/с.

### **Прискорений метод визначення коефіцієнта дифузії рідини в полімерні композиційні матеріали**

Коефіцієнт дифузії найчастіше визначають сорбційним методом. Він заснований на вимірюванні маси занурених у рідину зразків через певні проміжки часу до повного їх насичення. Однак, експериментально встановити максимальне насичення можна лише протягом тривалого часу (до півтора року і більше). У зв'язку з цим великого поширення набули прискорені методи визначення коефіцієнта дифузії, засновані на способах наближеного підбору (аналітичним або графічним шляхом) величини максимального насичення за початковими приростами. Коефіцієнт дифузії і максимальне насичення встановлюються за кривою поглинання за невеликий проміжок часу (3–14 діб), якщо відомий вид функції, що описує процес насичення.

При дифузії низькомолекулярної рідини в полімерні зразки – призми при нестационарному (несталому) потоці коефіцієнти дифузії в початковий момент часу насичення (протягом перших 14 діб) розраховуються за формулою:



$$D = \frac{(K_1 + K_2 + K_3)^2}{4(K_1K_2 + K_1K_3 + K_2K_3)} \pi R^2 \left( \frac{Q_2 \sqrt{t_1} - Q_1 \sqrt{t_2}}{Q_2 t_1 - Q_1 t_2} \right)^2,$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $R$  – характеристичний розмір призм;  $K_1, K_2, K_3$  – відносна безрозмірна величина;  $t_1, t_2$  – час насичення,  $\text{с}$ ;  $Q_1, Q_2$  – збільшення маси зразка, %.

Відносна безрозмірна величина,

$$K_1 = \frac{R}{R_1}; \quad K_2 = \frac{R}{R_2}; \quad K_3 = \frac{R}{R_3},$$

Характеристичний розмір призм розраховується наступним чином:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} + \frac{1}{R_3^2},$$

У вказаних формулах розмір сторін полімерних призм-зразків прийнятий таким:  $2R_1, 2R_2, 2R_3$ , тобто  $R_i$  – це величина, що дорівнює половині ребра призма-зразка.

Рівняння з розрахунку коефіцієнта дифузії дозволяє з достатнім ступенем точності обчислювати коефіцієнти дифузії на початковій ділянці кривої масо-поглинання (при критерії масопереносу Фур'є  $0,1$ ).

*Реактиви і матеріали:* зразки з полімерних композиційних матеріалів – 5 шт., розмір зразків  $120 \times 10 \times 15$  мм; низькомолекулярна рідина (за завданням викладача) у кількості 300–500 мл.

*Обладнання та посуд:* аналітичні ваги, штангенциркуль; хімічний стакан місткістю 1000 мл.

### Методика роботи

Перед початком роботи отримати у викладача варіант завдання: найменування полімерного композиційного матеріалу і низькомолекулярної рідини.

Уважно ознайомитися з порядком виконання роботи, уточнити неясні питання у викладача.

Вивчити правила техніки безпеки і неухильно дотримуватися їх при виконанні роботи.

Отримати допуск для виконання роботи у викладача.

Експеримент проводити при температурі  $20 \pm 3$  °С.

Пронумерувати всі зразки.

За допомогою штангенциркуля (з точністю до 0,1 мм) виміряти лінійні розміри полімерних зразків. Дані внести в таблицю.

З точністю до 0,0002 г зважити зразки на аналітичних вагах. Отримані дані внести в таблицю.

В хімічний стакан місткістю 1000 мл налити необхідну кількість низькомолекулярної рідини: на  $1\text{см}^2$  поверхні зразка має припадати не менше 5 мл рідини.

Зважені зразки занурити в склянку так, щоб між ними не виникало контакту.

Відзначити час занурення зразків (з точністю до 2 хв).

Через заданий проміжок часу (7 і 14 діб) зразки витягти зі склянки, за допомогою фільтрувального паперу видалити залишки рідини, зважити зразки на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г. Час перебування зразків на повітрі не повинен перевищувати 3–4 хв. Дані внести в таблицю експериментальних результатів.

Після встановлення сорбційної рівноваги (зміна маси зразків у трьох послідовних вимірах не повинна відрізнятись більш ніж на 0,5 %) витягти зразки і виміряти лінійні розміри.

### Обробка результатів

Скласти таблицю експериментальних даних за формою 2.4.

Т а б л и ц я 2 . 4

#### Експериментальні результати

№ з/п	Розміри зразка, м			$V_0$ , м <sup>3</sup>	Маса зразка, кг			$R$	$Q_1$ , %	$Q_2$ , %	$D$ , м <sup>2</sup> /с
	$2R_1$ ( $b$ )	$2R_2$ ( $h$ )	$2R_3$ ( $l$ )		$m_0$	$m_1$	$m_2$				

П р и м і т к а :  $V_0$  – початковий об’єм зразка;  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  – маса зразка відповідно до початку сорбції, через час  $t_1$  і  $t_2$ ;  $R$  – характеристичний розмір зразка;  $Q_1$ ,  $Q_2$  – збільшення маси зразка через час  $t_1$  і  $t_2$ ;  $D$  – коефіцієнт дифузії.

За допомогою наданих вище формул розрахувати коефіцієнт дифузії.  
Провести статистичну обробку експериментальних даних.  
За формулами визначити коефіцієнти сорбції та проникності.  
Оформити роботу за такою формою:

Лабораторна робота 2.2.

Дата проведення:

Тема: Сорбційні властивості полімерів.

Мета: Визначення сорбційних характеристик \_\_\_\_\_  
(назва полімеру)

Короткий вступ: в конспективній формі навести дані з розд. 2.

Розрахункові дані і таблиця експериментальних даних.

Висновки.

Оформлену роботу представити викладачу.

Контроль знань студентів проводиться шляхом безмашинного контролю.

### **Контроль студентів та контрольні запитання**

*Контрольні запитання:* дифузія в полімерах. Основи поняття і рівняння. Молекулярна природа процесу переносу і температурна залежність швидкості дифузії низькомолекулярних речовин в полімерах. Проникність лінійних полімерів. Фізичний стан і проникність полімерів. Проникність багатокомпонентних полімерних матеріалів. Методи визначення проникності, дифузії і розчинності.

### **ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ**

Виконання роботи пов'язано із застосуванням токсичних та пожежонебезпечних органічних розчинників.

При роботі з органічними розчинниками слід дотримуватися необхідних заходів протипожежної безпеки – всі роботи проводити подалі від джерел відкритого вогню.

Враховуючи сильну і небезпечну дію розчинників на організм людини, а також їх запах, роботи з органічними розчинниками слід проводити під витяжкою з дотриманням відповідних запобіжних заходів.

## Лабораторна робота 2.3

### Фізико-хімічні властивості розчинів полімерів

**Мета роботи:** визначення розчинюючої здібності розчинників; незбурених розмірів ланцюга полімерів; коефіцієнта набрякання макромолекули полістиролу в хорошому розчиннику і статистичного сегменту макромолекули; молекулярної маси полімеру до і після опромінення ультрафіолетовим світлом; оцінка полідисперсності макромолекул полімеру віскозіметричним методом.

### Загальні положення

#### Визначення характеристик розчинів полімерів

Вивчення поведінки макромолекул в розчині має особливе значення у зв'язку з тим, що високомолекулярні сполуки не існують в газоподібному стані і всю основну інформацію про властивості індивідуальних макромолекул, їх конформаціях і розмірах, молекулярних масах і розподілі за молекулярною масою можна отримати тільки при вивченні розчинів. Для використання полімерних матеріалів в розчиненому стані, а також для їх переробки з розчинів необхідне знання властивостей полімерних розчинів, що представляють собою рідкі однорідні фізико-хімічні системи, які складаються не менше ніж з двох компонентів, один з яких – полімер (хоча б один), а інший – низькомолекулярна речовина (розчинник або суміш розчинників) [6, 8].

Розчини полімерів є молекулярно-дисперсними системами і задовольняють основним критеріям істинних розчинів. Ці критерії такі: мимовільність утворення, термодинамічна стійкість, рівноважність і зворотність, сталість концентрації в часі, однофазність, гомогенність. Критерієм термодинамічної стійкості системи служить, зокрема, підпорядкування її правилу фаз Гіббса. Виразом підпорядкування системи правилу фаз є діаграма стану, або фазова діаграма, яка для двокомпонентних систем має вигляд кривої розчинності в координатах температура – склад. Для систем полімер – розчинник відомі фазові діаграми різних видів: системи з верхньою критичною температурою розчинення

(ВКТР), з нижньою критичною температурою розчинення (НКТР), системи з ВКТР>НКТР, системи з ВКТР<НКТР.

Необхідно відзначити, що швидкість встановлення рівноваги в розчинах полімерів значно більша, ніж у розчинах низькомолекулярних речовин, що пов'язано з великим розміром макромолекул і швидкістю взаємної дифузії та ін.

### Визначення особливостей процесу розчинення полімерів

Першою стадією розчинення будь-якого полімеру є його набрякання. Стан набрякання характеризують ступінем набрякання  $\alpha$ , який визначають як кількість поглиненої полімером рідини, віднесене до одиниці маси або об'єму полімеру:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{або} \quad \frac{V - V_0}{V_0},$$

де  $m_0$  і  $V_0$  – маса і об'єм вихідного полімеру;  $m$  і  $V$  – маса і об'єм набряклого полімеру.

Розчини полімерів виявляють суттєві відхилення від ідеальної поведінки.

Рівнянням стану називають рівняння, що зв'язує тиск, температуру, об'єм, концентрацію та інші параметри системи, що перебуває в рівновазі. У разі розчину полімеру рівняння стану пов'язує осмотичний тиск з температурою, концентрацією розчину і індивідуальними характеристиками компонентів:

$$\frac{\pi}{C_2} = RT \left[ \frac{1}{M_2} + \frac{\rho_1}{M_1 \cdot \rho_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) C_2 + \dots \right],$$

де  $C_2$  – концентрація полімеру;  $\rho_1$  – густина розчинника;  $M_1$  і  $M_2$  – молекулярні маси полімеру і розчинника.

Наведене рівняння являє собою окремий випадок віріального розкладання. У загальному вигляді:

$$\frac{\pi}{C_2} = RT (A_1 + A_2 C_2 + \dots),$$

де  $A_1$  і  $A_2$  – віріальні коефіцієнти.

У хороших розчинниках  $A_2 > 0$ , а в поганих  $A_2 < 0$ .

Параметр  $\chi$  характеризує енергію взаємодії Гіббса, тобто враховує як теплові, так і орієнтаційні ефекти розчинення. Тому  $\chi$  можна представити у вигляді двох складових – ентальпійного  $k_1$  і ентропійного  $\psi_1$ :

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi - k_1 = \psi \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right).$$

Тут параметр  $\theta = k_1 T / \psi_1$  має розмірність температури і називається  $\theta$ /тета/-температурою. Стан, у якому  $A_2 = 0$ , називається  $\theta$ -станом, а розчинники, в яких він може бути реалізований, називаються  $\theta$ -тета-розчинниками.

Розведеним розчином полімеру називають такий розчин, у якому макромолекули знаходяться одна від одної на відстанях, що значно перевищують їх власні геометричні розміри.

Розміри макромолекул в  $\theta$ -умовах називають незбуреними. Рівноважну гнучкість можна охарактеризувати довжиною статистичного термодинамічного сегмента, яка визначається з незбурених розмірів макромолекули.

Відношення розмірів макромолекули в хорошому розчиннику до розмірів її в  $\theta$ -розчиннику називають коефіцієнтом набухання макромолекули.

Більшість синтетичних полімерів є полімолекулярними (полідисперсними), тобто такими, що складаються з макромолекул різної молекулярної маси. Такі полімери зазвичай характеризують деякою середньою молекулярною масою. Залежно від типу усереднення розрізняють кілька середніх молекулярних мас: середньочислову, середньомасову, середньов'язкісну та ін. Багато з властивостей полімерів залежать від характеру молекулярно-масового розподілу.

Метод віскозиметрії – один з найпростіших в апаратурному оформленні. У той же час він дозволяє отримати такі важливі характеристики макромолекул, як молекулярна маса, розміри, коефіцієнт набухання макромолекулярного клубка, ступінь полідисперсності макромолекул та ін.

При дослідженні розбавлених розчинів полімерів визначають зазвичай не абсолютну в'язкість, а відносну, тобто відношення в'язкості розчину полімеру до в'язкості чистого розчинника, яке за умови, що густини розведеного розчину і чистого розчинника практично збігаються, дорівнює

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0},$$

де  $t$  і  $t_0$  – час стікання відповідно розчину і чистого розчинника.

Відношення  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$  показує відносний приріст в'язкості внаслідок введення в розчинник полімеру і називається питомою в'язкістю  $\eta_{\text{пит}}$ , відношення  $\eta_{\text{пит}}/C$  – приведеною в'язкістю і при  $C \rightarrow 0$  – характеристичною в'язкістю  $[\eta]$ .

Молекулярну масу полімеру визначають, використовуючи рівняння Марка – Куна – Хаувінка в логарифмічній формі:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M,$$

де  $K$  і  $\alpha$  – константи. Віскозіметричний метод визначення молекулярної маси є відносним методом.

### Лабораторна робота 2.3.1

#### Визначення розчинюючої здібності розчинників

**Мета роботи:** дослідити розчинючу здатність розчинників за відношенню до досліджуваного полімеру.

**Реактиви і матеріали:** полімери, розчинники та осаджувачі відповідно до варіантів, наведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

#### Розчинники та осаджувачі полімерів

Варіант	Полімер	Розчинник	Осаджувач
1	Полістирол	Бензол, хлороформ	Етанол
2	Полістирол	Толуол, бутилацетат	Ацетон
3	Полівінілхлорид	Диметилформахід, метилетилкетон	Етанол
4	Полівінілхлорид	Циклогексан, тетрагідрофуран	Ацетон
5	Поліметилметакрилат	Хлороформ, ацетон	Бутанол
6	Поліметилметакрилат	Етилацетат, бутилацетат	Діетиловий ефір
7	Полівініловий спирт	Вода, диметилформахід	Етанол
8	Полівініловий спирт	Етиленгліколь, ацетон	Діетиловий ефір
9	Епоксидний олігомер	Етанол, етилацетат	Вода

Варіант	Полімер	Розчинник	Осаджувач
10	Епоксидний олігомер	Хлороформ, бутилацетат	Вода
11	Фенолоформальдегідний олігомери	Етилацетат, спиртобензольна суміш	Хлороформ
12	Фенолоформальдегідний олігомери	Діоксан диметилформамід	Хлорбензол
13	Полівінілацетат	Бензол, хлороформ	Бутанол
14	Полівінілацетат	Ацетон, бутилацетат	Вода
15	Полієфіракрилат	Бензол, ацетон	Етанол
16	Полієфіракрилат	Хлороформ, толуол	Петролейний ефір

*Прилади і посуд:* магнітні мішалки, конічні колби об'ємом 50 мл, мікробюретки.

### Методика роботи

Розчинюючи здатність різних розчинників по відношенню до даного полімеру можна визначити за порогом осадження при титруванні розчину полімеру осаджувачем. Порогом осадження називають відношення об'єму осаджувача до суми об'ємів осаджувача і розчину в момент досягнення ним першої незначної каламутності:

$$\gamma = \frac{V_{oc}}{V_{oc} - V_p}$$

Велику кількість осаджувача потрібно додати в той розчин полімеру, який приготовлений на кращому розчиннику. При титруванні необхідно вибрати осаджувач, що добре змішується з розчинником у всьому діапазоні робочої температури. Розчин і осаджувач повинні мати однакову температуру. Концентрація полімерів в різних розчинниках має бути однаковою. Розчини полімерів готують у колбах із зворотним холодильником при нагріванні на водяній бані або використовують готові.

У дві конічні колби заливають по 15 мл 0,1%-го розчину досліджуваного полімеру в різних розчинниках (відповідно до варіанту). З мікробюретки пові-



льно, по краплях, при постійному перемішуванні додають осаджувач. Додавання осаджувача припиняють при появі ледве помітної каламуті. Каламутність має бути видна на око і не зникати.

Визначають пороги осадження та за їх значенням порівнюють розчинюючу здатність розчинників по відношенню до даного полімеру.

Отримані дані вносять у табл. 2.6.

Т а б л и ц я 2 . 6

Пороги осадження розчинників

Вихідний полімер		Температура виміру		
Об'єм розчину, мл	Розчинник	Осаджувач	$V_{oc}$	$\gamma = V_{oc} / (V_{oc} + V)$

Роблять висновок щодо розчинюючої здібності розчинників.

Л а б о р а т о р н а р о б о т а 2.3.2

**Визначення коефіцієнту набрякання макромолекули**

**Мета роботи:** визначення незбурених розмірів ланцюга полімеру, коефіцієнту набрякання макромолекули полістиролу в хорошому розчиннику і розміру статистичного сегменту макромолекули.

*Реактиви і матеріали:* розчини фракцій (16 шт) полістиролу блочного, полістиролу емульсійного, полістиролу суспензійного в циклогексані з концентрацією 0,5 г/дл., циклогексан.

*Обладнання і посуд:* термостат типу Т-16, віскозиметр Уббелоде, секундомір, груша гумова, піпетка на 10 мл, магнітна мішалка.

**Методика роботи**

У даній роботі визначають характеристичні в'язкості полістиролу в циклогексані при  $\theta$ -температурі (яка для системи полістирол – циклогексан дорівнює 34 °С) і при 44 °С. При кожній температурі спочатку вимірюють час витікання чистого розчинника, потім розчину полімеру. Для цього вихідну суміш

полістиролу та циклогексану, що розшаровується при кімнатній температурі, спочатку переводять в розчин, нагріваючи при перемішуванні на магнітній мішалці. Роботу виконують на капілярному віскозиметрі Уббелодє з підвишеним рівнем. У віскозиметрі, що термостатується вимірюють час витікання чистого розчинника не менше трьох разів, причому відліки за секундоміром не повинні розходитися більш ніж на 0,4 с. Виливають розчинник з віскозиметра, поміщають в нього 7 мл вихідного розчину полімеру і вимірюють його час витікання. Розбавлення розчину проводять безпосередньо в віскозиметрі, послідовно додаючи 7,7 і 14 мл чистого розчинника. Отримані дані вносять у табл. 2.7.

Т а б л и ц я 2 . 7

Дані експерименту для визначення в'язкості

Вихідний розчин полімеру			Температура виміру		
Об'єм розчину, мл	Концентрація розчину, г/дл	Час витікання розчину, с	$\eta_{\text{відн}} = t/t_0$	$\eta_{\text{питом}} = (t - t_0)/t_0$	$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/c$

На підставі отриманих даних будують графіки залежності приведеної в'язкості від концентрації розчину для двох температур і екстраполяцією їх до нульової концентрації знаходять характеристичні в'язкості як відрізки, що відсікаються прямими на осі ординат.

За формулою

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M}$$

розраховують розміри незбурених макромолекул полістиролу, приймаючи постійну  $\Phi$  рівною  $2,84 \cdot 10^{23}$ .

За формулою

$$\alpha = \left( \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \right)^{1/3}$$

визначають коефіцієнт набухання макромолекулярних клубків полістиролу в хорошому розчиннику (циклогексан при 44 °С).

За формулою

$$b = \frac{\bar{h}_\theta^2}{nl \cdot \sin v/2}$$

розраховують розмір статистичного сегменту полістиролу, враховуючи, що для карбоцепних вінілових полімерів довжина зв'язку = C–C = 0,154 нм і валентний кут  $v = 109,5^\circ$ ,  $\sin v / 2 = 0,816$ . Знаючи розмір сегмента і проекцію ( $2l \sin v/2$ ) одної мономерної ланки на вісь макромолекули, можна визначити число мономерних ланок у сегменті за формулою:

$$n_s = \frac{b}{2l \sin v/2}$$

Отримані дані вносять у табл. 2.8.

Т а б л и ц я 2 . 8

Експериментальні дані для розрахунку розміру статистичного сегменту

$(h^2)^{1/2}$ , нм	$\alpha_{44}$ °С	$b$ , нм	$n_s$

### Лабораторна робота 2.3.3

#### Визначення молекулярної маси полімеру до і після опромінення ультрафіолетовим світлом

**Мета роботи:** визначення середньов'язкісної молекулярної маси поліметилметакрилату до і після опромінення його ультрафіолетовим світлом.

*Реактиви і матеріали:* розчини проб блочного, суспензійного і емульсійного поліметилметакрилату в хлороформі з концентрацією 0,5 г/дл, хлороформ.

*Обладнання і посуд:* термостат типу ТС-16, віскозиметр Уббелодє, ртутно-кварцова лампа, секундомір, гумова груша, піпетка на 10 мл, пробірка з кварцового скла.

## Методика роботи

Вимірювання виконують на капілярному віскозиметрі Уббелоде при 25 °С. Спочатку визначають характеристичну в'язкість полімеру в неопромінену розчині. У кварцову пробірку наливають 8 мл того ж самого вихідного розчину полімеру і опромінюють ультрафіолетовим світлом, джерелом якого є ртутно-кварцова лампа. Час опромінення задається викладачем в межах 10–30 хв. Визначають характеристичну в'язкість полімеру в опромінену розчині. Форма запису результатів така ж сама.

Будують графіки залежності приведеної в'язкості від концентрації для неопроміненого і опроміненого розчинів полімеру. Екстраполяцією залежностей до нульової концентрації знаходять значення характеристичних в'язкостей. За формулою  $[\eta] = KM^\alpha$  розраховують молекулярні маси поліметилметакрилату до і після опромінення його розчину ультрафіолетовим світлом. Для розрахунку використовують константи  $k = 0,48 \cdot 10^{-4}$  і  $\alpha = 0,80$  для системи поліметилметакрилат – хлороформ при 25 °С.

Пояснити причину зміни молекулярної маси полімеру і написати основні рівняння реакцій, що протікають під дією опромінення.

### Лабораторна робота 2.3.4

#### Оцінка полідисперсності макромолекул полімеру віскозиметричним методом

**Мета роботи:** визначення середньо в'язкісних молекулярних мас полістиролу в хорошому та поганому розчинниках і оцінка ступеня полідисперсності полімеру.

*Реактиви і матеріали:* розчини полістиролу блочного, суспензійного і емульсійного в толуолі з концентрацією 1 г/дл (16 проб), толуол, етанол.

*Обладнання і посуд:* термостат типу Т-16, віскозиметр Уббелоде, секундомір, гумова груша, піпетка на 10 мл, плоскодонна колба на 50 мл.

Як хороший розчинник використовують толуол, поганим розчинником служить суміш толуолу з етанолом, що містить 25 % об'єму етанолу. Вимірювання виконують при 25 °С за допомогою капілярного віскозиметра Уббелоде.

Спочатку визначають характеристичну в'язкість полістиролу в хорошому розчиннику. Для приготування вихідного розчину полістиролу в поганому розчиннику до 5 мл розчину полістиролу в толуолі (концентрація 1 г/дл) додають 2,5 мл толуолу і 2,5 мл етанолу. Етанол додають невеликими порціями при перемішуванні розчину, спостерігаючи за тим, щоб розчин залишався прозорим. В результаті отримують 10 мл розчину полістиролу (концентрація 0,5 г/дл) в суміші толуолу та етанолу. Для розведення використовують суміш етанолу і толуолу, яку попередньо готують, змішуючи 30 мл толуолу з 10 мл етанолу. Визначають характеристичну в'язкість полістиролу в поганому розчиннику. Форма запису результатів така ж сама.

Будують графіки залежності приведеної в'язкості від концентрації для розчинів полістиролу в хорошому та поганому розчиннику. Екстраполяцією отриманих залежностей до нульової концентрації знаходять значення характеристичних в'язкостей. Розраховують молекулярні маси полістиролу відповідно в хорошому та поганому розчинниках. Для розрахунку використовують константи  $k$  і  $\alpha$ , наведені в табл. 2.9.

Т а б л и ц я 2 . 9

Константи рівняння Марка – Куна – Хаувінка

Система полімер – розчинник	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	$T, ^\circ\text{C}$
Полістирол – толуол	1,18	0,72	25
Полістирол – толуол 75 % об'єму + етанол 25 % об'єму	10,80	0,50	25

Розраховують відношення молекулярних мас полістиролу в хорошому та поганому розчинниках (табл. 2.10).

Т а б л и ц я 2 . 1 0

Результати розрахунку відношення молекулярної маси

Система полімер – розчинник	$[\eta]$	$M_\eta$	$M_\eta^1 / M_\eta^2$

## Обробка результатів

Роботу оформити в такому вигляді:

Лабораторна робота 2.3.4

Дата проведення:

Тема: Фізико-хімічні властивості розчинів полімерів.

Мета роботи.

Короткий вступ.

Експериментальні дані.

Графіки побудувати на міліметровому папері.

Оформлену роботу представити викладачеві.

### Контроль студентів та контрольні запитання

Допуск до виконання роботи: для отримання допуску до роботи від студента вимагається знання порядку виконання роботи і сенсу всіх проведених операцій; знання правил техніки безпеки та безумовне їх дотримання в ході роботи.

Задача виконаної роботи викладачеві:

При задачі студент повинен представити роботу в оформленому вигляді. Необхідно також знати теоретичний матеріал по розділу «Розчини полімерів, їх особливості та значення для науки і практики» *контрольні запитання*: природа розчинів полімерів; особливості процесів розчинення полімерів; особливості термодинаміки розчинів полімерів; розбавлені розчини полімерів; незбурені розміри і оцінка гнучкості ланцюга полімеру; коефіцієнт набрякання макромолекули; молекулярно-масові характеристики полімерів; гідродинамічні властивості макромолекул в розведених розчинах. Концентровані розчини полімерів. Драглі. Синерезис.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Виконання роботи пов'язано із застосуванням токсичних та пожежонебезпечних органічних розчинників.

При роботі з органічними розчинниками слід дотримуватися необхідних заходів протипожежної безпеки – всі роботи проводити подалі від джерел відкритого вогню.

Враховуючи сильну і небезпечну дію розчинників на організм людини, а також їх запах, роботи з органічними розчинниками слід проводити під витяжкою з дотриманням відповідних запобіжних заходів.

## Лабораторна робота 2.4

### Визначення числа в'язкості розбавлених розчинів поліамідів

**Мета роботи:** визначення числа в'язкості розбавлених розчинів поліамідів.

#### Загальні положення

Рідини характеризуються наявністю значних сил взаємного притягання молекул, що використовує рідина при русі одних шарів її по відношенню до інших – це внутрішнє взаємне тертя або динамічна в'язкість рідини. Величина, зворотна динамічній в'язкості – текучість. Одиниця вимірювання динамічної в'язкості –  $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ .

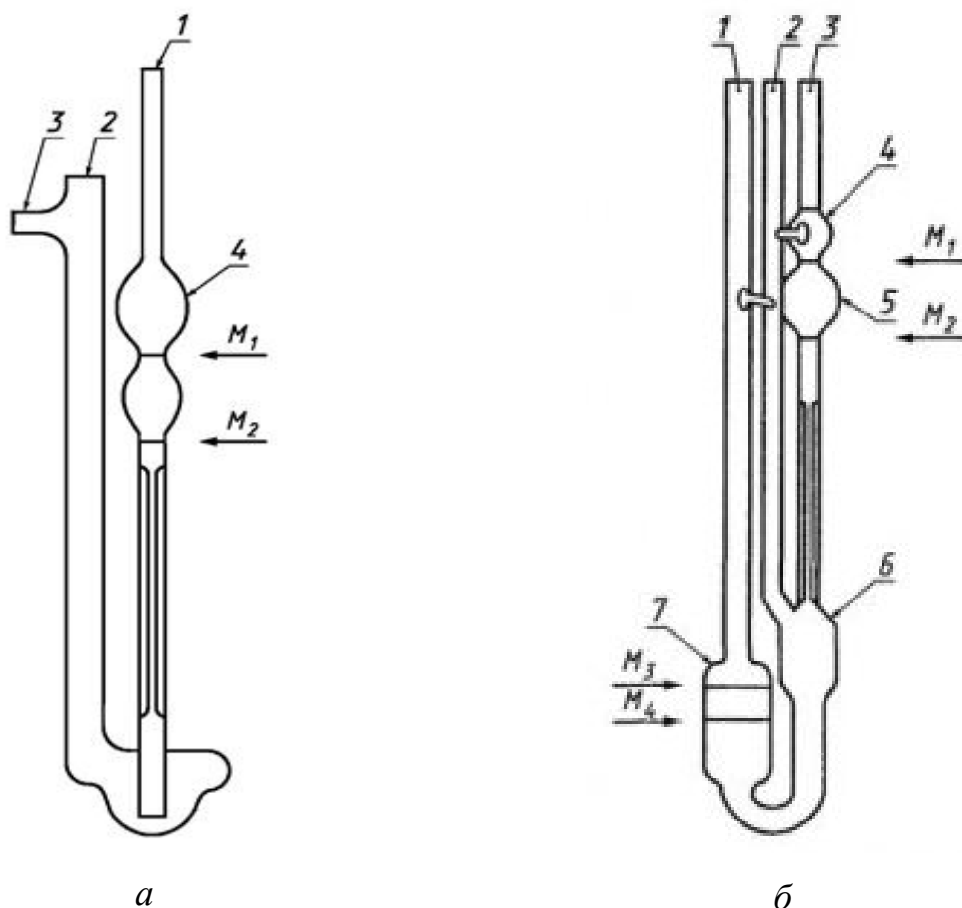
В'язкість за звичаєм вимірюють за допомогою віскозиметрів. Частіше інших застосовують капілярні віскозиметри, за допомогою яких в'язкість визначають по швидкості витікання рідини за визначений час.

На в'язкість розчинів впливають нагрів, механічне перемішування та ін. На в'язкість розчинів впливає також концентрація, природа розчинної речовини, заряд часток, вік розчину, рН та ін.

Віскозиметричний метод застосовують для визначення молекулярної маси полімерів [9–12].

*Реактиви і матеріали:* кислота мурашина, ч.д.а. 99,7 %, розбавлена до концентрації  $(90 \pm 0,2) \%$ , приготовлений розчин зберігають в банці з темного скла з притертою пробкою і перевіреною концентрацією кожні 15 діб; кислота сірчана, ч.д.а.  $(96 \pm 0,15) \%$ , розчин; ацетон перегнаний; спирт етиловий, 96 % розчин; крезол свіжоперегнаний з температурою топлення  $11\text{--}12\text{ }^\circ\text{C}$ ; калію біхромат, насичений розчин.

Обладнання та посуд: баня водяна з термостатом з можливістю регулювання температури з похибкою не більш ніж 0,05 °С; віскозиметр Оствальда або Уббеллоде (рис. 2.3); секундомір з ціною ділення 0,1 або 0,2 с; колба 2 – 50–2; воронка типу ВФ-ПОР 40–100; колба з темного скла, поєднана з бюреткою і трубкою з хлористим кальцієм.



Р и с . 2 . 3 . Віскозиметри:  
*a* – віскозиметр Оствальда; *б* – віскозиметр Убеллоде

### Методика роботи

Зразок поліаміду з масовою долею мономеру не більше 2 % і не більше 0,5% води у вигляді гранул, порошку або дрібних шматочків.

При масовій долі мономера більш 2% зразок екстрагують киплячою водою протягом 1–1,5 годин. Після цього пробу висушують під вакуумом протягом 6 годин.

Перед першим використанням, при великому розходженні результатів визначення, а також після довгої перерви в роботі, віскозиметр промивають во-



дою, сумішшю сірчаної кислоти і насиченого водного розчину біхромата калія, які беруть у рівних об'ємах і знову дистильованою водою.

Потім віскозиметр споліскують послідовно 96 % етиловим спиртом і ацетоном і сушать струменем очищеного повітря. Між визначеннями віскозиметр промивають 2–3 дозами розчинника, потім водою і ацетоном і сушать.

0,2500 ± 0,005 г полімеру зважують з похибкою не більше 0,0002 г, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup>, добавляють близько 40 см<sup>3</sup> розчинника, колбу закривають пробкою, поміщають у термошафу, яка встановлена у витяжній шафі, і нагрівають розчин при обережному струшуванні при температурі залежно від розчинника:

- мурашина кислота – до 30 °С;
- м-крезол – 95–100 °С протягом 2 годин;
- сірчана кислота – до 30 °С протягом не більше 12 год.

Розчинник вибирають за вказівкою викладача або інженера.

Після цього розчин охолоджують до температури калібрування і після витримки 15 хв. доводять об'єм розчинником до мітки.

Час витікання розчину і розчинника визначають одним і тим ж віскозиметром. Розчин і розчинник заливають у віскозиметр через скляну воронку з фільтром з пористого скла. Віскозиметр погружають у водяну баню з температурою 25 ± 0,05 °С у вертикальному положенні так, щоб рівень води знаходився на 20 мм вище верхньої мітки. Температуру водяної бані регулюють термостатом (25 ± 0,05 °С).

Вимірювання починають після витримки розчину або розчинника протягом 15 хв. Час витікання розчинника повинен бути більше 100 с.

### Обробка результатів

Число в'язкості ( $X$ ) у см<sup>3</sup>/г вираховують за формулою:

$$X = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot C},$$

де  $t$  – час витікання розчину, с;  $t_0$  – час витікання розчинника, с;  $C$  – концентрація розчину, г/см<sup>3</sup>.

Відносну в'язкість ( $\eta$ ) вираховують за формулою:

$$\eta = \frac{t}{t_0}.$$

За результат випробувань приймають середнє арифметичне 3-х визначень витікання розчину (розчинника), допустимі розходження між якими повинні бути не більше 0,4 с. Результат визначення округляють до цілого числа.

Поправки на густину і кінетичну енергію не враховують при визначенні результатів із-за їх незначної величини.

Результати випробувань вносять у протокол, який включає такі дані:

- марку поліаміду;
- умови підготовки проби до випробувань;
- розчинник, що використовують для вимірювання в'язкості і умови розчинення;
- тип віскозиметру;
- час витікання розчину поліаміду і розчинника, с;
- число в'язкості або відносну в'язкість;
- дату випробувань.

Оформлену роботу представити викладачеві.

### **Контроль студентів та контрольні запитання**

При здачі студент повинен представити роботу в оформленому вигляді. Необхідно також знати теоретичний матеріал по розділу «Розчини полімерів, їх особливості та значення для науки і практики» *контрольні запитання*: природа розчинів полімерів; особливості процесів розчинення полімерів; особливості термодинаміки розчинів полімерів; розбавлені розчини полімерів; незбурені розміри і оцінка гнучкості ланцюга полімеру; коефіцієнт набрякання макромолекули; молекулярно-масові характеристики полімерів; гідродинамічні властивості макромолекул в розведених розчинах. Концентровані розчини полімерів. Драглі. Синерезис. Методи визначення в'язкості полімерів.

### **ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ**

Виконання роботи пов'язано із застосуванням токсичних та пожежонебезпечних органічних розчинників.

При роботі з органічними розчинниками слід дотримуватися необхідних заходів протипожежної безпеки – всі роботи проводити подалі від джерел відкритого вогню.

Враховуючи сильну і небезпечну дію розчинників на організм людини, а також їх запах, роботи з органічними розчинниками слід проводити під витяжкою з дотриманням відповідних запобіжних заходів.

## Лабораторна робота 2.5

### Визначення числа в'язкості розбавлених розчинів і значення константи Фікентчера полімерів та кополімерів вінілхлориду

**Мета роботи:** визначення числа в'язкості розбавлених розчинів і значення константи Фікентчера  $K$  полімерів і кополімерів вінілхлориду.

#### Загальні положення

Полівінілхлорид характеризується значною полідисперсністю, ростучою з підвищенням ступеня перетворення.

Середньочислову молекулярну масу, наближену до середньомасової, можна визначити по емпіричним залежностям характеристичної в'язкості  $[\eta]$  від молекулярної маси:

$$\overline{M} : [\eta] = 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot \overline{M}^{0,77} \quad (\text{циклогексанон при } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

або  $\overline{M} : [\eta] = 0,03 \cdot \overline{M}^{0,77}$  (дихлоретан при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

На практиці молекулярну масу полівінілхлориду часто характеризують константою Фікентчера  $K_f = 1000 \text{ K}$ . значення  $K$  знаходять з рівняння:

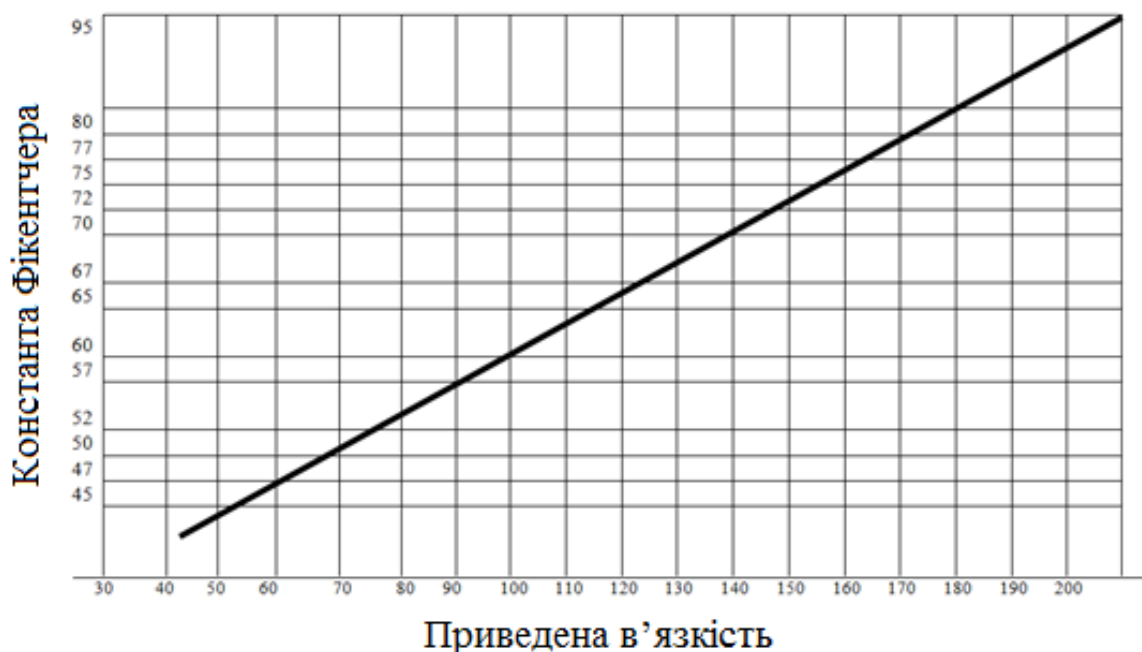
$$\frac{\lg \eta_{\text{відн}}}{c} = \frac{75k^2}{1 + 1,5 \cdot k \cdot c} + k,$$

де  $\eta_{\text{від}}$  – відносна в'язкість при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C$  – концентрація полімеру, зазвичай  $0,5$  або  $1 \text{ г}$  на  $100 \text{ мл}$  розчинника (найчастіше циклогексанона або діхлоретану).

Величина  $K_f$  практично постійна для розчинів полівінілхлориду різних концентрацій, незначно залежить від температури вимірювання, однак сильно змінюється з природою розчинника.

В останній час молекулярну масу полівінілхлориду стали характеризувати не константою Фікентчера, а значенням приведеної в'язкості 0,5 % розчину полівінілхлориду в циклогексаноні при 20 °С. Зв'язок між  $K_f$  і показником в'язкості наведений на рис. 2.4.

Константу Фікентчера можна визначити і за наступним графіком [13, 14].



Р и с . 2 . 4 . Зв'язок між константою Фікентчера ( $K_f$ ) та приведеною в'язкістю 0,5 % розчину полівінілхлориду в циклогексаноні при 20 °С

*Реактиви і матеріали:* циклогексанон, перегнаний не більш ніж за 10 діб перед застосуванням при 155–156 °С при атмосферному тиску, зберігати в склянці з темного скла з притертою пробкою; ацетон перегнаний; кислота сірчана; калію біхромат.

*Обладнання та посуд* – віскозиметр капілярний Оствальда або Уббелюде (див. креслення); баня водяна з термостатом, що дозволяє підтримувати температуру з похибкою не більш ніж  $\pm 0,05$  °С; баня водяна для нагрівання розчину від 80 до 90 °С; секундомір за ГОСТ 5072 з ціною ділення 0,1 с; кол-

ба мірна за ГОСТ 1770 ємністю  $50 \text{ см}^3$ ; колба за ГОСТ 10394 ємністю  $150 \text{ см}^3$  з плоским дном і притертою пробкою; піпетка місткістю  $50 \text{ см}^3$ ; воронка скляна з пористим фільтром з розміром пор  $\approx 50 \text{ мм}$ ; термостат, що може підтримувати температуру з похибкою не  $> 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ; бюретки типу 1, 2, 3 – 2–25 або 1, 2, 3 – 2–50.

## Методика роботи

Віскозиметр промивають сумішшю, яка складається з рівних частин концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і насиченого розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , суміш виливають у віскозиметр, потім промивають водою, ацетоном і сушать повітрям, яке не вміщує пилу.

Між окремими вимірами віскозиметр промивають циклогексаном, потім ацетоном і висушують.

### Метод А

$(0,2500 \pm 0,0050)$  г полівінілхлориду з вологістю не більше 0,05 % зважують з похибкою не більше 0,0002 г і кількісно переносять у мірну колбу місткістю  $50 \text{ см}^3$  або наважку безпосередньо зважують у мірній колбі.

Додають 40 мл циклогексанона, вміст перемішують, щоб запобігти утворенню комків. Колбу закривають пробкою, залишають на 1 годину для набрякання, після чого нагрівають протягом 2-х годин при  $80\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$ , періодично перемішуючи.

Після повного розчинення розчин охолоджують до температури калібрування колби, у колбу додають до мітки циклогексанон цієї ж температури.

Якщо в розчині залишаються частки, що набрякли, готують розчин з нової наважки.

### Метод Б

$(0,2500 \pm 0,0050)$  г полівінілхлориду з вологістю не більше 0,05 % зважують з похибкою не більше 0,0002 г і кількісно переносять у мірну колбу місткістю  $150 \text{ см}^3$ . Із піпетки при постійному перемішуванні приливають  $50 \text{ см}^3$  циклогексанона. Колбу закривають пробкою. Допускається зважування наважки безпосередньо в колбі.

Після додавання циклогексанона загальний об'єм має складати 50,18 см<sup>3</sup>, що відповідає концентрації 0,2500 г в 50 см<sup>3</sup> розчину.

Далі розчин готують по методу А.

Циклогексанон заливають через воронку зі скляним фільтром в запасну колбу віскозиметра, таким чином, щоб його рівень знаходився між мірками наповнення.

Віскозиметр занурюють у водяну баню, яка термостатована при (25 ± 0,5) °С, і підвищують у вертикальному положенні так, щоб верхня мітка на трубці 2 знаходилась на 2 см нижче рівня води. Віскозиметр термостатують 15 хвилин, потім трубку 3 закривають і циклогексанон продавлюють повітрям, не вміщуючим пилу, приблизно до головки верхнього шару трубки 1. Відкривають трубку 3 і секундомером визначають час витікання циклогексанона від верхньої мітки до нижньої на трубці 2 (див. рис. 2.3).

Проводять не менш чотирьох вимірювань і в розрахунок не приймають результат першого вимірювання. Вимірювання повторюють, якщо результати вимірювань відрізняються більш ніж на 0,2 с.

Після закінчення вимірювань циклогексанон виливають, віскозиметр промивають ацетоном і сушать повітрям, яке не містить пилу. Для визначення числа в'язкості готують не менше 2-х паралельних проб.

Час витікання розчину вимірюють по тому ж віскозиметру, на якому виміряли час витікання розчинника.

Якщо результати вимірювань відрізняються більш ніж на 0,2 с, готують новий розчин зі свіжоперегнаного циклогексанону, а віскозиметр промивають.

### Обробка результатів

Число в'язкості ( $X$ ) у см<sup>3</sup>/г вираховують за формулою:

$$X = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot C},$$

де  $t$  – середній арифметичний час витікання розчину, с;  $t_0$  – середній арифметичний час витікання розчинника, с;  $C$  – концентрація розчину, г/см<sup>3</sup>, яка розрахована за формулами:

для метода А  $C = \frac{m}{50}$ ;

для метода В  $C = \frac{m}{50,18}$ ,

де  $m$  – наважка полівінілхлориду, г.

Число в'язкості розраховують з точністю до 0,5.

Значення  $K$  розраховують за формулою Фікентчера:

$$K = \frac{10^3 \left[ (1,5 \lg \eta_{\text{отн}} - 1) + \sqrt{\left( 1 + \left( 3 + \frac{300}{C} + 2,25 \lg \eta_{\text{отн}} \right) \lg \eta_{\text{отн}} \right)} \right]}{150 + 3C_1},$$

де  $C_1$  – концентрація розчину, г/100 см<sup>3</sup>;  $\eta_{\text{відн}}$  – відносна в'язкість, яка в розрахована за формулою:

$$\eta = \frac{t}{t_0},$$

де  $t$  – середній арифметичний час витікання розчину, с;  $t_0$  – середній арифметичний час витікання циклогексанона, с.

Число в'язкості і значення  $K$  визначають залежно від відносної в'язкості за табл. 2.11, при цьому значення  $K$  округляють до цілого числа.

Крім того, значення  $K_f$  можна визначити за графіком (див. рис. 2.4).

Звіт по роботі оформлюють у вигляді протоколу, що включає такі дані:

- марку полівінілхлориду або кополімеру;
- умови підготовки до випробувань;
- розчинник, що використовують для вимірювання в'язкості і умови розчинення;
- тип віскозиметру;
- час витікання розчину полімеру (кополімеру) і розчинника, с;
- приведена в'язкість;
- дата випробувань;
- висновок.

Оформлену роботу представити викладачеві.

## Додаток для визначення числа в'язкості

Н <sub>відн</sub>	К	Число в'язкості	Н <sub>відн</sub>	К	Число в'язкості
1,25	45,1	50	1,53	65,1	106
1,26	46,1	52	1,54	65,7	108
1,27	47,1	54	1,55	66,5	110
1,28	48,0	56	1,56	66,8	112
1,29	49,0	58	1,57	67,3	114
1,30	50,0	60	1,58	67,8	116
1,31	50,7	62	1,59	68,4	118
1,32	51,5	64	1,60	69,0	120
1,33	52,2	66	1,61	69,5	122
1,34	52,9	68	1,62	69,9	124
1,35	53,6	70	1,63	70,4	126
1,36	54,4	72	1,64	70,9	128
1,37	55,1	74	1,65	71,3	130
1,38	55,8	76	1,66	71,8	132
1,39	56,6	78	1,67	72,3	134
1,40	57,2	80	1,68	72,8	136
1,41	57,9	82	1,69	73,2	138
1,42	58,5	84	1,70	73,7	140
1,43	59,2	86	1,71	74,1	142
1,44	59,8	88	1,72	74,6	144
1,45	60,4	90	1,73	75,0	146
1,46	61,0	92	1,74	75,5	148
1,47	61,6	94	1,75	75,9	150
1,48	62,3	96	1,76	76,4	152
1,49	62,9	98	1,77	76,8	154
1,50	63,5	100	1,78	77,3	156
1,51	64,0	102	1,79	77,8	158
1,52	64,6	104	1,80	78,2	160



## Контроль студентів та контрольні запитання

*Контрольні запитання:* Властивості ПВХ, одержаного полімеризацією у масі, суспензії, емульсії. Морфологія зерен емульсійного і суспензійного полівінілхлориду. Які вироби одержують з полівінілхлориду з константою Фікентчера до 65 і вище. Полідисперсність ПВХ і її вплив для одержання відповідних матеріалів.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Виконання роботи пов'язане із застосуванням токсичних і пожежобезпечних органічних розчинників.

При роботі з ними слід дотримуватись необхідних заходів протипожежної безпеки – всі роботи, проводити подалі від джерела відкритого вогню.

Враховують сильну і небезпечну дію розчинників на організм людини, а також їх запах, роботи з розчинниками слід проводити під витяжкою з дотриманням відповідних запобіжних заходів.

### 3. МОЛЕКУЛЯРНА МАСА І ПОЛІДИСПЕРСНІСТЬ ПОЛІМЕРІВ

#### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

#### Молекулярна маса і полідисперсність полімерів

Високомолекулярні сполуки полідисперсні, тому їх можна характеризувати середньою величиною молекулярної маси.

Залежно від застосованого методу можуть бути одержані різні значення молекулярної маси високомолекулярних сполук.

При цьому на середню величину молекулярної маси впливає розподіл молекул за розмірам.

Якщо  $n_i$  – кількість молекул з молекулярною масою  $M_i$ , то середня величина молекулярної маси в суміші полімер-гомологів  $M$  дорівнюватиме:

$$\overline{M}_{q+1} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{q+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^q},$$

де  $q$  – ступінь усереднення  $q = 0, 1, 2$ .

Відповідно до цього розрізняють середньочислову, середньомасову і  $Z$  - середню молекулярну масу [2, 4, 5].

Середньочислова молекулярна маса  $\overline{M}_n$  ( $q = 0$ ) визначається методами, в основі яких лежить зміна ефектів, обумовлених кількістю молекул.

Вона може бути знайдена шляхом хімічного аналізу кінцевих груп або вимірюванням осмотичного тиску. Середньочислова молекулярна маса – це відношення загальної маси  $m$  до загальної кількості молей  $n$ . У полідисперсному полімері містяться  $n_1, n_2, n_3, \dots$  молей макромолекул з молекулярною масою  $M_1, M_2, M_3 \dots$ . Відповідно цьому, середньочислова молекулярна маса дорівнюватиме масі полімеру, поділений на кількість молекул:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{M_0 \sum_{i=1}^{\infty} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i},$$

де  $M_i$  – молекулярна маса молекули, яка складається з  $i$ -х ланок;  $M_0$  – молекулярна маса мономера або ланки, яка повторюється;  $n_i$  – кількість молекул з довжиною ланцюга  $i$  ( $i$ -ланок);  $\bar{M}_n$  – сумарна величина, яка отримана експериментально, тоді як жодне із значень  $n_1, n_2, n_3$ , або  $M_1, M_2, M_3$ , не можна визначити окремо.

Середньомасова молекулярна маса  $\bar{M}_w$  ( $q = 1$ ) визначається методами, в основі яких встановлено вимірювання ефектів, обумовлених розміром молекул.  $\bar{M}_w$  може бути встановлена за швидкістю седиментації або методом світлорозсіювання, причому отримані значення молекулярної маси будуть більші, ніж середньочислові, оскільки великі і малі макромолекули впливають на молекулярну масу по різному.

Середньомасова молекулярна маса визначається діленням маси молекул на їх середню масу:

$$\bar{M}_w = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 + \dots}{w_1 + w_2 + w_3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i},$$

де  $w$  – маса молекул з довжиною ланцюга  $i = n_i M_i$ .

З рівняння видно, що середньомасова молекулярна маса більше середньочислової молекулярної маси. Чим більше різниця  $\bar{M}_w - \bar{M}_n$ , тим більшу полідисперсність має полімер.

Z-середню молекулярну масу  $\bar{M}_z$  ( $q = 2$ ) можна визначити за формулою:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^2}.$$

Середня молекулярна маса вищого порядку може бути визначена і для інших величин  $q$ , але вони рідко можуть бути перевірені експериментально. В

основному застосовують середньочислову і середньомасову молекулярні маси. Для полідисперсних полімерів  $\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$ .

### Молекулярно-масовий розподіл

Для низькомолекулярних сполук молекулярна маса є константою. Для полімеру молекулярна маса визначається

$$M = M_{\text{лн}} \cdot n,$$

де  $M_{\text{лн}}$  – молекулярна маса елементарної ланки;  $n$  – кількість ланок (ступінь полімеризації).

Чистий полімер є сумішшю макромолекул, які містять різну кількість ланок  $n$ , тобто чистий полімер є полідисперсним.

Тому молекулярна маса полімеру є середньою величиною.

Але і при однаковому значенні молекулярної маси полімери можуть розрізнятися полідисперсністю.

Тому, як характеристику полімеру розглядають криві розподілу макромолекул за довжиною або за молекулярною масою. Їх називають кривими молекулярно-числового (МЧР) і молекулярно-масового розподілу (ММР).

Існує два типи графічного зображення молекулярно-масового розподілу: інтегральне і диференціальне (рис. 3.1).

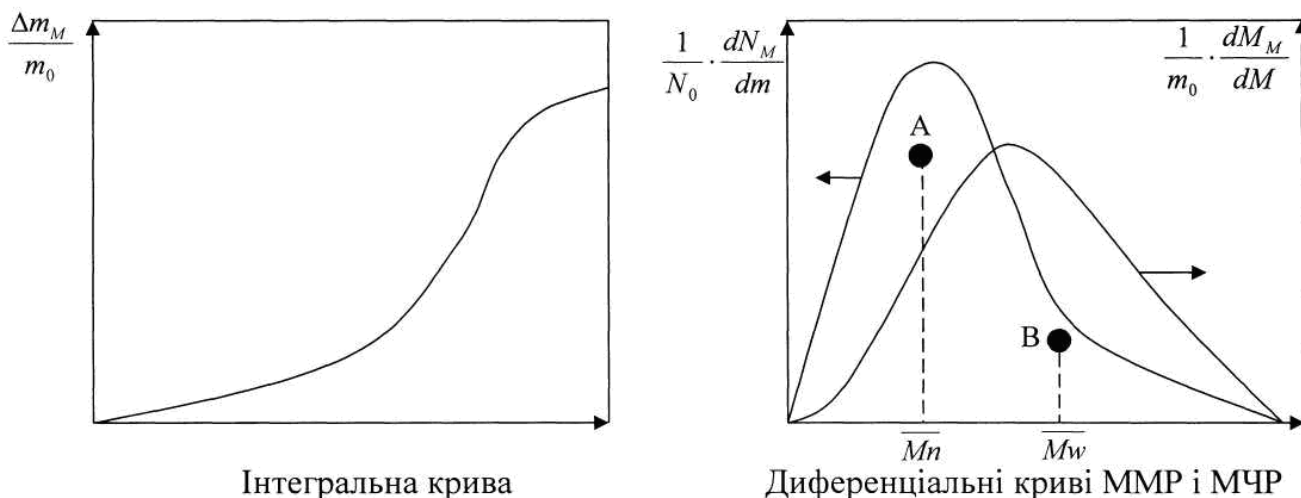


Рис. 3.1. Криві МЧР:ММР полімеру

Інтегральна крива виражає залежність між молекулярною масою і інтегральною (кумулятивною) часткою (масовою або числовою) всіх фракцій полімеру з молекулярною масою меншою або рівною  $M$ .

Якщо інтегральну частку  $\Delta m_M$  виразити відношенням до загальної маси  $m_0$ , то відносна інтегральна частка  $\Delta m_M / m_0$  буде змінюватися від 0 до 1. Функцію, що відображає співвідношення між інтегральною часткою і молекулярною масою, називають функцією інтегрального розподілу.

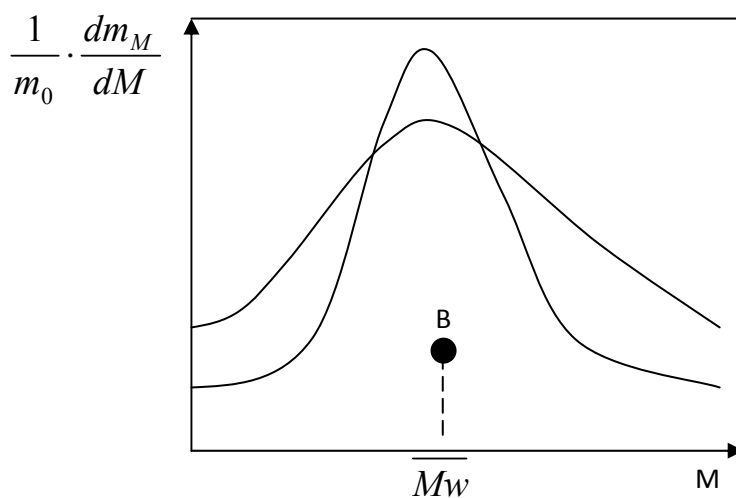
Диференціальна крива розподілу є залежністю від молекулярної маси  $M$  молярної (молекулярно-числовий розподіл) або масової частки фракцій (молекулярно-масовий розподіл) молекулярної маси  $M$ .

Молярна і масові долі фракцій визначається:

$$\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm_M}{dM} \quad \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm_M}{dM} ,$$

де  $N_0$  – загальна кількість молекул;  $N_M$  – кількість молекул з молекулярною масою  $M$ ;  $m_0$  – загальна маса полімеру;  $m_M$  – маса полімеру з молекулярною масою  $M$ .

З рис. 3.1 видно, що криві МЧР і ММР не збігаються. Це пов'язано з тим, що макромолекули різної молекулярної маси вносять не однаковий внесок до МЧР і ММР: високомолекулярні фракції роблять більший вплив на ММР, а низькомолекулярні на МЧР. Криві розподілу можуть мати один максимум (унімодальні), два (бімодальні) або декілька (полімодальні або мультимодальні). При однаковому значенні середньої молекулярної маси полімери можуть мати різне ММР – широке або вузьке (рис. 3.2).



Р и с . 3 . 2 . ММР полімерів

Окрім графічних зображень, ММР і МЧР можуть бути описані аналітичними функціями. Для аналітичного виразу експериментального унімодального ММР найчастіше використовують модельні функції: розподіли Флорі, Шульца, Пуассона, Гауса (нормальне), Бізлі, Кремера-Лансенхга, Веслау, Танга.

Для характеристики розподілу використовують середні значення – молекулярної маси і ширину розподілу  $\overline{M}_n$ , які визначають за кривою МЧР.

$\overline{M}_n$  – це абсциса центру тяжіння площі, обмеженою кривою числового розподілу і віссю абсцис (точка *A* на рис. 3.1).

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N n_i M_i,$$

де  $n_i$  – числова частка фракції макромолекул  $i$ -го виду з молекулярною масою  $M_i$ ;  $N$  – кількість фракцій.

Для полімерів з достатньо високою молекулярною масою підсумовування можна замінити інтегруванням, а дискретну функцію на безперервну:

$$M_n = \int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM,$$

де  $\rho_n$  – безперервна диференціальна числова функція ММР;  $\rho_n(M) M dM$  – числова частка молекул, молекулярна маса яких знаходиться в інтервалі від  $M$  до  $M + dM$ ;  $M_n$  – абсциса центру тяжіння площі, обмеженою кривою масового розподілу і віссю абсцис (точка *B* на рис. 3.1).

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i,$$

де  $w_i$  – масова частка фракції макромолекул  $i$ -го виду з молекулярною масою  $M_i$ .

Для безперервного ММР

$$\overline{M}_w = \int_0^{\infty} \rho_w(M) M dM = \int_0^{\infty} \rho_n(M) M^2 dM \Big/ \int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM,$$

де  $\rho_w(M)$  – безперервна диференціальна масова функція розподілу, яка дорівнює:  $\rho_n(M) M / \overline{M}_n$ ;  $\rho_w(M) dM$  – масова частка молекул, молекулярна маса яких знаходиться в інтервалі від  $M$  до  $M + dM$ .

Ширину ММР або МЧР оцінюють співвідношенням середніх значень масової і числової молекулярної маси, яке називається показником полідисперсності (показник Шульца).

$$K_{\text{д}} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}.$$

При  $K_{\text{д}} = 1$  полімер монодисперсний, але це буває рідко (за винятком біополімерів). Для синтетичних і більшості природних полімерів  $K_{\text{д}} > 1$ .  $K_{\text{д}}$  може змінюватися в широких межах (від 1 до 20).

Для експериментального визначення ММР і МЧР треба провести фракціонування полімеру на вузькі фракції, визначити масу кожної фракції, її молярну і масову долі. Але є і особливість, треба враховувати і розподіл за типами функціональних груп (РТФ).

Окрім розглянутих усереднювань за молярними або масовими частками молекул використовують інші способи усереднення, які визначаються методикою вимірювання молекулярної маси, наприклад, по залежності гідродинамічних властивостей полімеру від молекулярної маси, наприклад, за зміні в'язкості, коефіцієнту дифузії і інших властивостей – визначають середньогідродинамічні молекулярні маси. До них відносять середньов'язкістну, середньодифузійну:

У загальному вигляді:

$$\overline{M}_q = \frac{\int_0^{\infty} M^q \rho_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{q-1} \rho_n(M) dM},$$

при  $q = 1 - \overline{M}_n$ ;  $q = 2 - \overline{M}_w$ ;  $q = 3$  і  $4$  отримують  $\overline{M}_z$  і  $\overline{M}_{z+1}$ .

Можуть бути розраховані і вищі ступені усереднювання.

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

## Приклади ступенів усереднення

Полімер		$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
ПЕНТ	50–800	1,5–25
ПЕВТ	30–400	5–25

Олігомери характеризуються тими ж показниками молекулярної маси і молекулярно-масового розподілу, що і полімери: інтегральною та диференціальною функцією розподілу, середніми значеннями  $\overline{M}_w$  і  $\overline{M}_n$ , полідисперсністю.

**Методи визначення молекулярної маси**

Середньочислову молекулярну масу  $\overline{M}_n$  експериментально визначають методами, чутливими до зміни кількості молекул:

- 1) мембранної осмометрії;
- 2) ебуліоскопії;
- 3) кріоскопії;
- 4) за вмістом кінцевих груп.

**Мембранна осмометрія**

Основа – явище осмосу. Якщо розчинник відокремити напівпроникною мембраною від розчину полімеру в тому ж розчиннику, то хімічні потенціали розчинника в обох комірках не будуть рівними між собою. Це обумовлює перенесення розчинника через мембрану в розчин. Різницю тиску по обидві сторони від мембрани в стані рівноваги називають осмотичним тиском  $\pi$ . Для розбавлених розчинів полімеру в  $\theta$  – розчиннику

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n},$$

При використанні будь-яких інших розчинників  $\overline{M}_n$  можна розрахувати за даними вимірювання осмотичного тиску розчинів полімеру різної концентрації, використовуючи вираз:



$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{1/\overline{M}_n + A_2c + A_3c^2 + \dots},$$

де  $\pi/c$  – приведений осмотичний тиск;  $A_2, A_3$  – віріальні коефіцієнти.

Оскільки третій член рівняння дуже малий в порівнянні з іншими, то вираз прийме вигляд:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2c.$$

Крива залежності  $\pi/c$  від  $c$  є прямою лінією, яка відсікає на осі ординат відрізок, рівний  $RT/\overline{M}_n$  з тангенсом кута нахилу, рівним  $A_2$ . Другий вириальний коефіцієнт визначається властивостями полімеру, розчинника і їх взаємодією:

$$A_2 = \left( \frac{\rho_s}{\rho_n^2 M_s} \right) \left( \frac{1}{2} - \chi \right),$$

де  $\rho_s$  – густина розчинника;  $\rho_n$  – густина полімеру;  $M$  – молекулярна маса розчинника;  $\chi$  – параметр взаємодії.

Інтервал молекулярної маси, визначаємий цим методом  $5 \cdot 10^3 - 10^6$ .

### Кріоскопія

Заснована на відмінності між температурою замерзання розчину і чистого розчинника. Зміна температури замерзання для розбавлених розчинів:

$$\Delta T_3 = K_c n,$$

де  $n$  – кількість молей;  $K_c$  – кріоскопічна константа для даного розчинника, що характеризується зниженням температури замерзання (або топлення) що обумовлюється 1 молям розчиненого полімеру.

Кріоскопічна константа визначається за формулою:

$$K_c = -(RT_s M_s) / (\rho_s H_{fS}),$$

де  $T_s$  і  $M_s$  – температура замерзання і молекулярна маса розчинника;  $\rho_s$  і  $H_{fS}$  – густина і теплота топлення розчинника.

$\overline{M}_n$  визначають за рівнянням:

$$\frac{\Delta T_T}{c} = K_c \left( \frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right),$$

де  $\Delta T_T$  – зниження температури топлення;  $c$  – концентрація розчину;  $\Delta T_T/c$  – приведенне зниження температури топлення.

Оскільки  $A_3 c^2$  на багато менше інших членів, їм нехтують.

$$\Delta T_3/c = K_c \left( \frac{1}{M_n} + A_2 c \right).$$

У координатах  $\Delta T_3/c$  ця залежність є прямою лінією, що відсікає на осі ординат відрізок рівний  $K_c/\overline{M}_n$ , а тангенс кута нахилу характеризує

$$A_2 = RT^2 (\rho_n H_{ПС} (1/2 - \chi)).$$

Цим методом можна визначити  $\overline{M}_n$  до  $5 \cdot 10^4$ .

### Ебуліоскопія

Основа – відмінність між температурами кипіння розчину і чистого розчинника.

$\Delta T_k$  пов'язане з кількістю молей речовини в розбавленому розчині співвідношенням:

$$\Delta T_k = K_k n,$$

де  $K_k$  – ебуліоскопічна константа, яка характеризує підвищення температури кипіння, що обумовлено 1 молем розчиненої речовини:

$$K_k = \frac{RT^2 M_s}{\rho_s \Delta H_{ПС}},$$

де  $\Delta H_{ПС}$  – теплота випаровування розчинника.

Розрахунок  $\overline{M}_n$  проводять за ебуліоскопічними даними, отриманими при різних концентраціях із співвідношення:

$\overline{M}_n \overline{M}_n$  можна розрахувати графічним методом із залежності  $\Delta T_K / c$  від  $c$  при  $c \rightarrow 0$

$$\frac{\Delta T_K}{c} = \frac{K_K}{M_n}.$$

Другий віріальний коефіцієнт можна визначити за рівнянням:

$$A_2 = RT_s^2 (\rho_n \Delta H_{IS} (1/2 - \chi)).$$

За цим методом можна визначити інтервал  $\overline{M}_n$  до 100–170 тис.

### Визначення $\overline{M}_n$ за кількістю кінцевих груп

Використовується для лінійних полімерів. Концентрацію кінцевих груп визначають хімічними методами або за допомогою ІЧ- або ЯМР-спектроскопії.

Для лінійних молекул  $\overline{M}_n$  зворотно пропорційна кількості кінцевих груп в молекулі

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum L_i m_i}{1/2 \sum L'_i},$$

де  $n_i$  – кількість молекул з масою  $M_i$ ;  $L_i$  – кількість ланок з масою  $m_i$ ;  $L'_i$  – кількість кінцевих груп  $i$ -ї молекули.

Якщо кінцеві групи розташовані з двох сторін  $L'_i = 2$ , якщо кінцева група одна, то  $L'_i = 1$ .

Величину  $\overline{M}_n$  можна знайти за рівнянням:

$$\overline{M}_n = n 10^6 m,$$

де  $n$  – кількість груп в макромолекулі полімеру, які можуть бути визначені;  $m$  – ЯМР використовує метод стандарту: до навіски  $g$  полімеру невідомої молекулярної маси додають певну кількість  $g_0$  речовини відомої молекулярної маси  $M_0$  і за даними ЯМР-спектрів розраховують  $\overline{M}_n$  полімеру за рівнянням:

$$\frac{A_0/n_0}{q_0 M_0} = \frac{A/n}{q/\overline{M}_n},$$

де  $A_0$  і  $A$  – інтегральні інтенсивності стандартної і досліджуваної речовини;  $n_0$  і  $n$  – кількість ядер, відповідальних за лінії в спектрах стандартної і досліджуваної речовини.

Середньомасову молекулярну масу  $\overline{M}_w$  можна визначити експериментально методами, які чутливі до маси частинок, наприклад, світлорозсіюванням або седиментацією.

### Метод світлорозсіювання

У результаті теплового руху макромолекул в будь-якому середовищі завжди існують флуктуації по концентрації і густині, які є центрами розсіювання світла. Розсіювання світла молекулами визначається за рівнянням:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau_m l},$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивності падаючого світла і світла, що пройшло;  $\tau_m$  – каламутність зразка;  $l$  – товщина зразка.

Здатність речовини розсіювати оцінюється коефіцієнтом розсіювання  $R$ :

$$R = \frac{I r^2}{I_0 V},$$

де  $r$  – відстань від об'єкту, що розсіює до спостерігача;  $V$  – об'єм, що розсіює.

Кут, під яким розсіюється світло, називається кутом розсіювання  $\theta$ . Зазвичай коефіцієнт розсіювання позначається з вказівкою кута розсіювання  $R_\theta$ , наприклад  $R_{90}$ .

Якщо розміри частинок, що розсіюють малі в порівнянні з довжиною хвилі світла  $\lambda$  ( $< \lambda/20$ ), то інтенсивність розсіяного світла однакова на всіх напрямках. Для цих частинок молекулярна маса може бути знайдена за рівнянням:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2c;$$

$$\frac{Hc}{\tau_M} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2c;$$

$K$  – постійна;

$$K = 2\pi^2 n_s^2 \frac{(dn/dc)^2}{N_A \lambda^4},$$

де  $n_s$  – показник заломлення розчинника;  $dn/dc$  – питомий інкремент показника заломлення;  $\lambda$  – довжина хвилі;  $N_A$  – число Авогадро;  $H = 16\pi K/3$ ;  $c$  – концентрація частинок, що розсіюють;  $A_2$  – другий віріальний коефіцієнт.

Залежності  $Kc/R_\theta$  і  $Hc/\tau_M$  від  $c$  виражаються прямими лініями, з нахилу яких можна розрахувати другий віріальний коефіцієнт, а відрізок, що відсікається цими прямими на осі ординат, дає значення  $1/\overline{M}_w$ . Таким чином, експеримент зводиться до визначення показника заломлення і його зміни з концентрацією  $dn/dc$ , коефіцієнта розсіювання  $R_\theta$  і каламутності  $\tau_M$ .

Для макромолекул більшого розміру (діаметр клубка більше  $\lambda/20$ ) вводиться поправковий коефіцієнт (чинник розсіювання  $P_\theta$ ), який залежить від конформації макромолекул.

$P_\theta$  визначається відношенням інтенсивності розсіювання під кутом  $\theta$  ( $R_\theta$ ) до інтенсивності екстрапольованою до кута  $\theta = 0^\circ$  ( $R_0$ ). Для макромолекул будь-якої форми  $P_\theta = 1$  і  $\theta = 0$ . Із збільшенням  $\theta$  значення  $P_\theta$  зменшується.

Для таких макромолекул молекулярна маса  $\overline{M}_w$  може бути знайдена з рівнянь:

$$\frac{3Hc}{8\pi R_{90}} = \frac{1}{\overline{M}_w P_{90}} + 2A_2 c \frac{3Hc}{8\pi R_{90}} = \frac{1}{\overline{M}_w P_{90}} + 2A_2 c.$$

Для знаходження чинника розсіювання  $P_\theta$  існує два методи обробки експериментальних даних: метод асиметрії; метод Зімма.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 3.1

#### Молекулярна маса і полідисперсність полімерів

**Мета роботи:** навчитися визначати молекулярну масу полімеру за значенням кислотного числа, числа омилення, етерного числа та ін.

## Загальні відомості

Молекулярна маса і молекулярно масовий розподіл є важливими характеристиками полімерів, що обумовлюють їх унікальні властивості.

Для отримання достовірних даних молекулярну масу полімерів визначають декількома методами (хімічними і фізичними). До хімічних методів аналізу відноситься величина молекулярної маси, що визначається за кількістю кінцевих груп. Вона залежить від кількості молекул полімеру і є середньочисловою молекулярною масою. Метод використовується для олігомерів і полімерів, що вміщують реакційноздатні функціональні кінцеві групи [2].

Метод визначення молекулярної маси за кількістю функціональних груп використовується тільки для полімерів з лінійною хімічною будовою.

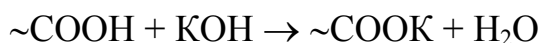
### Лабораторна робота 3.1.1

#### Визначення молекулярної маси полімерів хімічними методами

#### Лабораторна робота 3.1.1.1

##### Визначення кислотного числа

Визначення ґрунтується на взаємодії карбоксильних груп з лугом.



Кислотне число и вміст карбоксильних груп визначають титруванням навжки досліджуваного полімеру лугом. Залежно від застосованого розчинника та розчинності полімеру використовують спиртовий (етанол) або водний розчин лугу. Як розчинник можна застосовувати також спирто-етерну суміші (1 : 1), ацетон, диоксан. Кислотне число характеризується кількістю мг КОН, необхідною для нейтралізації карбоксильних груп, які містяться в 1 г полімеру, що аналізується.

*Реактиви і матеріали:* спиртовий розчин 0,1 Н КОН; хлористоводнева кислота 0,5 Н розчин; фенолфталеїн; метилоранж; зразки полімерів; органічні розчинники.

*Обладнання і посуд:* піпетки об'ємом 25–50 см<sup>3</sup>; бюретки ємністю 25 см<sup>3</sup>; колби ємністю 250 см<sup>3</sup>.

## Методика роботи

Для проведення аналізу наважку близько 0,3–1 г смоли, зважену з точністю до 0,0002 г, поміщають у колбу і приливають піпеткою 20–30 см<sup>3</sup> розчинника. Колбу закривають пробкою, круговими обертами повністю розчинюють наважку смоли. Після повного розчинення смоли в колбу додають індикатор (фенолфталеїн) і титрують суміш, що знаходиться в колбі 0,1 спиртовим розчином КОН до появи рожевого забарвлення. Паралельно ставлять контрольний дослід і розраховують вміст карбоксильних груп ( $X$ ) або кислотне число (КЧ). З аналізу результатів двох проб приймають середнє значення.

Вміст карбоксильних груп, %, визначають за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,045 \cdot 100}{g},$$

де  $V_1$  – об'єм точно 0,1 Н розчину КОН, витраченого на титрування наважки смоли, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – об'єм точно 0,1 Н розчину КОН, витраченого на титрування контрольного дослід, см<sup>3</sup>;  $f$  – поправковий коефіцієнт 0,1 Н розчину КОН; 0,045 – кількість –COOH груп, яка відповідає 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 Н розчину КОН;  $g$  – наважка полімеру, г.

Кислотне число характеризується кількістю міліграмів КОН, необхідної для нейтралізації карбоксильних груп, що містяться в 1 г речовини, яка аналізується:

$$\text{КЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 5,61}{g},$$

де 5,61 – маса КОН, яка міститься в 1 см<sup>3</sup>.

Визначивши кислотне число полімеру, можна розрахувати молекулярну масу полімеру за формулою:

$$M = \frac{56 \cdot 100}{\text{КЧ}};$$

де 56 – молекулярна маса КОН; КЧ – кислотне число, що виражено в міліграмах КОН на 1 грам речовини.

## Лабораторна робота 3.1.1.2

### Визначення вмісту гідроксильних груп і гідроксильного числа

Метод ґрунтується на здатності оксісполук взаємодіяти з оцтовим ангідридом з утворенням складного етеру:



Для ацетилювання застосовують суміш оцтового ангідриду і піридину. Піридин зв'язує оцтову кислоту, що виділяється і видаляє можливість гідролізу складного етеру, що утворюється. Сіль піридину стійка в безводному середовищі і розкладається при додаванні води. Оцтову кислоту, що виділяється відфільтровують лугом.

*Реактиви і матеріали:* ангідрид фталевий ч.д.а.; ангідрид оцтовий ч.д.а (свіжоперегнаний, Ткип. 136–140 °С); піридин ч.д.а (свіжоперегнаний, Ткип. 114–116 °С); вода дистильована; КОН 0,5 Н (моль/дм<sup>3</sup>) розчин у воді і 0,5 Н в метанолі; ацетон; фенолфталеїн, спиртовий розчин.

Суміш для фталювання готують наступним чином: 14 г фталевого ангідриду розчиняють в 100 см<sup>3</sup> піридину. Зберігають у посуді з темного скла.

Суміш для ацетилювання готують наступним чином: зневоднений оцтовий ангідрид і піридин змішують в об'ємному співвідношенні 1 : 3. Зберігають у посуді з темного скла не більше двох діб.

*Обладнання і посуд:* конічна колба об'ємом 200 або 250 см<sup>3</sup>; бюретка місткістю 25 см<sup>3</sup>; мірний циліндр об'ємом 25 см<sup>3</sup>; зворотний холодильник; електричний нагрівач (плитка); баня з рідиною.

### Методика роботи

Для визначення вмісту гідроксильних груп в колбу поміщають 0,2–0,5 г полімеру, що аналізується, зваженого з точністю до 0,0002 г, додають піпеткою 20 мл ацетилюючої суміші, приєднують колбу до повітряного холодильника, який накритий зверху пробкою з хлоркальцієвою трубкою, і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 1–2 годин. Після охолодження в колбу через верх холодильника додають 50 мл дистильованої води (для гідролізу оцтового ангід-



рида і солі піридину), суміш утримують при кімнатній температурі 2–3 години або нагрівають на водяній бані 10 хв. Охолоджену суміш титрують лугом в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення. З аналізу двох проб приймають середнє значення.

Паралельно ставлять контрольний дослід.

Вміст гідроксильних груп  $X$ , % розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0085 \cdot 100}{g},$$

де  $V_1$  – об'єм 0,5 Н розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби;  $V_2$  – об'єм точно 0,5 Н розчину NaOH, витраченого на титрування проби, що аналізується,  $\text{см}^3$ ;  $f$  – поправковий коефіцієнт 0,5 Н розчину NaOH; 0,0085 – кількість –ОН груп, які відповідають 1  $\text{см}^3$  точно 0,5 Н розчину NaOH;  $g$  – наважка полімеру, г.

Гідроксильне число умовно виражають кількістю мг КОН, необхідної для нейтралізації ангідриду, що прореагував з гідроксильними групами, що містяться в грамі речовини (мг КОН/г).

Для визначення гідроксильного числа поліетер ацетилюють за методикою, яка викладена вище.

Наважка поліетеру (або іншого полімеру, в складі якого є –ОН групи) зазвичай складає 1–2 г. Нагрів проводять при 60 °С протягом двох годин.

Гідроксильне число (ГЧ) в мг КОН/г поліетеру визначають за формулою:

$$\text{ГЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,028 \cdot 1000}{g},$$

де  $V_1$  – об'єм точно 0,5 Н розчину КОН, витраченого на титрування контрольного дослід,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  – об'єм точно 0,5 Н розчину КОН, витраченого на титрування розчину, що аналізується,  $\text{см}^3$ ;  $f$  – поправковий коефіцієнт 0,5 Н розчину КОН; 0,028 – маса КОН, що міститься в 1  $\text{см}^3$ ;  $g$  – маса наважки, г.

Визначивши гідроксильне число і знаючи, що при синтезі поліетерів кінцевими групами можуть бути або гідроксильні, або карбоксильні, молекулярну масу визначають за формулою:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{КЧ} + \text{ГЧ}}.$$

### Лабораторна робота 3.1.1.3

#### Визначення числа омилення і етерного числа

Етерне число – це кількість мг КОН, яка необхідна для омилення 1 г складного ефіру, який міститься в 1 г досліджуваного полімеру.

В складних етерах, в яких відсутні вільні карбоксильні групи, число омилення співпадає з етерним числом.

*Реактиви і матеріали:* вода дистильована; КОН 0,5 Н (моль/дм<sup>3</sup>) розчин у воді та 0,5 Н в етанолі; ацетон; фенолфталеїн спиртовий розчин.

*Обладнання і посуд:* колби конічні 250 см<sup>3</sup>; бюретка місткістю 25 см<sup>3</sup>; циліндр мірний об'ємом 25 см<sup>3</sup>; холодильник зворотний.

#### Методика роботи

В дві конічні колби ємністю 250 мл, оснащені зворотними холодильниками, поміщають точно зважені наважки (0,5–1 г) досліджуваного полімеру і приливають піпеткою 25 мл 0,5 Н спиртового розчину КОН. Паралельно ставлять контрольний дослід. Колби зі зворотними холодильниками нагрівають на водяній бані протягом трьох годин (деякі полімери важко розчиняються в спиртовому розчині лугу і для їх омилення необхідний час 12–14 годин). Протягом цього часу суміш у колбі не охолоджуючи титрують 0,5 Н розчином НСІ в присутності фенолфталеїну до зникнення рожевого забарвлення.

Етерне число (ЕЧ) розраховують за формулою:

$$EЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{g},$$

де  $V_1$  – об'єм 0,5 Н розчину НСІ, витраченого на титрування контрольної проби, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – об'єм 0,5 Н розчину НСІ, витраченого на титрування зразка, що аналізується, см<sup>3</sup>;  $T$  – титр кислоти, вираженої в мг КОН;  $g$  – маса наважки полімеру, г.

### Лабораторна робота 3.1.1.4

#### Визначення амінного числа (АЧ)

Амінне число (АЧ) характеризується кількістю мг НСІ, необхідною для зв'язування аміногруп, які містяться в 1 г полімеру. Іноді амінне число виражають кількістю мг КОН, еквівалентною кількості мг НСІ.

Поліамід подрібнюють і розчиняють в 4–5-кратній кількості крезолу (по масі) при нагріванні на водяній бані. В теплий розчин при перемішуванні вводять невеликими порціями спирт. Для осадження застосовують потрійне по відношенню до крезолу спирта.

Потім вміст колби протягом 2–3 годин охолоджують, поліамід відфільтровують на фільтрі Шотта, промивають спиртом до повного видалення крезолу і висушують у вакуум-шафі при 30–40 °С. Висушений продукт розтирають у ступці і просіюють через сито. Підготовлений до аналізу поліамід зберігають у склянці з пришліфованою пробкою.

В конічну колбу поміщають 0,2–5 г поліаміду (залежно від його молекулярної маси), зваженого з точністю до 0,0002 г і 10–20 мл 0,01 Н розчину лугу. Через 2 год осад відфільтровують на воронці Бюхнера і фільтрат збирають у пробірку з відводом. Поліамід промивають на фільтрі 4–5 разів невеликими порціями дистильованої води. Після чого фільтрат і промивні води кількісно переносять в колбу (загальний об'єм рідини 50–60 мл), додають 2 краплі метилоранжу і титрують 0,01 Н розчином НСІ. Паралельно проводять контрольний дослід.

Амінне число поліаміду розраховують за формулою, мг НСІ:

$$\text{АЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,00036 \cdot 1000}{g},$$

де  $V_1$  – об'єм 0,01 Н розчину НСІ, витраченого на титрування контрольної проби, мл;  $V_2$  – об'єм 0,01 Н розчину НСІ, витраченого на титрування проби, що аналізується, мл;  $f$  – поправковий коефіцієнт 0,01 Н розчину НСІ, г/мл; 0,00036 – титр 0,01 н розчину НСІ, г/мл;  $g$  – наважка поліаміду, г.

Молекулярну масу розраховують за формулою

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{\text{АЧ}},$$

де 36 – молекулярна маса НСІ.

*Завдання:* визначити молекулярну масу поліетеру і поліаміду (за завданням викладача).

## Контроль студентів та контрольні запитання

*Контрольні запитання:* Як визначається середньочислова, середньомасова і Z-середня молекулярні маси полімерів. Що характеризують криві МЧР і ММР полімерів. Які існують способи усереднення молекулярної маси полімерів. На чому засновані методи визначення середньочислової молекулярної маси: мембранна осмометрія, ебуліоскопія, кріоскопія, за вмістом кінцевих груп.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Виконання роботи пов'язане із застосуванням токсичних і пожежобезпечних органічних розчинників.

При роботі з ними слід дотримуватись необхідних заходів протипожежної безпеки – всі роботи, проводити подалі від джерела відкритого вогню.

Враховують сильну і небезпечну дію розчинників на організм людини, а також їх запах, роботи з розчинниками слід проводити під витяжкою з дотриманням відповідних запобіжних заходів.

### Лабораторна робота 3.2

#### Визначення молекулярної маси полімеру віскозиметричним методом

**Мета роботи:** визначити в'язкість розчинів полімерів і розрахувати молекулярну масу полімеру.

*Реактиви і матеріали:* полімер і розчинники для нього.

*Обладнання і посуд:* капілярний віскозиметр Оствальда або Уббелодє з тримачем; термостат; градуйовані піпетки на 1 і 5 мл; секундомір; груша гумова.

#### Методика роботи

При віскозиметричному визначенні молекулярної маси полімеру, розчинник і температуру для вимірювання вибирають з довідника.

Спочатку визначають час витікання розчинника. Для цього в сухий віскозиметр через трубку наливають 5 мл розчинника, встановлюють вертикально в

термостаті і термостатують 10–15 хв з точністю до  $\pm 0,1$  °С. Трубку закривають ковпачком і за допомогою гумової груші засмоктують розчинник через капіляр у вимірювальний шарик [13, 14].

Потім розчинник передавлюють із вимірювального шарика в резервуар. Операцію повторюють 2–3 рази і знову заповнюють розчинником вимірювальний шарик вище відмітки *A*. З трубки знімають ковпачок і за допомогою секундоміра фіксують час проходження меніска розчинника від верхньої мітки *A* до нижньої *B* вимірювального шарика.

Час витікання розчинника визначають не менше 5 разів і визначають середнє значення.

Розбіг не повинен відрізнятись більш ніж чим 0,2–0,4 с. Час витікання розчинника зазвичай складає приблизно 80–100 с.

Після цього віскозиметр видаляють з термостату, виливають через трубку розчинник, ополіскують чистим розчинником, висмоктуючи його через капіляр за допомогою груші, і висушують просочуючи через віскозиметр повітря водоструминним насосом.

Для приготування розчину полімеру зважують 0,25 г полімеру, висушеного до постійної маси, і розчиняють у колбі ємністю 25 мл у 20 см<sup>3</sup> розчиннику. Після повного розчинення розчинник доливають до мітки. В сухий віскозиметр через трубку вносять 5 мл приготовленого розчину полімеру, поміщують віскозиметр у термостат декілька разів промивають розчином капіляр і шарик і після термостатування протягом 10–15 хвилин визначають час витікання розчину (не менше 5 разів). Вихідний розчин полімеру повинен мати відносну в'язкість  $\eta/\eta_0 \sim 1,5$ . Якщо  $\eta/\eta_0 > 1,5$ , то розчин розбавляють або у віскозиметрі (віскозиметр Уббелодє) або у склянці (віскозиметр Освальда). Якщо  $\eta/\eta_0 < 1,5$ , то приготують більш концентрований розчин.

Потім у віскозиметр Уббелодє додають 1,00, 1,50, 2,00, 4,00 та 6,00 см<sup>3</sup> розчинника, переміщують, промивають капіляр та вимірювальний шарик. Після кожного розбавлення вимірюють час витікання розчину. Результати вимірювань вносять відповідно до табл. 3.2.

Для розчинника і кожного розчину полімеру визначають середнє значення часу витікання з п'яти вимірювань.

## Результати визначення часу витікання розчинів

Час витікання, с						
Полімер	Розчини полімеру					Розчинник
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5$	$\tau_0$

## Обробка результатів

Концентрацію розчину визначають за формулою:

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

де  $\rho$  – наважка полімеру, г;  $V$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  – відповідно об'єми розчинника, витраченого для приготування розчину полімеру, вихідного розчину, поміщеного у віскозиметр, і розчинника, доданого у віскозиметр при розбавленні, см<sup>3</sup>.

На підставі отриманих даних визначають  $\eta/\eta_0 = \tau/\tau_0$

$$\eta_{уд} = \tau (\tau_1 - \tau_0) \tau_0;$$

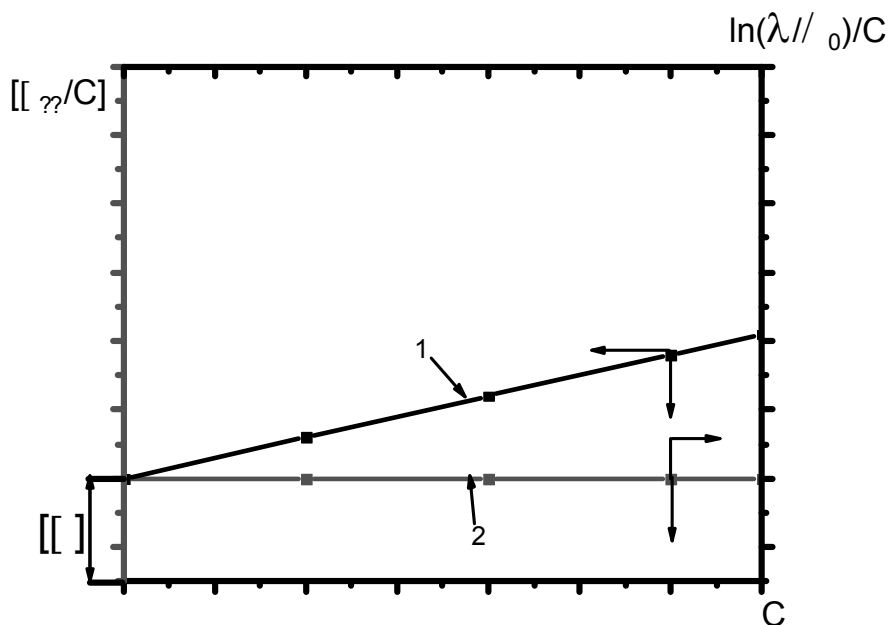
$$\frac{\eta_{уд}}{C} \text{ та } \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{C}.$$

Результати розрахунків вносять в табл. 3.3.

Будують графічну залежність  $\eta_{уд}/C$  або  $\ln(\eta/\eta_0)/C$  від  $C$ .

## Результати розрахунків в'язкості

$V_1 + V_2$	$C$	$\tau$	$\eta/\eta_0$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$	$\ln(\eta/\eta_0)/C$



Р и с . 3 . 2 . Залежність числа в'язкості (1) і логарифму числа в'язкості (2) від концентрації полімеру

Екстраполяцією прямих до нульової концентрації відсікають на вісі ординати відрізок, рівний  $[\eta]$ . Обидві прямі повинні пересікатися на вісі ординат, у точці, відповідної нульовій концентрації. Якщо прямі не перетикаються в цій точці, то за граничне число в'язкості приймають значення, яке відповідає середній точці між перетинанням кожної прямої вісі координат. Визначивши значення  $[\eta]$ , за відомими величинами  $K_i$  і  $\alpha$  по рівнянню Марка – Куна-Хувінка визначають середню в'язкісну молекулярну масу полімеру:

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

де  $[\eta]$  – характеристична в'язкість.

Завдання. Визначити молекулярну масу полімеру за завданням викладача.

### Контроль студентів та контрольні запитання

*Контрольні запитання:* Як визначається середньочислова, середньомасова і Z-середня молекулярні маси полімерів. Що характеризують криві МЧР і ММР полімерів. Які існують способи усереднення молекулярної маси поліме-

рів. На чому засновані методи визначення середньочислової молекулярної маси: мембранна осмометрія, ебуліоскопія, кріоскопія, за вмістом кінцевих груп.

## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Виконання роботи пов'язане із застосуванням токсичних і пожежобезпечних органічних розчинників.

При роботі з ними слід дотримуватись необхідних заходів протипожежної безпеки – всі роботи, проводити подалі від джерела відкритого вогню.

Враховують сильну і небезпечну дію розчинників на організм людини, а також їх запах, роботи з розчинниками слід проводити під витяжкою з дотриманням відповідних запобіжних заходів.



## 4. ТЕРМОМЕХАНІЧНІ КРИВІ ПОЛІМЕРІВ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

До сучасних методів дослідження полімерів можна віднести термомеханічний, який є найбільш простим і надійним для визначення температур фазових переходів кристалічних і аморфних полімерів. Термомеханічні характеристики необхідні при розрахунку технологічних параметрів процесів переробки полімерів, а також для аналізу впливу молекулярної маси (ММ) полімеру, добавок, ступеня кристалічності на температури фазових переходів полімеру [9–12].

Аморфні полімери можуть знаходитись у трьох фізичних станах: склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому.

**Склоподібний стан** – (твердий, аморфний) характеризується тим, що атоми, які входять у склад полімерного ланцюга, здійснюють коливальні рухи біля положення рівноваги (рух ланок і переміщення макромолекул не відбувається).

**Високоеластичний стан** властивий тільки полімерам і тільки у відповідних умовах. Цей стан характеризується здатністю полімерів до великих зворотних деформацій при невеликих навантаженнях (спостерігається коливання ланок, і макромолекула стає здатною до згинання). Слід відзначити, що деформації у високоеластичному стані мають релаксаційний характер.

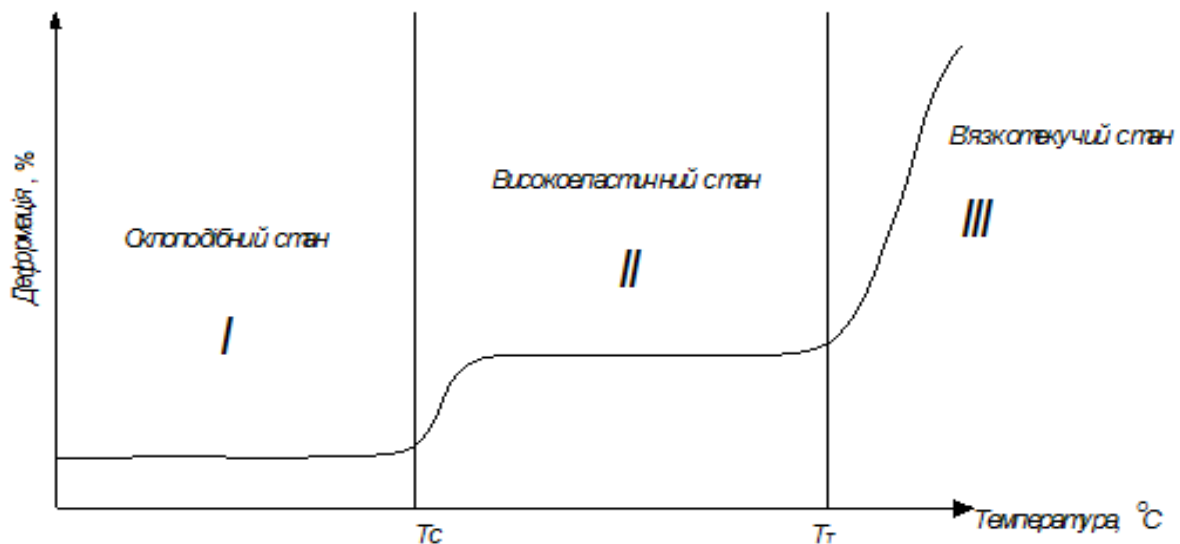
**В'язкотекучий стан** полімерів характеризується незворотними деформаціями або течією. В цьому стані рухомою стає вся макромолекула.

Різні фізичні стани полімерів зручно спостерігати при зміні деформації полімеру від температури за допомогою термомеханічного методу досліджень.

Графічна залежність деформації полімеру від температури при постійному навантаженні називається термомеханічною кривою (ТМК).

За допомогою термомеханічних кривих можна вивчити вплив пластифікаторів, наповнювачів та інших добавок на технологічні властивості пластмас, оцінити здатність до перероблюваності полімерів.

На рис. 4.1 наведена типова термомеханічна крива аморфного полімеру, на якій зображені три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам полімеру.



Р и с . 4 . 1 . Термомеханічна крива аморфного полімеру

Перша ділянка (I) відповідає склоподібному стану, для якого характерні малі деформації при невеликій напрузі.

Друга ділянка (II) відповідає високоеластичному стану, який характеризується великими зворотними деформаціями, які мають релаксаційний характер. Перехід з склоподібного стану до високоеластичного характеризується температурою склування ( $T_c$ ).

При достатньо високих температурах відносно переміщення ланцюгів полімерів як єдиного цілого настільки полегшується, що настає істинна течія полімеру.

Перехід у в'язкотекучий стан супроводжується різким збільшенням величини деформації (ділянка III). Температура переходу з високоеластичного стану у в'язкотекучий (температура текучості  $T_t$ ) не є визначеною точкою. Це середня температура тієї області, в якій розвивається істинна течія полімеру.

## Вплив різних факторів на температури склування і текучості полімерів

### Вплив молекулярної маси

Низькомолекулярні полімергомологи можуть знаходитись тільки у двох станах: склоподібному і в'язкотекучому, причому  $T_c$  і  $T_t$  співпадають.

Перехід зі склоподібного стану у високоеластичний супроводжується різким зростанням деформації. По мірі збільшення молекулярної маси ТМК

зміщується у бік більш високих температур (рис. 4.2), тобто  $T_c$  полімеру збільшується.

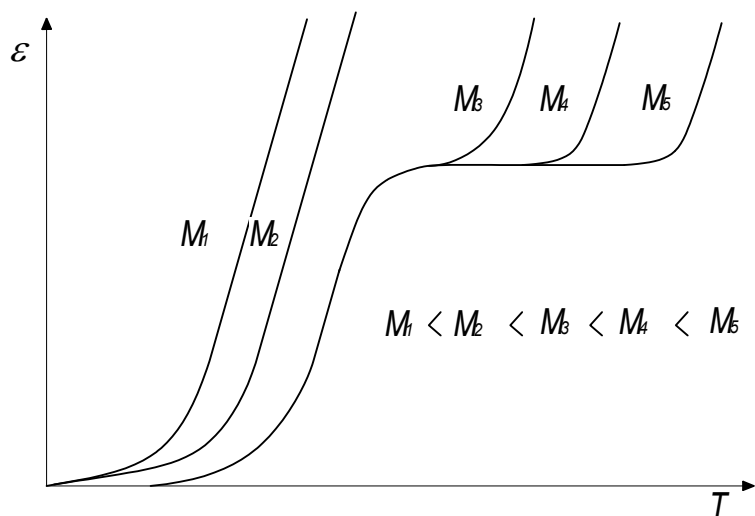


Рис. 4.2. Термомеханічні криві полімерів одного полімергомологічного ряду

При деякому значенні молекулярної маси ( $M$ ) полімер починає проявлять високоеластичні властивості, тому на ТМК з'являються три ділянки і дві температури  $T_c$  і  $T_T$ . Різниця  $T_T - T_c$  характеризує температурний інтервал еластичності. При чому він тим більший, чим більша молекулярна маса полімеру.

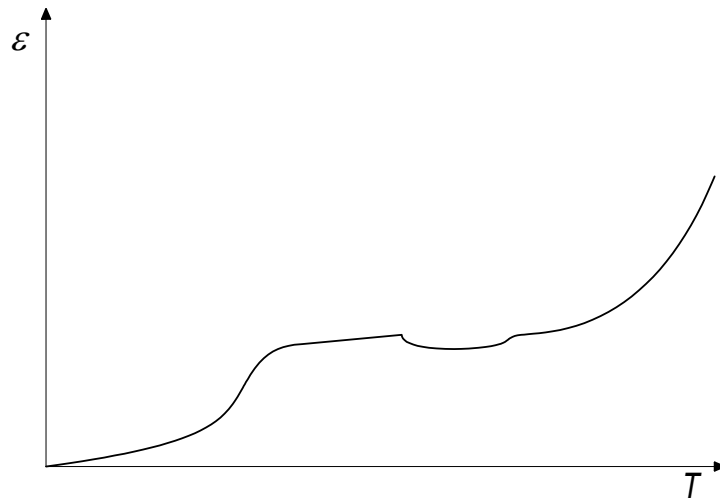
Величина  $M$ , починаючи з якої проявляється  $T_T$  залежить від гнучкості ланцюга, і чим жорсткіший ланцюг, тим більше  $M$ . Полімери з високою  $M$  та гнучкими ланцюгами характеризуються низькими  $T_c$  і високими  $T_T$ , надто широким температурним інтервалом еластичності (від  $-70$  до  $+200$  °С).

Високомолекулярні полімери з більш жорсткими ланцюгами мають високу  $T_c$  і невеликий інтервал еластичності (від  $100$  до  $160$  °С).

### **Вплив полімолекулярності (полідисперсності) на температуру текучості**

Для полідисперсних полімерів ТМК має «розмитий вигляд», оскільки фракція полімеру з різними молекулярними масами переходить у в'язкотекучий стан при неоднакових температурах (рис. 4.3).

Полярність істотно впливає на  $T_c$  і  $T_T$  полімеру. Оскільки взаємодія між полярними ланцюгами сильніша, чим між неполярними, в'язкість полярних полімерів вище, і таким чином  $T_c$  і  $T_T$  мають вищі значення.



Р и с . 4 . 3 . Вплив полідисперсності на термомеханічні властивості полімеру

### **Вплив зшивки макромолекул**

Наявність зшивок між ланцюгами і утворення просторової сітчастої структури призводить до підвищення  $T_c$  полімерів.

### **Вплив пластифікаторів**

При міжструктурній пластифікації сили міжмолекулярної взаємодії між ланцюгами зменшуються. Поява проміжного шару (пластифікатор між ланцюгами) в полімері полегшує переміщення ланцюгів, в результаті чого завжди знижується температура склування і збільшується пластичність (текучість) полімеру, що покращує його переробку. По мірі збільшення кількості пластифікатора в полімері з гнучкими ланцюгами можливе вирождення високоеластичного стану.

У полімерів з жорсткими ланцюгами пластифікатор сильно знижує  $T_c$ , що призводить до розширення області високоеластичного стану.

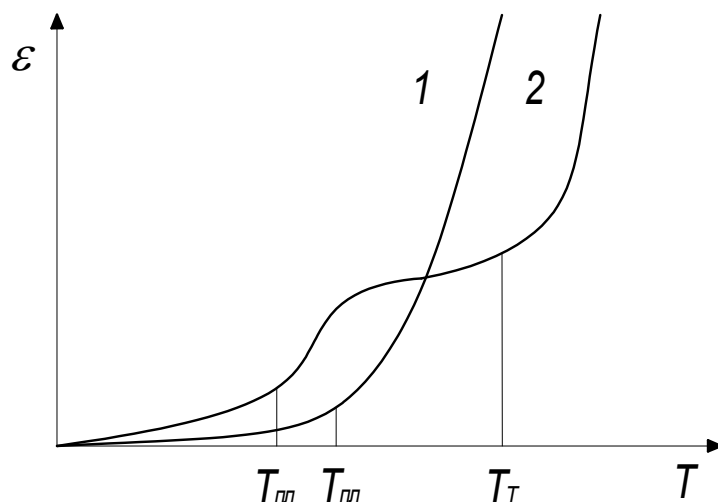
У результаті пластифікації збільшується здібність матеріалу до великих високоеластичних і вимушено еластичних деформацій, збільшується морозостійкість, але знижується модуль пружності і міцність, знижується теплостійкість та ін.

### **Механічна орієнтація**

Орієнтація полімерних ланцюгів шляхом механічної витяжки знижує температуру склування і крихкості полімерів.

## Термомеханічні криві кристалічних полімерів

Кристалічний полімер при невисоких напругах поводить себе як тверде тіло, його деформація мала і залежить від ступеня кристалічності, знижуючись по мірі їх зростання. Вище температури топлення кристалів  $T_{\text{топл.}}$  полімер може перейти або у високоеластичний стан, якщо  $T_T > T_{\text{топл.}} > T_c$  (крива 2, рис. 4.4) або у в'язкотекучий стан, якщо  $T_T < T_{\text{топл.}}$  (крива 1, рис. 4.4).



Р и с . 4 . 4 . Термомеханічні криві кристалічних полімерів:

$$1 - T_T < T_{\text{топл.}}; 2 - T_T > T_{\text{топл.}} > T_c$$

Якщо полімер, що схильний до кристалізації, дуже швидко охолодити до температури набагато нижчої температури кристалізації, то він перейде в склоподібний стан, а не в кристалічний.

При  $T_c$  полімер переходить у високоеластичний стан, при цьому в результаті підвищення рухливості ланок він отримує схильність до кристалізації.

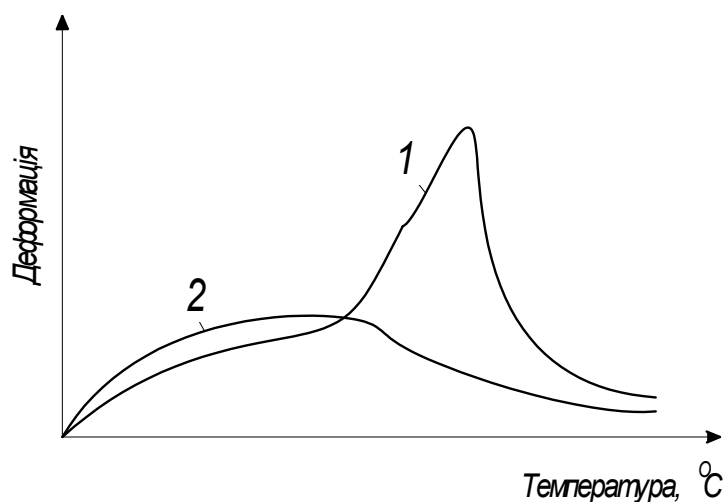
Оскільки кристалічний полімер характеризується низькими значеннями деформації, то по мірі кристалізації величина деформації буде знижуватись до деякого значення, яке визначається ступенем кристалічності. В подальшому полімер деформується як кристалічний майже до температури топлення кристалів, коли деформація різко зростає і він переходить у в'язкотекучий стан, якщо  $T_{\text{топл.}}$  знаходиться в температурній області вязкої течії. Якщо  $T_{\text{топл.}}$  кристалів значно нижче  $T_T$ , то на ТМК може з'явитись ще одна область високоеластичного стану.

## Термомеханічна крива термореактивних полімерів

Для полімерів, що структуруються, термомеханічні криві мають інший вид у порівнянні з термопластичними полімерами.

Причому характер кривої залежить від того, в якій області температур реакція зшивки протікає з помітними швидкостями.

Якщо зшивка проходить при температурі вище  $T_g$ , то полімер переходить у в'язкотекучий стан, по мірі утворення поперечних хімічних зв'язків величина деформації течії зменшується (крива 1, рис. 4.5). При достатній кількості поперечних хімічних зв'язків течія стає неможливою: полімер з в'язкотекучого стану переходить у високоеластичний і склоподібний стан. Якщо в полімері поперечні зв'язки утворюються при температурі нижче  $T_g$ , тобто тоді, коли полімер знаходиться у високоеластичному стані, то перейти у в'язкотекучий стан він взагалі не зможе.



Р и с . 4 . 5 . Термомеханічні криві полімерів, що структуруються

При подальшому нагріві за рахунок збільшення частоти просторової сітки, величина високоеластичної деформації зменшується і полімер переходить в склоподібний стан (крива 2, рис. 4.5).

Зшитий полімер може знаходитись тільки у двох фізичних станах: високоеластичному і склоподібному.

## Оцінка кінетичної гнучкості ланцюга по термомеханічним кривим

За термомеханічними властивостями полімерів та їх  $T_c$  і  $T_T$  можна оцінити кінетичний сегмент ланцюга. При деякому значенні ММ полімеру  $T_c$  перестає змінюватись зі збільшенням ММ і у полімера з'являються перші ознаки високо-еластичного стану – гнучкість ланцюгу.

У неполярних полімерів гнучкість ланцюга проявляється при низьких значеннях молекулярної маси (ММ = 1000), тобто при такій довжині ланцюга ( $n = 20$ )  $T_c$  не співпадає з  $T_T$ .

У полярних полімерів з низькою молекулярною масою  $T_c$  і  $T_T$  співпадають, але при значно більших значеннях молекулярної маси (ММ = 12000) з'являються температури переходу  $T_c$  і  $T_T$ , (тобто проявляється гнучкість ланцюга), а також спостерігається незалежність значення  $T_c$  від ММ.

Механічний сегмент – це мінімальна довжина молекулярного ланцюга полімеру, починаючи з якої проявляється її кінетична гнучкість.

Механічний сегмент є мірою кінетичної гнучкості ланцюга: якщо сегмент малий, то ланцюг гнучкий, якщо великий – то жорсткий.

У полімерів з дуже великою кількістю сильно полярних груп (целюлоза) кінетична гнучкість ланцюга мала. В цьому випадку розмір сегменту перевищує розмір самої макромолекули.

### Практичне значення термомеханічного метода дослідження полімерів

Перевагою цього метода є його простота і можливості швидкого визначення  $T_c$  і  $T_T$ .

Він також дозволяє виявити схильність полімеру до структурування, визначити температури початку утворення поперечних зв'язків і повного структурування.

По величинам деформації полімеру при кімнатній температурі через різні інтервали часу можна судити про швидкість утворення поперечних зв'язків.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 4.1

#### Термомеханічні криві полімерів

**Мета роботи:** знайомство з термомеханічним методом дослідження полімерів; визначення термомеханічних характеристик полімерів; вивчення впливу молекулярної маси полімеру, різних добавок, ступеня кристалічності на температури фазових переходів полімерів [9–12].

**Реактиви і матеріали:** для випробувань готують три зразки розміром  $10 \times 10 \times 4$  мм; зразки мають бути рівними, без короблень, здуття, їх плоскості мають бути паралельними.

**Обладнання і посуд:** підготовка приладу до роботи здійснюється відповідно до інструкції з експлуатації. Встановити навантаження за допомогою грузів відповідно їх нумерації (1, 2 або 3) на тарілці-підставці. Обидва термометри вставляються в тримач так, щоб риска  $0^\circ\text{C}$  була на рівні верхньої кромки тримача. Індикатори встановлюють так, щоб голка занурилась в полімер на 3 мм.

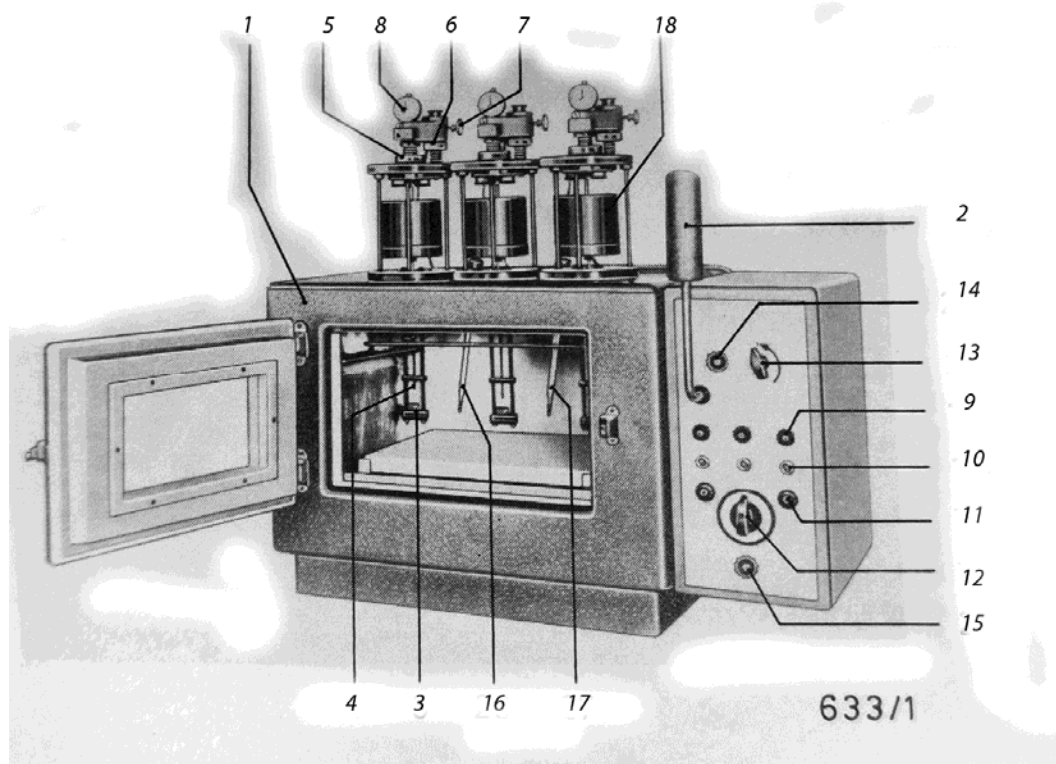


Рис. 4.6. Прилад для визначення теплостійкості по Віка



Прилад складається з термостата 1, освітлення 2, підставки 3, нажимного стрижня 4, різьбової втулки 5, установної гайки 6, гвинта з накатаною голівкою 7, індикатора 8, контрольної лампочки 9, перекидного вимикача 10, вставки слаботочного запобігача 11, головного вимикача 12, кнопки 13, контрольної лампочки для регулятора 14, контрольної лампочки для головного вимикача 15, термометрів 16, 17 та навантаження для трьох зразків 18. Швидкість підвищення температури складає 50 °С/год.

### Методика роботи

1. Підготувати зразки і прилад (установку) Віка.
2. Одержати термомеханічні криві для трьох зразків.
3. Визначити термомеханічні характеристики.

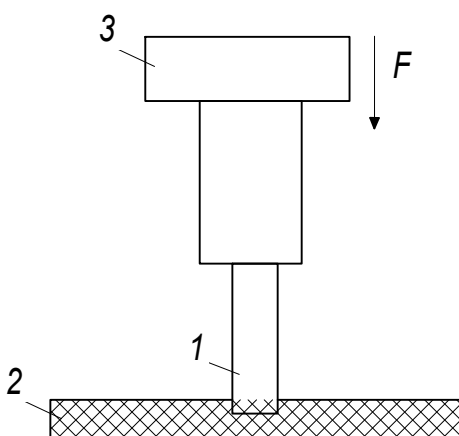
Одержання термомеханічних кривих здійснюється на приладі для визначення теплостійкості по Віка (рис. 4.6).

Тримач індикатора за допомогою установної гайки 6 довести до найвищого положення.

Голку Віка разом з грузом припідняти за допомогою різьбової втулки 5 до положення I, щоб можна було покласти зразок на підставку 3.

Вкласти зразок.

Голку Віка і груз за допомогою різьбової втулки 5 опустити до самого нижнього положення II. Тобто голка 1 при кімнатній температурі буде встановлена на поверхні зразка 2 (рис. 4.7).



Р и с . 4 . 7 . Переміщення голки в зразку (під дією навантаження) при збільшенні температури

Тримач індикатора за допомогою установної гайки 6 опустити донизу до тих пір, поки мала і велика стрілка не зупиняться на 0. Після цього злегка затягнути гвинт 7 з накатаною голівкою.

Закрити дверці печі.

За допомогою головного вимикача 12 увімкнути прилад, а також увімкнути сигнальний вимикач 10.

Якщо контрольна лампочка 14 нагрівачого пристрою зразу не загориться, то кнопку 13 треба обережно обертати проти напрямку стрілки, доки контрольна лампочка не загориться.

Далі починають відлік часу. По мірі підвищення температури (рис. 4.7) починає змінюватись фізичний стан полімеру і під дією навантаження голка проникає у зразок. Через кожні 10 °С, починаючи від кімнатної температури, реєструють температуру з обох термометрів і деформацію кожного зразка. Дослід продовжують до тих пір, поки голка не зануриться в полімер на 3 мм.

Випробування завершено. Прилад вимкнути, кнопку 13 повернути за напрямком стрілки у вихідне положення. При випробуванні заповнювати табл. 4.1.

Т а б л и ц я 4 . 1

Залежність деформації зразка від температури

Температура, °С		Деформація, мм		
$T_1$	$T_2$	Зразок		
		1	2	3

### Обробка результатів

Отримані дані внести до табл. 4.1. Побудувати криві залежності деформації від температури  $\varepsilon = f(T)$ . Попередньо оцінити термомеханічні криві і визначити кристалічний або аморфний полімер. Визначити температури переходів, проектуючи характерні точки перегинів на отриману температурну шкалу. Визначити середні температури переходів.

Звіт з лабораторної роботи повинен вміщувати:

- мету роботи;
- дату проведення;
- етапи роботи;
- таблицю експериментальних даних;
- термомеханічні криві;
- температури переходів ( $T_c$ ,  $T_{\text{топл.}}$ ,  $T_T$ ) полімера.

Висновок.

Оформлену лабораторну роботу надати викладачеві.

### **Контроль студентів та контрольні запитання**

Допуск до виконання роботи: для одержання допуску від студента потребуються знання ходу виконання роботи та сенсу всіх виконуваних операцій, знання правил техніки безпеки і безумовне їх виконання у ході роботи.

Задача виконаної роботи викладачу: студент має представити роботу викладачеві в оформленому вигляді. Необхідно також знати теоретичний матеріал з розділу «Фазові і фізичні стани полімерів» *контрольні запитання*: порівняти ТМК аморфних і кристалічних полімерів; вплив різних факторів на температуру склування полімерів; пояснити відміни температур склування таких полімерів:  $\sim\text{CF}_2\text{--CF}_2\sim$ ,  $\sim\text{CH}_2\text{--CH}_2\sim$ ,  $\text{--NH}(\text{CH}_2)\text{CO--}$ ,  $\sim\text{CH}_2\text{--CHCl}\sim$ ,  $\sim\text{CH}_2\text{--CHCN}\sim$ ; особливості ТМК реактопластів; практичне застосування ТМК.

### **ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ**

Пристрої та умови експлуатації електрообладнання в хімічних лабораторіях повинні відповідати вимогам діючих Правил упорядкування електропристроїв.

Хімічні лабораторії мають бути оздоблені обладнанням промислового виробництва.

Все електрообладнання, електроприлади при напрузі вище 42 В, а також обладнання та механізми, які можуть опинитись під напругою, мають бути надійно занулені. Суворо забороняється заземлювати прилади на батареї парового опалення або водяні труби.

В разі перебоїв постачання електроенергії всі електроприлади повинні бути негайно вимкнені.

Всі розетки в хімічній лабораторії мають бути промаркіровані з зазначенням напруги, яка подається.

Всі струмопровідні елементи електроприладів мають бути надійно захищені від випадкових дотиків.

Забороняється переносити ввімкнені електроприлади і залишати їх без нагляду.

Огляд і чистка електроприладу здійснюються при його вимкненні від мережі.

Перед увімкненням приладу в мережу необхідно переконатися, чи відповідає напруга, на яку розрахований прилад, напрузі в мережі.

## Список джерел інформації

1. Авакумова Н. И. Практикум по химии и физике полимеров : учеб. пособ. / Н. И. Авакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др. ; под ред. В. Ф. Куренкова. – Москва : Химия, 1990. – 304 с.
2. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко ; под ред. А. Ф. Николаева. – Ленинград : Химия, 1972. – 416 с.
3. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн. ; пер с нем. – Москва : Химия, 1976. – 256 с.
4. Стрепихеев А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А. А. Стрепихеев, В. А. Деревницкая. – 3-е изд. – Москва : Химия, 1978. – 440 с.
5. Гетьманчук Ю. П. Хімія високомолекулярних сполук / Ю. П. Гетьманчук, М. М. Братичак. – Львів : Вид-во Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 460 с.
6. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова. – Москва : Химия, 1985. – 224 с.
7. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров / П. У. Морган. – Москва : Химия, 1970. – 448 с.
8. Касьянова А. А. Лабораторный практикум по физике и химии соединений / А. А. Касьянова, Л. Е. Добрынина. – Москва : Легкая индустрия, 1979. – 182 с.
9. Анохін В. В. Хімія і фізико-хімія полімерів / В. В. Анохін. – Київ : Вища школа, 1987. – 399 с..
10. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер ; под ред. А. А. Аскадского. – Москва : Научный мир, 2007. – 573 с..
11. Тугов Н. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособ. для хим.фак. университетов / Н. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – Москва : Химия, 1984. – 432 с.
12. Каргин В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – Москва : Химия, 1967. – 232 с.
13. Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида. Метод определения числа вязкости разбавленных растворов и значения К : ГОСТ 14040 (СЭВ 2346-80, М ИСО 174-74).– [Действителен от 01.07.1982]. – Москва : Минхимпром, 1982. – 8 с.
14. Энциклопедия полимеров : в 3-х т. – Т. 1. – Москва : Советская энциклопедия, 1972. – С. 445.

**Для нотаток**

Навчальне видання

АВРАМЕНКО Вячеслав Леонідович  
ПІДГОРНА Лідія Пилипівна  
ЧЕРКАШИНА Ганна Миколаївна  
РАССОХА Олексій М