

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Естественнонаучный институт
Кафедра «Химии»

Утверждено на заседании кафедры Химия
«30» января 2023 г., протокол № 6

Заведующий кафедрой



В.А. Алферов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине (модулю)

«Химия полимерных материалов»

основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы магистратуры

по направлению подготовки
18.04.01 Химическая технология

с направленностью (профилем)
Технология органического синтеза

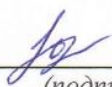
Форма обучения: очная

Идентификационный номер образовательной программы: 180401-01-23

Тула 2023 год

Разработчики методических указаний

А.А.Горячева, доцент, к.х.н., доцент
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)


(подпись)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Лабораторная работа № 1. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ.	6
1.1. Получение полиэфирных смол линейного строения.	6
1.2. Полиамидирование.	7
1.3. Получение и свойства фенолоформальдегидных смол..	10
1.4.	12
Лабораторная работа № 2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.	15
2.1 Термическая деструкция поливинилхлорида.	15
2.2. Термоокислительная деструкция полипропилена.	16
2.3. Получение привитого сополимера методом передачи цепи.	17
2.4. Этерификация поливинилового спирта уксусным ангидридом.	19
Лабораторная работа № 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ	21
3.1. Определение коэффициента набухания макромолекулы полимера.	21
3.2. Определение параметров K и α уравнения Марка - Куна - Хаувинка.	22
3.3. Оценка полидисперсности полимеров вискозиметрическим методом.	23
3.4. Определение молекулярной массы полимера до и после облучения.	24
3.5. Определение θ -температуры полимерного раствора по критическим температурам растворения полимера.	27
3.6. Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом гель-проникающей хроматографии.	29
Лабораторная работа № 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ.	31
4.1. Определение констант диссоциации полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога.	31
4.2. Определение изоэлектрической точки полиамфолита.	
4.3. Определение изоионной точки полиамфолита.	33
4.4. Гидродинамическое поведение полиэлектролита в водном и солевых растворах.	34
4.5. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов.	37
Лабораторная работа № 5. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ.	38
5.1. Испытание прочности лакокрасочных покрытий.	38
Лабораторная работа № 6. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.	41
6.1. Определение степени кристалличности полимера.	41

Приложения.	44
Приложение №1. Определение молекулярной массы полимера методом определения концевых групп.	44
Приложение №2. Определение вязкости и поверхностного натяжения растворов фенолоформальдегидных смол резольного и новолачного типов.	44
Приложение №3. Методика определения температуры размягчения смол	45
Приложение №4. Методика определения среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом.	45
Приложение №5. Метод оценки степени отверждения смол экстрагированием растворимой фракции	47
Приложение №6. Определение водопоглощения порошков.	47
Приложение №7. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.	49
Литература.	49

ВВЕДЕНИЕ.

Общий теоретический курс «Химия полимерных материалов», который преподается на химических факультетах и на некоторых отделениях биологических факультетов университетов страны, знакомит студентов с основами науки о полимерах и дает представление о ее важнейших практических приложениях. Знания эти необходимы каждому современному химику-технологу независимо от его узкой специализации. В курсе рассматриваются наиболее существенные аспекты химии, физико-химии и физики полимеров в их единстве, привносимом макромолекулярностью и цепным строением. Главная задача общего практикума – закрепить у студента полученные им в общем курсе представления о химических и физических особенностях полимерного вещества, а также привить ему навыки работы в области синтеза, химической модификации, изучения физико-химических, механических свойств и структуры полимеров различных классов.

Лабораторная работа №1.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ.

1.1. Полиэтерификация.**Получение полиэфирных смол линейного строения.**

1.1.1. Цель работы: получение полиэфирных смол линейного строения и исследование кинетики процесса поликонденсации.

1.1.2. Объекты и средства исследования.

Колба трехгорлая с электромеханической мешалкой, обратным холодильником, термометром со шкалой 5 - 200 °С и насадкой Дина - Старка, колбы конические на 50 мл, цилиндр мерный на 25 мл, микробюретка на 5 мл, фарфоровая чашка, трубка с оттянутым концом для отбора проб, этиленгликоль, диэтиленгликоль, адипиновая кислота, себациновая кислота, фталевый ангидрид, спирто-бензольная смесь (1:1) 100 мл, 0,1 Н спиртовой раствор гидроксида калия, 0,1 Н раствор хлористоводородной кислоты, 1% спиртовой раствор фенофталеина.

1.1.3. Программа работы.

1.1.3.1. В реакционную колбу прибора загружают ангидрид, кислоту(ы) и гликоль и после сборки прибора содержимое колбы постепенно (в течение 35-40 мин) при перемешивании нагревают на масляной или воздушной бане до 185 - 195°С и проводят поликонденсацию при этой температуре. В случае проведения процесса поликонденсации в среде инертного газа (азот или углекислый газ), последний после того, как температура достигнет 100°С, начинают подавать через промежуточную склянку с гликолем со скоростью 2-3 пузырька в секунду через трубку, почти доходящей до поверхности реакционной смеси.

Для определения кинетики процесса поликонденсации через 30 мин, 1, 2, 3, и 4 ч после получения однородной смеси в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы (0,3 - 0,4 г с точностью до 0,0002 г), в которых определяют кислотное число. Поликонденсацию прекращают, когда кислотное число реакционной смеси достигнет 30-40. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина - Старка. По полученным значениям кислотного числа рассчитывают молекулярный вес и количество выделившейся воды.

Разогретую смолу выливают из колбы в фарфоровую чашку и после охлаждения анализируют.

Таблица 1.1

Рецептуры для получения полиэфирных смол линейного строения (в молях)

Компоненты	Номер рецептуры.												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Адипино-	1,0	1,0	-	-	-	-	0,05	0,10	-	-	-	-	0,90

вая кислота													
Себацино- вая кислота	-	-	1,0	1,0	-	-	0,95	0,90	0,95	0,90	0,85	0,80	-
Фталевый ангидрид	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	0,05	0,1	0,15	0,20	0,1
Этиленгли- коль	1,1	-	1,1	-	1,1	-	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Диэти- ленгликоль	-	1,05	-	1,05	-	1,05	-	-	-	-	-	-	-

1.1.3.4. Обработка результатов.

Обработку результатов проводить аналогично приложению 1, 5, 6.

Полученные результаты вносят в таблицу 1.2.

Таблица 1.2

Форма записи результатов.

Загрузка					Продолжи- тель- ность процес- са, ч	Выход смолы		Кинетика процесса			Характеристики смолы		
гликоль		кислота		общая навес- ка, г		г	% от теор.	вре- мя, мин	навес ка смо- лы, г	кол-во 0,1N KOH, мл	K.Ч. _{эф}	мол. вес	кол- во воды, мл.
моль	г	моль	г										

1.1.3.5. Задание.

1. Рассчитать количество реагентов (в г) в соответствии с заданной рецептурой, исходя из 0,3-0,5 моль гликоля.
2. написать схему реакции поликонденсации.
3. Снять кинетику процесса поликонденсации.
4. Определить выход полиэфира по результатам взвешивания и по кислотному числу.
5. Начертить кривые зависимость кислотного числа, молекулярного веса и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.

1.2. Полиамидирование.

1.2.1. Цель работы: исследовать кинетику линейной поликонденсации соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соли АГ) в растворе; получение полигексаметилендиамина (найлона 6,6).

1.2.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Электромеханическая мешалка, баня со сплавом Вуда, четырехгорлая колба на 100 мл, термометр со шкалой от 5 до 200 °С (2 шт.), колбы Эрленмейера на 100 мл (8 шт.), груша резиновая со стеклянной трубкой (длина 200 мм, диаметр 6 мм), бюретка, пипетка на 10 мл, часовое стекло, центрифуга типа ЦЛС-3, водоструйный насос, шкаф сушильный вакуумный, холодиль-

ники прямой и обратный, приемник, стаканы термостойкие на 200 мл и на 500 мл; колба трехгорлая с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой; колба плоскодонная; прибор для отгонки растворителя от маточного раствора; воронка Бюхнера (или центрифуга); соль АГ (при отсутствии соли АГ - адипиновая кислота, гексаметилендиамин, этанол), м-крезол, муравьиная кислота, 0.1 н. соляная кислота, 0.1 н. водный раствор едкого кали, 5%-ный водный раствор аммиака, фенолфталеин, инертный газ.

1.2.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

1.2.3.1. В реакционную колбу, снабженную электромеханической мешалкой и обратным холодильником, помещают 26.6 г (0.1 моль) соли АГ и 25 мл м-крезола. Реакцию полиамидирования проводят при 210-220 °С на бане со сплавом Вуда. Непосредственно перед растворением соли в реактор пропускают ток инертного газа. Через 60 и 120 мин после растворения соли отбирают по две пробы реакционной смеси. После отбора последних проб вместо мешалки к реактору присоединяют водоструйный насос и при откачке нагревают реакционную смесь еще 1 ч. Затем расплав заливают в термостойкий стакан (на 200 мл) и добавляют 100 мл муравьиной кислоты. После растворения полимера раствор небольшими порциями переливают в стакан емкостью 500 мл, содержащий 250 мл водного раствора аммиака. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат до постоянной массы. Методом концевых (карбоксильных) групп определяют молекулярную массу отобранных в ходе реакции проб полученного полимера. Для этого в колбу Эрленмейера, где находится образец, наливают 25 мл 0.1 н. спиртового раствора КОН. После растворения образца проводят титрование 0.1 н. раствором НСl до нейтральной реакции по фенолфталеину. Параллельно проводят контрольное титрование 25 мл раствора КОН для определения его титра.

1.2.3.2. Получение соли АГ.

В стакане емкостью 1000 мл в 300 мл этанола растворяют 0,25 моль адипиновой кислоты и постепенно при перемешивании добавляют раствор 0,25 моль гексаметилендиамина в 100 мл 70%-го спирта. Реакционная смесь при этом разогревается. Горячий раствор медленно охлаждают, и выделившуюся при этом соль отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 20 мл этанола и сушат в сушильном шкафу при 60-70°C до постоянной массы. Т. пл. соли АГ – 190-191⁰ С, соль легко растворима в воде (47% при 18⁰ С).

1.2.4. Обработка результатов.

Определить молекулярную массу полимера методом определения концевых групп (приложение 1).

Результаты расчетов вносят в таблицу 1.3.

1.2.5. На основании расчетов построить кинетическую кривую зависимости изменения степени полимеризации полимера от времени проведения реакции.

Таблица 1.3

Форма записи результатов.

Проба, № п/п	Время Реакции, мин	Количество 0.1 н. HCl, израсходо- ванное на титрование 0.1 н. KOH, мл	Количество 0.1 н. HCl, израсходо- ванное на титрование пробы, мл	Навеска поли- мера, г	К.Ч., <u>мг KOH</u> г полимера	M _n	P _n

1.3. Получение и свойства фенолоформальдегидных смол.

1.3.1. Цель работы: сравнить свойства фенолоформальдегидных смол новолачного и резольного типов.

1.3.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Колба трехгорлая с электромеханической мешалкой, обратным холодильником и термометром со шкалой от 5 до 200 °С, воронка, водяная баня, фарфоровая чашка на 250 мл, лист жести 100x100, прибор Уббелоде, шкаф сушильный вакуумный, холодильники прямой и обратный, приемник, стаканы термостойкие на 250 мл (2 шт.), фарфоровая ступка с пестиком, фенол, формалин, 25%-ный водный раствор аммиака, хлористоводородная кислота (плотность 1,19 г/см³), этиловый спирт, фурфурол, бензойная кислота

1.3.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

1.3.3.1. Получение новолачных смол поликонденсацией фенола с формальдегидом.

В реакционную колбу, снабженную электромеханической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещенную в баню с ледяной водой загружают фенол и формалин и на холоде при перемешивании растворяют фенол. После полного растворения фенола постепенно при перемешивании вводят в колбу катализатор, реакционную смесь постепенно нагревают на водяной бане до температуры кипения.

Введение катализатора в нагретую смесь фенола с формалином, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора запрещается, т.к. это приводит к вспениванию и выбросу реакционной массы из колбы.

Нагревание продолжают до резкого расслоения смоляного и водного слоев.

По окончании конденсации перемешивание прекращают, содержимое колбы охлаждают и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в колбе смолу переносят в прибор для сушки (рис.) и сушат при 60-70°C и остаточном давлении 300-400 мм. рт. ст., к концу сушки давление снижают до 40-50 мм. рт. ст. Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку и охлаждают.

Таблица 1.4

Рецептура для получения новолачных смол.

№	Фенол, моль	Формальдегид, моль	Катализатор, % от фенола		
			HCl ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$)	H ₂ SO ₄ ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$)	(COOH) ₂
1	1,12	1	1,0	-	-
2	1,14	1	-	0,3	-
3	1,16	1	1,5	-	1,0
4	1,18	1	-	0,3	-
5	1,20	1	1,0	-	-
6	1,42	1	1,0	-	1,0

Примечание. Так как количество катализатора незначительно, его удобнее вводить в виде разбавленного раствора. Например, при загрузке 40 г фенола нужно ввести $40 \cdot 0,03 = 0,12 \text{ г H}_2\text{SO}_4$. В этом случае целесообразнее ввести $0,12 \cdot 0,049 = 2,45 \text{ мл 1Н H}_2\text{SO}_4$.

Полученные результаты вносят в таблицу 1.5.

Таблица 1.5

Форма записи результатов.

Загрузка, г.				Выход смолы.	
фенол	формальдегид	формалин, (конц., %)	катализатор	г	% от фенола

1.3.3.2. Получение резольных смол поликонденсацией фенола с формальдегидом.

В реакционную колбу, снабженную электромеханической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещенную в баню с ледяной водой, загружают фенол и формалин и на холоде (5 °C) при перемешивании растворяют фенол. После полного растворения фенола постепенно при перемешивании вводят катализатор. Реакционную смесь постепенно нагревают

на водяной бане до 90-95°C и выдерживают при этой температуре необходимое время.

По окончании поликонденсации происходит расслоение смеси. После охлаждения до комнатной температуры верхний водный слой сливают. Оставшуюся в колбе смолу переносят в прибор для сушки (рис.) и сушат при 60-70°C и остаточном давлении 300-400 мм. рт. ст., к концу сушки давление снижают до 40-50 мм. рт. ст. (если по окончании конденсации смесь не расслаивается, смолу подвергают сушке после охлаждения до 60°C). Сушку ведут до получения прозрачной смолы и до прекращения отгонки воды.

Таблица 1.6

Рецептуры для получения резольных смол.

№	Фенол, моль	Формальдегид, моль	Катализатор, % от фенола			Время нагревания, мин.
			NH ₃	NaOH	Ba(OH) ₂	
1	1	1,16	1,5	-	-	30-45
2	1	1,25	1,5	-	-	30-45
3	1	1,20	-	1,0	-	100
4	1	1,25	-	-	1,5	40-60

Полученные данные вносят в таблицу 1.7

Таблица 1.7

Форма записи результатов.

Загрузка, г.				Выход смолы.	
фенол	формальдегид	формалин (конц., %)	катализатор	г	% от фенола

1.3.3.3. Определения вязкости растворов фенолоформальдегидных смол новолачного и резольного типов.

Вязкости растворов фенолоформальдегидных смол новолачного и резольного типов определить аналогично методике, указанной в приложении 2.

1.3.3.4. Определение температуры размягчения фенолформальдегидных смол новолачного и резольного типов.

Определить температуры размягчения фенолформальдегидных смол новолачного и резольного типов по методике, представленной в приложении 3.

1.3.3.5. Определение среднечисловой молекулярной массы фенолоформальдегидных смол новолачного и резольного типов.

Определить среднечисловую молекулярную массу фенолоформальдегидных смол новолачного и резольного типов криоскопическим методом по методике, представленной в приложении 4.

Полученные данные вносят в таблицу 1.8.

Таблица 1.8

Форма записи результатов.

Фено- лоформаль- дегидная смола	раствори- тель	К*	Масса рас- творителя, г.	Масса смолы, г.	\overline{M}_n

*К - молекулярная депрессия растворителя.

1.3.4. Обработка результатов.

Полученные данные вносят в таблицу 1.9

Таблица 1.9

Форма записи результатов.

Фенолофор- лофор- мальдегид- ная смола	№ ре- цептуры	$\eta_{уд.}$	$T_{разм}, ^\circ C$	\overline{M}_n	Катали- затор

1.3.5. Задание. Объяснить различия в свойствах фенолоформальдегидных смол новолачного и резольного типов.

1.4. НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ.

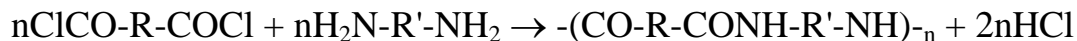
Цель работы: Получение найлона–6,6 поликонденсацией гексаметилендиамина (ГМДА) и дихлорангидрида адипиновой кислоты (ДХАК) на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей и изучение влияния добавки монофункционального соединения (аллиламина) на процесс поликонденсации и образование пленки.

Реактивы: ГМДА, раствор ДХАК в четыреххлористом углероде с концентрацией 0.1 моль/л, едкий кали, аллиламин, 1%-ный водный раствор HCl, дистиллированная вода.

Приборы и посуда: Химические стаканы емкостью 50 мл – 5 шт, химические стаканы емкостью 0.5 л – 2 шт, часовые стекла - 2 шт, мерные цилиндры емкостью 50 мл – 2шт, пинцет, шпатель, пористый стеклянный фильтр, пипетка, резиновая груша, стеклянная палочка, аналитические весы.

Теоретическая часть

Многие полимеры, которые в промышленности получают высокотемпературной поликонденсацией, можно синтезировать также, заменяя дикарбоновую кислоту на более реакционноспособное производное — дихлорангидрид, например:



Константа скорости такой реакции на несколько порядков больше, чем константа скорости реакции соответствующей кислоты. Поликонденсация двух исходных веществ (дихлорангидрида и диамин) проводится на границе раздела двух жидких фаз, каждая из которых содержит один из реагентов. Скорость этого процесса определяется диффузией реагентов к границе раздела фаз. При этом мономеры, диффундирующие к поверхности раздела фаз, реагируют только с концевыми группами полимерных цепей. Это приводит к тому, что вероятность образования более высокомолекулярного продукта становится выше, чем при других способах проведения поликонденсации. Кроме того, стехиометрия автоматически поддерживается на границе раздела двух фаз, где идет поликонденсация. Таким образом, степень полимеризации образующегося полимера определяется выражением:

При добавлении в такую систему монофункционального агента происходит обрыв растущей цепи и молекулярная масса полимера уменьшается. В данной работе синтезируют полиамид методом межфазной конденсации и изучают влияние добавки монофункционального агента.

Методика работы

На часовых стеклах с помощью аналитических весов взвешивают 0.464 г ГМДА (0.004 моля) и 0.896 г едкого кали (0.016 моля). Навеску КОН помещают в стеклянный стакан и добавляют туда 40 мл дистиллированной воды. После растворения КОН в тот же стакан добавляют навеску ГМДА. В случае выделения на поверхности полученного раствора нерастворимых продуктов, их отделяют путем фильтрации через стеклянный фильтр при атмосферном давлении. В дальнейших экспериментах используют отфильтрованный прозрачный раствор. В пустой стакан помещают 10 мл раствора ДХАК в CCl_4 , затем туда **осторожно** по стеклянной палочке приливают 10 мл водного раствора ГМДА и КОН, не допуская перемешивания жидкостей. При этом на границе раздела фаз несмешивающихся между собой жидкостей образуется пленка полимера, которую захватывают в центре пинцетом и аккуратно наматывают на стеклянную палочку (см. рис.10). После чего пленку помещают в стакан с 1%-ным водным раствором HCl . Затем полимер промывают водой до нейтрального значения pH промывных вод и несколько раз промывают ацетоном, после чего помещают полимер в сушильный шкаф и сушат при $70-80^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

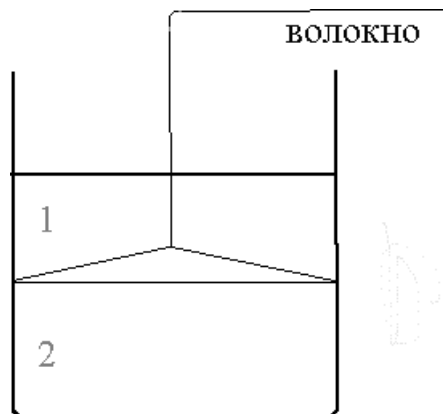


Рис. 10. Схема образования полиамидного волокна на границе раздела фаз (1 – водный раствор ГМДА, 2 – раствора ДХАК в CCl_4).

В другой стакан помещают 25 мл ранее приготовленного раствора ГМДА и КОН в воде и с помощью пипетки и резиновой груши капают туда 1 каплю аллиламина в качестве монофункционального соединения, и затем хорошо перемешивают полученную смесь с помощью стеклянной палочки. Дальнейший эксперимент проводят по вышеописанной методике, используя 10 мл полученного раствора ГМДА, аллиламина и КОН в воде и новую порцию в 10 мл раствора ДХАК в CCl_4 . При этом обращают внимание на то, как добавка монофункционального соединения влияет на длину вытягиваемой за один раз полимерной пленки и на скорость ее образования.

Задание: Написать реакцию образования полиамида. Рассмотреть необходимость введения в водную фазу избытка едкого кали. Принимая во вни-

мание, что плотность аллиламина 0.76 г/л и считая объем одной его капли равным 0.02 мл, рассчитать концентрацию аллиламина в водной фазе во втором эксперименте. Рассчитать степень полимеризации образующегося полиамида в первом и втором эксперименте, принимая значение конверсии равным 0.9. Проанализировать влияние добавок монофункционального соединения на процесс межфазной поликонденсации и на молекулярную массу образующегося полимера.

Лабораторная работа №2.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Термическая деструкция поливинилхлорида.

2.1.1. .Цель работы: изучить термическую деструкцию стабилизированного и не стабилизированного поливинилхлоридов

2.1.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Пробирка Вюрца, ртутный манометр, химический стакан на 1 дм³, термометр от 100 до 250⁰ С, трехходовой кран, силиконовое масло ПЭС-5, электрический нагреватель, поливинилхлорид нестабилизированный, поливинилхлорид стабилизированный

2.1.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

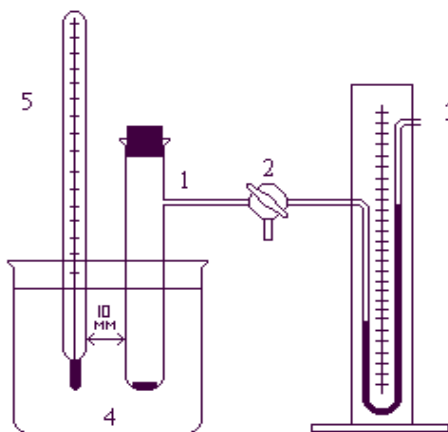


Рис.3. Схема прибора для изучения деструкции полимеров.

В пробирку (1) прибора (рис.1) помещают 1 г исследуемого полимера. Пробирка через трехходовой кран (2) соединяется с ртутным манометром (3), свободный конец которого сообщается с атмосферой. Пробирка обогревается в бане (4) теплоносителем. На расстоянии 10 мм от пробирки помещают термометр (5). Испытание начинается с включения обогрева бани и состоит в определении ее температуры и давления в ртутном манометре через определенные промежутки времени. По результатам испытания составляют график изменения температуры и давления в ртутном манометре через определенные промежутки времени.

В момент разложения полимера давление резко возрастает, что сопровождается скачкообразным изменением хода кривой. Этому моменту соответствует определенная температура t , которая определяется графически на кривой изменения температуры.

На точность определения температуры разложения влияет равномерность подъема температуры. Образец для определения температуры разложения должен быть тщательно высушен от влаги и растворителей.

Определяют температуры разложения стабилизированного и нестабилизированного поливинилхлоридов

2.1.4.Задание. Определить температуры разложения стабилизированного и нестабилизированного поливинилхлоридов. Сделать выводы по работе.

2.2. Термоокислительная деструкция полипропилена.

2.2.1. Цель работы: изучить термоокислительную деструкцию полипропилена в присутствии и в отсутствие стабилизатора

2.2.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Пробирка Вюрца, ртутный манометр, химический стакан на 1 дм³, термометр от 100 до 250⁰ С, трехходовой кран, силиконовое масло ПЭС-5, электрический нагреватель, полипропилен нестабилизированный, раствор стабилизатора – дифениламина в диэтиловом эфире, газометр или баллон с кислородом, ступка с пестиком

2.2.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

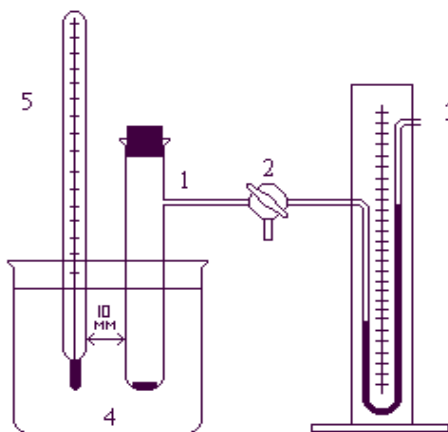


Рис.4. Схема прибора для изучения термоокислительной деструкции полимеров.

В пробирку (1) прибора (рис.2) заполненную кислородом помещают 1 г исследуемого полимера. Пробирка через трехходовой кран (2) соединяется с ртутным манометром (3), свободный конец которого сообщается с атмосферой. Пробирка обогревается в бане (4) теплоносителем. На расстоянии 10 мм от пробирки помещают термометр (5). Испытание начинается с включения обогрева бани и состоит в определении ее температуры и давления в ртутном манометре через определенные промежутки времени. По результатам испы-

тания составляют график изменения температуры и давления в ртутном манометре через определенные промежутки времени.

В момент разложения полимера давление резко возрастает, что сопровождается скачкообразным изменением хода кривой. Этому моменту соответствует определенная температура t , которая определяется графически на кривой изменения температуры.

Определяют температуры разложения стабилизированного и нестабилизированного полипропиленов.

Стабилизированный полипропилен приготавливают следующим образом:

Навеску 1 г нестабилизированного полипропилена помещают в ступку, приливают 2 мл раствора стабилизатора и добавляют 2 мл диэтилового эфира. Полученную массу тщательно растирают пестиком стараясь не размазать по ступке. Эту работу проводят под тягой до испарения эфира. Образец для определения температуры разложения должен быть тщательно высушен от влаги и растворителей в вакуумном шкафу.

2.2.4. Задание. Определить температуры разложения стабилизированного и нестабилизированного полипропиленов. Сделать выводы по работе.

2.3. Получение привитого сополимера методом передачи цепи.

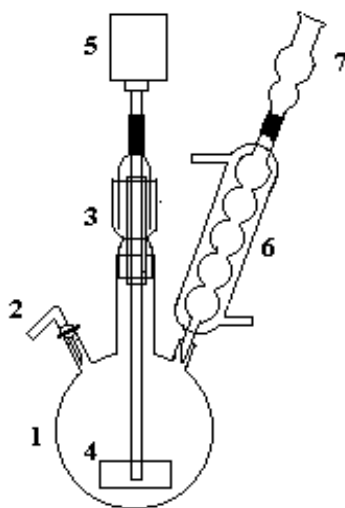
2.3.1. Цель работы: синтез привитого сополимера бутадиеновый каучук - полиметилметакрилат методом передачи цепи и исследование его свойств при осаждении из раствора различными осадителями.

2.3.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Мотор швейный, латр, холодильник обратный с хлоркальциевой трубкой, трубка для ввода инертного газа, мешалка, колба трехгорлая на 250 мл (на шлифах 2-№14, 1-№29), колба одnogорлая на 250 мл (на шлифе №29), водяная баня, термометр до 150⁰С, переход с НШ 29 на НШ 14, шкаф сушильный вакуумный с обогревом, стаканы химические на 100 мл - 2 шт., цилиндр мерный на 150 мл - 2 шт., чашки Петри - 2 шт., каучук бутадиеновый - 4% р-р в толуоле, метилметакрилат (перегнаный), перекись бензоила, этанол, ацетон, бензол, бензин, баллон с аргоном или азотом

2.3.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Рис. 5. Прибор для получения привитого сополимера.



В трехгорлую колбу помещают 50 мл 4%-го раствора каучука в толуоле, 15 мл метилметакрилата и 15 мг перекиси бензоила. Включают мешалку и в реакционную смесь пропускают инертный газ в течение 20 мин., затем, не прекращая подачи инертного газа и перемешивая, нагревают реакционную колбу на водяной бане до 98 - 100 °С в течение 1,5 часа.

После окончания реакции отключают ток инертного газа, разбирают прибор и переливают реакционную смесь в круглодонную колбу на 250 мл, в которую предварительно наливают 60 мл этанола. Осадку дают отстояться 10 - 15 мин., затем сливают растворитель в специальную банку для слива, а осадок промывают 30 мл этанола. Для предотвращения высаживания полимера в виде плотного осадка (что затруднит отделение гомополимеров) реакционную смесь прибавляют к этанолу небольшими порциями при перемешивании. В случае образования комка, полимерную массу следует растворить в небольшом количестве толуола (при нагревании) и снова осадить в стакане этанолом, осторожно приливая полимер к этанолу при перемешивании стеклянной палочкой.

Собирают прибор и последовательно экстрагируют гомополимеры из их смеси с привитым сополимером.

1. Выделение полиметилметакрилата. К смеси полимеров приливают 60 мл ацетона и нагревают до кипения с обратным холодильником в течение 15 мин. Образовавшийся раствор отделяют от осадка и сливают в специальную банку для слива.

2. Выделение бутадиенового каучука. К оставшейся смеси полимеров приливают 60 мл бензина и нагревают до кипения с обратным холодильником в течение 30 мин. Образовавшийся раствор отделяют от осадка и сливают в банку для слива.

3. Обработка сополимера. К оставшейся смеси приливают 15 мл бензола и растворяют ее при нагревании в течение 15 - 30 мин. Затем в чашку Петри с 20 мл этанола постепенно выливают половину раствора; другую половину раствора выливают в чашку Петри с 20 мл бензина. Полимеры выделяют испарением растворителей под тягой. Сопоставляют физико-механические свойства (эластичность) полученных образцов. Сушат полимеры в вакуумном шкафу при температуре + 60 - +65° в течение 30 мин.

2.3.4. Задание. Написать реакцию образования привитого сополимера и объяснить ее механизм, показать схематически изменение конформации макромолекулы сополимера в зависимости от природы осадителя. Объяснить различие в эластичности полимеров, осажденных различными растворителями.

2.4. Этерификация поливинилового спирта уксусным ангидридом

2.4.1. Цель работы: получение поливинилацетата путем этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом и изучение растворимости исходного и конечного продуктов реакции.

2.4.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ

Колба двугорлая на 100 мл, обратный холодильник, водная баня, газовая горелка, стаканы на 1,5 - 2 дм³, воронка Бюхнера, часовое стекло, поливиниловый спирт (ПВС), уксусный ангидрид, ацетат натрия безводный

2.4.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ

1. Получение поливинилацетата (ПВА) :

В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 3 г ПВС, 35-40 г уксусного ангидрида, 3 г ацетата натрия и, продувая инертным газом, нагревают до полного растворения полимера в течение 1,5-2 часов на водяной бане, а затем на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки (инертный газ пропускать со скоростью, не превышающей 1-2 пузырька в секунду)

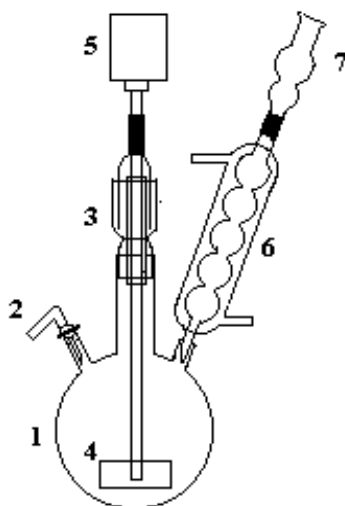


Рис. 6. Прибор для получения поливинилацетата.

2. Выделение ПВА.

В колбу наливают 50 мл ацетона и перемешивают содержимое колбы стеклянной палочкой до получения гомогенного раствора. Полученный по-

лимер аккуратно осаждают в дм^3 горячей воды, выливая раствор в воду небольшими порциями при тщательном перемешивании. Полученный продукт промыть водой на воронке Бюхнера до нейтральной реакции промывных вод. Полученный полимер размельчают и сушат в вакуумном сушильном шкафу при 70°C . Высушенный полимер взвешивают на аналитических весах. Степень этерификации a (в %) рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{\Delta m_{\text{эксн}}}{\Delta m_{\text{теор}}} \cdot 100$$

где : $\Delta m_{\text{эксн}}$ - изменение массы полимера в результате реакции этерификации, определенное опытным путем; $\Delta m_{\text{теор}}$ - изменение массы полимера при условии полного превращения.

Далее определяют способность исходного поливинилового спирта и полученного поливинилацетата растворяться в ацетоне, воде, тетрахлориде углерода. Полученные данные вносят в таблицу 2.1.

Таблица 2.1.

Форма записи результатов:

Полимер	Растворяемость в растворителях		
	вода	ацетон	CCl_4

2.4.4.Задание. Написать схему реакции этерификации.

1. Определить степень этерификации поливинилового спирта.
2. Определить растворимость ПВС и ПВА в ацетоне, в воде, четыреххлористом углероде. Составить таблицу с обозначениями: Н - нерастворим, М - малорастворим, набухает, Р - растворим.

Лабораторная работа №3.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРОВ**3.1. Определение коэффициента набухания макромолекулы
полимера.**

3.1.1. Цель работы: определение невозмущенных размеров цепи полимера, коэффициента набухания макромолекулы в хорошем растворителе и величины статистического сегмента макромолекулы.

3.1.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Термостат, вискозиметр Уббелодде или ВПЖ, секундомер, груша резиновая, пипетка на 10 мл (2шт.), колба плоскодонная на 50 мл, магнитная мешалка, раствор фракции полистирола в циклогексане с концентрацией 0,5 г/дл, циклогексан.

3.1.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

В данной работе определяют характеристические вязкости полистирола в циклогексане при двух температурах: 34° (θ-температура для системы полистирол - циклогексан) и 44°. При каждой температуре измеряют сначала время истечения чистого растворителя. Исходную смесь полистирола и циклогексане, расслаивающуюся при комнатной температуре, перед каждым использованием необходимо перевести в раствор, для чего смесь нагревают при перемешивании на магнитной мешалке.

Все измерения выполняют на капиллярном вискозиметре Уббелодде или ВПЖ согласно порядку работы, описанном в паспорте прибора.

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

Результаты измерений оформляют в виде таблицы 3.1.

Исходный раствор полимера:

Температура измерения:

Время истечения чистого растворителя $t_{0(\text{сек})}$:

Таблица 3.1.

Объем раствора (мл)	Концентрация раствора (г/дл)	t – время истечения раствора (сек)	$\eta_{отн} = t/t_0$	$\eta_{уд} = (t-t_0)/t_0$	$\eta_{пр} = \eta_{уд}/C$

3.1.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора для двух температур и экстраполяцией их к нулевой концентрации находят характеристические вязкости при каждой температуре.

По формуле Флори - Фокса:

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(h_{\theta}^{-2})^{3/2}}{M}$$

рассчитывают невозмущенные размеры макромолекул полистирола, принимая постоянную Φ равной $2,84 \cdot 10^{21}$ — с учетом перевода дл в см³.

По формуле:

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

определяют коэффициент набухания молекул полистирола в хорошем растворителе (циклогексан при 44°).

По формуле:

$$b = \frac{h_{\theta}^{-2}}{nl \sin \vartheta / 2}$$

вычисляют величину статистического сегмента полистирола, учитывая, что для карбоцепных виниловых полимеров длина связи С-С $l=1,54$ nm и валентный угол $\vartheta=109,5^{\circ}$ ($\sin \vartheta/2=0,816$). Зная величину сегмента и проекцию ($2l \sin \vartheta/2$) одного мономерного звена на ось макромолекулы, можно определить число мономерных звеньев в сегменте по формуле:

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

Результаты всех расчетов вносят в таблицу 3.2.

Таблица 3.2

Форма записи результатов.

$(h_{\theta}^{-2})^{1/2}(\text{nm})$	α_{44}^0	b (nm)	n_s

3.1.5. Задание. Объяснить влияние температуры на качество растворите-

ля и размеры макромолекулы; объяснить, что такое статистический сегмент полимера и от чего зависит его размер?

3.2. Определение параметров K и α уравнения Марка - Куна - Хаувинка

3.2.1. Цель работы: определение констант K и α уравнения Марка - Куна - Хаувинка для системы полистирол - циклогексан при 34°C .

3.2.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Термостат, вискозиметр Уббелюде или ВПЖ, секундомер, груша резиновая, пипетка на 10 мл (2 шт.), колба плоскодонная на 50 мл, магнитная мешалка, растворы трех фракций полистирола в циклогексане с концентрацией 0,5 г/дл, циклогексан.

3.2.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Определяют характеристическую вязкость трех фракций полистирола в циклогексане при 34°C , как описано выше. Поскольку при комнатной температуре смесь полистирола с циклогексаном расслаивается, ее следует предварительно перевести в раствор нагреванием при перемешивании на магнитной мешалке.

Все измерения выполняют на капиллярном вискозиметре Уббелюде или ВПЖ согласно порядку работы, описанном в паспорте прибора.

Результаты измерений оформляют в виде таблицы 3.3 для трех фракций полистирола.

Таблица 3.3.

Форма записи результатов.

Объем Раствора (мл)	Концентрация раствора (г/дл)	t – время истечения раствора (сек)	$\eta_{\text{отн}} = t/t_0$	$\eta_{\text{уд}} = (t-t_0)/t_0$	$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/C$

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

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

определяют параметры K и α .

Результаты расчетов записывают в таблицу 3.4.

Таблица 3.4

Форма записи результатов

Молекулярные массы фракций	$\lg M$	$[\eta]$	$\lg[\eta]$	K	α

3.2.4.Задание. Сделать вывод о форме макромолекул полистирола в растворе; рассчитать невозмущенные размеры цепи полимера, статистический сегмент макромолекулы полистирола; объяснить, существует ли зависимость между размером сегмента и молекулярной массой полимера.

3.3. Оценка полидисперсности полимеров вискозиметрическим методом

3.3.1. Цель работы: определение средневязкостных молекулярных масс одного и того же полимера в хорошем и плохом растворителях и оценка степени полидисперсности полимера.

3.3.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Термостат, вискозиметр Уббелодде или ВПЖ, секундомер, груша резиновая, пипетка на 10 мл (2 шт.), колба плоскодонная на 50 мл, магнитная мешалка, раствор полистирола в толуоле с концентрацией 1 г/дл, толуол, этанол.

3.3.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

В качестве хорошего растворителя использую толуол, плохим растворителем служит смесь толуола с этанолом, содержащая 25 об.% этанола.

Все измерения выполняют при 25° на капиллярном вискозиметре Уббелодде или ВПЖ согласно порядку работы, описанном в паспорте прибора.

С начала определяют молекулярную массу полистирола в хорошем растворителе-толуоле, затем определяют молекулярную массу полистирола в плохом растворителе - смеси толуола с этанолом.

Для приготовления исходного раствора полистирола в плохом растворителе к 5мл. раствора полистирола в толуоле ($C=1\text{г/дл}$) добавляют 2.5 мл. толуола и 2.5 мл. этанола. Этанол добавляют небольшими порциями при перемешивании раствора, следя за тем, чтобы раствор оставался прозрачным. В результате получают 10 мл. раствора полистирола ($C=0.5\text{г/дл}$) в смеси толуола и этанола. Для разбавления используют смесь толуола и этанола, которую предварительно готовят, смешивая 30 мл. толуола с 10 мл. этанола. Результаты измерений оформляют в виде таблицы 3.5.

Таблица 3.5.

Форма записи результатов.

Объем Раствора (мл)	Концентрация раствора (г/дл)	t – время истечения раствора (сек)	$\eta_{отн} = t/t_0$	$\eta_{уд} = (t-t_0)/t_0$	$\eta_{пр} = \eta_{уд}/C$

3.3.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полимера в хорошем и плохом растворителях. Экстраполяцией полученных зависимостей к нулевой концентрации находят характеристических вязкостей.

По формуле Марка - Куна - Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha$$

вычисляют молекулярные массы полистирола $M_{\eta 1}$ и $M_{\eta 2}$, соответственно, в хорошем и плохом растворителях, отношение которых является мерой полидисперсности полимера. Для расчета используют константы K и α , приведенные в таблице 3.6.

Таблица 3.6.

Константы уравнения Марка - Куна - Хаувинка

Система полимер-растворитель	$K \cdot 10000$	α	$T, ^\circ C$
Полистирол-толуол	1,18	0,72	25
Полистирол-толуол (75%) + этанол (25%)	10,80	0,5	25

Рассчитывают отношение молекулярных масс полистирола в хорошем и плохом растворителях. Результаты расчетов вносят в таблицу 3.7.

Таблица 3.7.

Форма записи результатов.

Система полимер-растворитель	M_η	$[\eta]$	$M_{\eta 1}/M_{\eta 2}$

3.3.5. Задание. Объяснить влияние качества растворителя на вязкость раствора полимера и на измеряемую молекулярную массу полидисперсного полимера

3.4. Определение молекулярной массы полимера до и после облучения

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

3.4.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Термостат, вискозиметр Уббеллоде или ВПЖ, секундомер, груша резиновая, пипетка на 10 мл (2 шт.), колба плоскодонная на 50 мл, магнитная мешалка, пробирка из кварцевого стекла, ртутно-кварцевая лампа, раствор полиметилакрилата в хлороформе с концентрацией 0,5 г/дл, хлороформ.

3.4.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Все измерения выполняют при 25° на капиллярном вискозиметре Уббеллоде или ВПЖ согласно порядку работы, описанном в паспорте прибора.

Сначала определяют молекулярную массу полимера в необлученном растворе.

Затем 7 мл того же исходного раствора наливают в кварцевую пробирку и облучают ультрафиолетовым светом, источником которого является ртутно-кварцевая лампа. Время облучения задается преподавателем (10, 30 мин.). Если за время облучения растворитель частично испарился, то доводят объем раствора до начальной величины, добавив чистого растворителя. Определяют характеристическую вязкость полимера в облученном растворе. Результаты измерений оформляют в виде таблицы 3.8.

Таблица 3.8.

Форма записи результатов

Полимер облученный или необлученный	Объем Раствора (мл)	Концентрация раствора (г/дл)	t – время истечения раствора (сек)	$\eta_{отн} = t/t_0$	$\eta_{уд} = (t-t_0)/t_0$	$\eta_{п} = \eta_{уд}/C$

3.4.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полимера в хорошем и плохом растворителях. Экстраполяцией полученных зависимостей к нулевой концентрации находят характеристических вязкостей.

Результаты измерений оформляют в виде двух таблиц типа таб.1 и графиков зависимости $\eta_{пр}$ от концентрации для необлученного и облученного раствора полимера. По формуле Марка - Куна - Хаувинка

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

вычисляют молекулярную массу полиметилметакрилата до и после облучения его раствора ультрафиолетовым светом.

Для расчета используют константы $K = 0,48 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,8$ для системы полиметилметакрилат - хлороформ при 25°C

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

3.5. Определение θ -температуры полимерного раствора по критическим температурам растворения полимера.

3.5.1. Цель работы : получение фазовых диаграмм системы полимер-растворитель для нескольких фракций полимера и определение θ -температуры полимерного раствора.

3.5.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Термостат воздушный, термостат водный, ампулы с растворами разных концентраций фракций полистирола разных молекулярных масс в циклогексане.

3.5.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Фазовые диаграммы получают по точкам помутнения и просветления, последовательно охлаждая и нагревая смеси разных составов.

Запаянные стеклянные ампулы со смесями фракций полистирола с циклогексаном разных составов помещают в воздушный термостат, нагретый до температуры $40-50^{\circ}\text{C}$, и в течение 30 мин выдерживают их при этой температуре, периодически взбалтывая содержимое ампул до образования однородных прозрачных растворов.

Затем ампулы переносят в водный термостат, предварительно нагретый до $T=35^{\circ}$. Выдержав растворы при этой температуре 6 мин, начинают их охлаждать. Для этого на контактном термометре задают температуру на 5° ниже и включают водное охлаждение термостата. Когда температура достигнет заданного значения, понижают температуру на контактном термометре еще на 5° и т.д. Температура в водном термостате должна снижаться скоростью $1-2^{\circ}/10$ мин. Помутнение растворов в ампулах фиксируется визуально: за температуру фазового расслоения ($T_{\text{ф.р.}}$) принимают ту температуру, при которой становится невидимым через рабочий раствор печатный текст на газетном листе, помещенном позади термостата с ампулами. Температуру отмечает по контрольному термометру в водном термостате. Когда все растворы помутнеют, их начинают нагревать, постепенно поднимая температуру на контактном термометре и выключив водное охлаждение термостата. Фиксируют темпера-

туры растворения смесей, т.е. температуры, при которых сквозь слой раствора становится видимым печатный текст. Температуры фазового разделения, полученные при нагревании и охлаждении смесей полимер-растворитель, не должны различаться более, чем на $0,5^\circ$. Для каждой смеси находят среднюю $T_{ф.р.}$. Результаты наблюдений оформляют в виде таблицы 3.9.

Таблица 3.9.

Форма записи результатов.

Молекулярная масса фракций				
№№ ампул				
Концентрация в г/дл				
$T_{ф.р.}$	при охлаждении			
	при нагревании			
	Средняя			

3.5.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным таблицы для каждой фракции полимера строят фазовые диаграммы системы полистирол - циклогексан, откладывая по оси ординат $T_{ф.р.}$, а по оси абсцисс - концентрацию раствора C . По максимумам фазовых диаграмм находят критическую температуру растворения ($T_{кр}$) полистирола разных молекулярных масс в циклогексане.

Для определения θ -температуры, согласно уравнению

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\phi_1 \theta} \left(\frac{1}{2P} + \frac{1}{P^{1/2}} \right)$$

строят график зависимости $1/T_{кр}$ от $1/M^{0.5}$. Экстраполяцией полученной зависимости к $1/M^{0.5} = 0$ находят величину $1/\theta$. Результаты расчетов вносят в таблицу 3.10.

Таблица 3.10.

Форма записи результатов.

M	$M^{0.5}$	$1/M^{0.5}$	$T_{кр}(^\circ C)$	$T_{кр}(K)$	$1/T_{кр}(K)$	$1/\theta$	$\theta(K)$	$\theta(^\circ C)$

3.5.5. Задание. Проанализировать и объяснить фазовые диаграммы системы полистирол - циклогексан; дать определение θ -температуры.

3.6. Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом гель-проникающей хроматографии.

3.6.1. Цель работы: Получение кривой элюирования для фракции поливинилпирролидона и оценка молекулярной массы и коэффициента объёмного распределения макромолекул полимера.

3.6.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Хроматографическая колонка, спектрофотометр типа СФ-26, кюветы 10 мм *10 мм (2 шт.), штатив с набором пробирок, мерный цилиндр на 10 мл, пипетка на 1 мл, водные растворы фракций поливинилпирролидона с концентрацией 0,5 г/дл.

3.6.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Работу выполняют с помощью хроматографической колонки, заполненной набухшим в воде гелем декстрана – сефадексом марки G-100. Высота слоя геля в колонке 30 см. Перед работой дают стечь избытку дистиллированной воды над слоем геля. Пипеткой в один приём вносят в колонку 1мл раствора поливинилпирролидона. Дают раствору впитаться в гель. Вносят в колонку с помощью пипетки дистиллированную воду в таком количестве, чтобы над гелем образовался слой воды толщиной в 1 см. Как только рабочий раствор впитывается в гель, начинают элюирование полимера, ведя непрерывную подачу на колонку дистиллированной воды и собирая фракции в мерный цилиндр, из которого последовательно переливают в отдельные пронумерованные пробирки. Объёмы фракций точно измеряют. Объём первой фракции 10 мл, каждый последующий – 3 мл. Процесс продолжают до тех пор, пока суммарный объём элюата достигнет 50 мл. Концентрацию полимера во фракциях элюата определяют по поглощению поливинилпирролидона в УФ – области. Для этого с помощью спектрофотометра измеряют оптические плотности D каждой фракции при

$\lambda=225$ нм и толщине слоя в кювете 1 см. В кювету сравнения помещают растворитель - дистиллированную воду.

Результаты измерений оформляют в виде таблицы 3.11.

Таблица 3.11.

Форма записи результатов.

Пробирка, №№ п/п	Суммарный объём элюата V_e , мл	D_{225} нм

3.6.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Строят кривую элюирования поливинилпирролидона, откладывая по оси ординат оптические плотности фракций D , а по оси абсцисс – элюирующие объёмы фракций V_e . Кривая элюирования аналогична кривой молекулярно – массового распределения полимера. По формуле $V_e = V_0 + K_d V_i$ рассчитывают коэффициент объёмного распределения K_d молекул поливинилпирролидона данной молекулярной массы. Необходимые для расчёта параметры колонки V_0 и $(V_0 + V_i)$ сообщаются преподавателем. Они определяются предварительно по элюирующим объёмам соответственно очень больших и очень малых частиц. При расчёте в качестве V_e принимают элюирующий объём, отвечающий максимуму на полученной кривой элюирования. По этому объёму оценивают молекулярную массу с помощью калибровочной кривой.

3.6.5. Задание. Объяснить принцип работы хроматографической колонки, объяснить соответствие между полученной кривой элюирования и кривой молекулярно – массового распределения; какой смысл имеет коэффициент объёмного распределения?

Лабораторная работа №4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

4. 1. Определение констант диссоциации полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога.

4.1.1. Цель работы: Сопоставление зависимостей pK от α для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога; изучение гидродинамического поведения поликислоты и влияния ионной силы раствора в процессе потенциометрического титрования поликислоты.

4.1.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Лабораторный рН-метр рН-150М, магнитная мешалка, аналитические весы, вискозиметр, секундомер, резиновая груша, стакан на 50 мл. бюретка на 20 мл, водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот с концентрацией 0,05 М, водные растворы пропионовой и изомасляной кислот с концентрацией 0,05 М, водный раствор NaOH с концентрацией 0,1 н., NaCl (сухая соль).

4.1.3 ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Работа выполняется на лабораторном рН-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного при комнатной температуре.

Титрование раствора поликислоты. 20 мл 0,05 М водного раствора ПАК (или ПМАК) титруют раствором 0,1 н. NaOH, одновременно измеряя вязкость раствора на вискозиметре. Раствор с помощью груши засасывается в вискозиметр так, чтобы уровень раствора был на 3-4 см выше верхней метки над шариком вискозиметра. Секундомером измеряют не менее 3 раз время прохождения мениском расстояния от верхней до нижней метки на вискозиметре. Время истечения измеряют для исходного раствора поликислоты и затем в ходе титрования вблизи следующих значений рН: 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,5; 9,5, 11,0. После окончания титрования, тщательно вымыв вискозиметр, определяют время истечения чистого растворителя—дистиллированной воды.

Форма записи результатов:

Время истечения чистого растворителя $t_0 = __ \text{с}$

Таблица 4.1.

Количество добавленной щелочи, мл	рН раствора	Время истечения раствора t , с	$\eta_{\text{отн}} = t/t_0$	$\eta_{\text{уд}} = t/t_0 - 1$

Титрование раствора низкомолекулярной кислоты. 20 мл 0,05 М водного раствора пропионовой (или изомасляной) кислоты титруют 0,1 н NaOH.

Титрование раствора ПАК в присутствии нейтральной соли. 20 мл 0,05 М водного раствора ПАК титруют 0,1 н. NaOH в присутствии такого количества соли NaCl, чтобы концентрация последней в растворе была 0,1М.

Форма записи результатов:

Таблица 4.2.

Количество добавленной щелочи, мл	pH раствора

4.1.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

На одном графике строят три кривые потенциометрического титрования. Значения pK для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога рассчитывают по формуле $pH = pK + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$. При этом принимают, что в отсутствие щелочи степень диссоциации слабой кислоты $\alpha=0$, а в точке нейтрализации $\alpha=1$ и что между количеством добавленной щелочи и α имеется прямая зависимость. Результаты записывают в таблицу 4.3.

Таблица 4.3.

Форма записи результатов:

α	$\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	ПАК (или ПМАК)		Пропионовая (или изомасляная) кислота	
		pH	pH	pH	pK

Строят графики зависимости pK от α для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога. Экстраполяцией зависимости pK от α к $\alpha=0$ определяют константу диссоциации pK₀ поликислоты. Строят график зависимости удельной вязкости раствора поликислоты от pH раствора.

4.1.5.Задание. Объяснить различие в поведении полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога; как влияет ионная сила раствора на поведение полиэлектролита в растворе; объяснить зависимость вязкости раствора поликислоты от pH раствора.

4. 2. Определение изоэлектрической точки полиамфолита

4.3.1. Цель работы: Определение изоэлектрической точки желатина методом вискозиметрии.

4.3.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Лабораторный рН-метр рН-130М, термостат типа N-16, магнитная мешалка, аналитические весы, вискозиметр, секундомер, резиновая груша, плоскодонная колба на 50 мл, мерный цилиндр на 25 мл, бюретка на 20 мл (2 шт.), желатин пищевой, водный раствор NaOH с концентрацией 0,02 н., водный раствор HCl с концентрацией 0,03 н.

4.3.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Работа выполняется на рН-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного при 40 °С.

Изоэлектрическую точку желатина определяют по изменению вязкости его раствора при титровании кислотой и щелочью. Готовят 50 мл 1 %-ного раствора желатина в воде, растворяя его при нагревании до температуры не выше 40 °С и перемешивая с помощью магнитной мешалки.

Часть приготовленного раствора (20 мл) помещают в термостатированную ячейку для титрования и титруют 0,03 н. HCl, одновременно измеряя вязкость раствора, как это описано в работе 4.1. Вязкость измеряют для исходного раствора и в процессе титрования кислотой вблизи следующих значений рН: 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,1. По окончании титрования электроды промывают дистиллированной водой, вискозиметр тщательно моют горячей водой и определяют время истечения чистого растворителя (дистиллированной воды) при 40 °С.

Другую порцию (20 мл) раствора желатина титруют 0,02 н. NaOH. Вязкость измеряют для исходного раствора и вблизи следующих значений рН: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0.

Форма записи результатов:

Время истечения растворителя $t_0 = ___ \text{ с}$

Таблица 4.5.

Количество добавленной кислоты или щелочи, мл	рН	Время истечения раствора t , с	$\eta_{\text{отн}} = t/t_0$	$\eta_{\text{уд}} = t/t_0 - 1$

4.3.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Строят кривую потенциометрического титрования раствора желатина и кривую зависимости удельной вязкости раствора желатина от рН раствора.

Отмечают изоэлектрическую точку желатина.

4.3.5. Задание. Объяснить зависимость вязкости раствора полимерного амфотерного электролита от pH раствора; дать определение изоэлектрической точки полиамфолита, объяснить “размытость” кривой титрования желатина.

4.3. Определение изоионной точки полиамфолита.

4.3.1. Цель работы: определение изоионной точки желатина.

4.3.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Лабораторный pH-метр pH-130M, термостат типа Т-16, магнитная мешалка, аналитические весы, мерный цилиндр на 25 мл, стаканы на 50 мл (6 шт.), желатин пищевой, водный раствор HCl с концентрацией 0,01 н.

4.3.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Работа выполняется на pH-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного при 40°C.

В термостатированной ячейке для титрования готовят последовательно шесть растворов со следующими значениями pH: 6,5; 6,0; 5,5; 5,0; 4,5; 4,0. Для этого к каждой порции дистиллированной воды (20 мл) добавляют необходимое количество 0,01 н. раствора HCl, измеряя pH растворов при 40 °C (pH_1). Затем эти растворы переливают в 6 пронумерованных стаканчиков и в каждый из них вносят такое количество желатина, чтобы получились 1 %-ные растворы. Желатин растворяют при нагревании до 40°C и перемешивании на магнитной мешалке. Вновь измеряют pH всех растворов (pH_2). Результаты вносят в таблицу 4.5.

Таблица 4.5.

Форма записи результатов.

№ п/п	pH_1	pH_2	$ \Delta pH = pH_1 - pH_2 $

4.3.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Строят график зависимости $|\Delta pH|$ от pH_1 . Находят изоионную точку желатина.

4.3.5. Задание. Объяснить, что такое изоионная точка полиамфолита, как ее можно оценить, от чего она зависит?

4.4. Определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита методом изоионного разбавления

4.4.1. Цель работы: нахождение условий изоионного разбавления раствора частично нейтрализованной полиакриловой кислоты и определение степени связывания противоионов макроионами.

4.4.2 ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Термостат типа Т-16, вискозиметр, секундомер, резиновая груша, мерный цилиндр на 10 мл, пипетка на 10 мл, водный раствор частично нейтрализованной полиакриловой кислоты (ПАК) с концентрацией 0,1 г/дл и степенью ионизации 0,5, водные растворы NaCl с концентрацией: 0,005; 0,0025; 0,00125 и 0,000625 М.

4.4.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Работа выполняется с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде (см. работу 3. 1) при 25°C.

В чистый вискозиметр наливают 7 мл дистиллированной воды и измеряют время истечения растворителя не менее 3 раз, причем отсчеты по секундомеру не должны расходиться более чем на 0,4 с. Выливают воду из вискозиметра, вытесняя растворитель из капилляра с помощью груши.

Помещают в вискозиметр 7 мл исходного водного раствора полиэлектролита и измеряют времена истечения растворов при разных концентрациях, разбавляя раствор полимера непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением 7; 7 и 14 мл воды.

Для выбора условий изоионного разбавления водный раствор полиэлектролита некоторой исходной концентрации (в пределах от 0,1 г/дл до 0,05 г/дл) разбавляют водным раствором хлорида натрия концентрации сначала C_1 , затем C_2 (в пределах от 0,005 до 0,000625 М) по указанию преподавателя.

Одну порцию (7 мл) раствора ПАК помещают в чистый вискозиметр, измеряют время истечения этого раствора, затем разбавляют его раствором соли с концентрацией C_i , добавляя последовательно 3,5; 7 и 7 мл раствора соли и измеряя времена истечения растворов, как описано выше. Окончив изменения, моют вискозиметр.

Другую порцию (7 мл) раствора ПАК той же концентрации помещают в чистый вискозиметр и выполняют аналогичные измерения, только для разбавления используют солевой раствор концентрации C_2 .

Форма записи результатов:

Исходный раствор полимера: полимер, растворитель.

Температура измерения: $T = \text{---}^\circ\text{C}$

Время истечения чистого растворителя $t_0 = \text{---} \text{с}$

Таблица 4.6.

Концентрация раствора, г/дл	Время истечения раствора t , с	$\eta_{\text{отн}}=t/t_0$	$\eta_{\text{уд}}=t/t_0-1$	$\eta_{\text{пр}}=\eta_{\text{уд}}/C$

4.4.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

На одном графике строят три кривые зависимости приведенной вязкости от концентрации для разбавлении раствора полиэлектролита, водой и солевыми растворами разных концентраций. График зависимости, имеющий прямолинейный характер, экстраполируют к нулевой концентрации полиэлектролита и находят характеристическую вязкость раствора полиэлектролита при данной ионной силе раствора I_0 . На основании уравнения $\chi_\infty = C_0\varphi$ рассчитывают долю свободных противоионов в исходном растворе полиэлектролита (φ и степень связывания $(1-\varphi)$ противоионов. При этом следует помнить, что в данном случае за исходную концентрацию полиэлектролита следует принимать концентрацию только солевых групп, полностью диссоциированных в водном растворе. Результаты вносят в таблицу 4.7.

Таблица 4.7.

Форма записи результатов.

Концентрация исходного раствора ПАК, осново-моль/л	$[\eta]$	I_0	φ	$1-\varphi$

4.4.5.Задание. Объяснить, чем обусловлено связывание противоионов макроионами и от чего оно зависит; что такое полиэлектролитное набухание и каковы его причины?

4.5. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов.

4.5.1. Цель работы: исследование равновесной реакции между слабыми полиэлектролитами — полиакриловой кислотой и полидиметиламиноэтил-метакрилатом методом потенциометрического титрования.

4.5.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Лабораторный рН-метр рН-130М, магнитная мешалка, цилиндр на 10 мл, стакан на 50 мл, микробюретки на 2 мл (2 шт.), водный раствор полиакриловой кислоты (ПАК) с концентрацией 0,01 н., водный раствор полиосно-

вания — полидиметиламиноэтилметакрилата (ПА) с концентрацией 0,01 н., водный раствор полиакрилата натрия (ПАК-Na) с концентрацией 0,01 н, водный раствор солянокислой соли полиоснования (ПА-HCl) с концентрацией 0,01 н, водный раствор NaOH с концентрацией 0,1 н.

4.5.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Работа выполняется на лабораторном рН-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного при комнатной температуре.

Титрование растворов поликислоты и полиоснования. 20 мл водного -раствора ПАК (или ПА) с концентрацией 0,005 н. титруют 0,1 н. NaOH до рН=11 (или ПА титруют 0,1н HCl до рН =3).

Титрование смесей, полиэлектролитов. 20 мл эквимольной смеси (ПАК 4- ПА-HCl) при концентрации каждого компонента 0,005 н. титруют 0,1 н. NaOH до рН = 8,5; 20 мл эквимольной смеси (ПА + ПАК-Na) титруют 0,1 н. HCl до рН = 3.

Результаты вносят в таблицу 4.8.

Таблица 4.8.

Форма записи результатов.

Количество добавленной NaOH или HCl, мл	рН раствора

4.5.4 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Строят четыре кривые титрования: ПАК и смеси (ПАК+ПА-HCl), ПА и смеси (ПА + ПАК-Na).

Степень превращения Θ в реакции обмена, протекающей в кислой области рН, рассчитывают по формуле

$$C_k = \Theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{нк}, \text{ принимая } pK_{хар. ПАК} = 4,8. \text{ Расчет}$$

выполняют для пяти произвольно выбранных значений рН на кривой титрования смеси (ПАК + ПА-HCl) в области от исходного рН этой смеси до значения рН исходного раствора одной ПАК. Результаты вносят в таблицу 4.9.

Таблица 4.9.

Форма записи результатов.

рН	[H ⁺], моль/л	NaOH			ΘC_0	Θ
		л	моль	моль/л		

Степень превращения Θ в реакции обмена, протекающей в щелочной

области рН, рассчитывают по формуле $C_k = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{no}$,

принимая $pK_{хар.ПА} = 6,7$. Расчет выполняют для пяти произвольно, выбранных значений рН на кривой титрования смеси (ПА + ПАК-Na) в интервале от исходного рН этой смеси до значения рН исходного раствора одного полиоснования.

Таблица 4.10.

Форма записи результатов.

рН	[ОН ⁻], моль/л	HCl			θC_0	θ
		л	моль	моль/л		

На одном графике строят графики зависимости θ от рН для реакций обмена между полиэлектролитами, протекающими в кислой и щелочной областях рН.

4.5.5. Задание. Объяснить причины протекания реакций обмена между слабой поликислотой (полиоснованием) и диссоциированной солью полиоснования (поликислоты); какой вывод следует сделать из зависимости степени превращения в реакциях от рН?

Лабораторная работа №5.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

5.1. Испытание прочности лакокрасочных покрытий

5.1.1. Цель работы: изучить прочность лакокрасочных покрытий на удар.

5.1.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Эмали МЛ-Р225 (85⁰С) или ПФ-115; фосфорная кислота; органический растворитель; шлифовальная шкурка, марля, фильтровальная бумага; аналитические весы; вискозиметр ВЗ-246; электрический сушильный шкаф; прибор У-1А; линейка; металлические образцы стали размером 150х70х0.1-0.5-2.

5.1.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Подготовка к испытанию. Стальные образцы зачищают шлифовальной шкуркой и для обезжиривания протирают тканью, смоченной ацетоном. Затем металлические образцы подвергают травлению в 2%-ом растворе фосфорной кислоты при 60 - 70 ⁰С. После травления образцов, не промывая их в воде, проводят сушку на воздухе.

Приготовление и нанесение эмали. Эмаль размешивают и фильтруют через два слоя марли, после чего его разбавляют растворителем до рабочей вязкости 24 - 26 с. Для этого взвешивают на аналитических весах 100 г эмали и 100 г растворителя. Затем в эмаль постепенно добавляют растворитель до тех пор, пока вязкость эмали не станет равной 24-26 с по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм. Остаток растворителя снова взвешивают. Количество растворителя ω (%), требуемое для разбавления эмали рассчитывают по формуле $\omega = m_1 / m_2 \cdot 100\%$, где m_1 - масса эмали, m_2 - масса растворителя, израсходованного для разбавления эмали до рабочей вязкости.

Эмаль с рабочей вязкостью 24-26 с заливают в стакан вместимостью 200 мл на 2/3 объема, затем образцы опускают в стакан эмалью на 10 с. После изъятия стержня из эмали его держат над стаканом с эмалью 10 с. Образовавшиеся в нижней части образца подтеки осторожно снимают фильтровальной бумагой. После этого образцы подвешивают на стержне, выдерживают их на воздухе в течение 10 - 15 мин и сушат в электрическом шкафу при 85 °С.

Определение продолжительности высыхания. На участок покрытия, отстоящий на 1 - 3 см от края пластины, накладывают бумажный, а на него резиновый диск. На середину последнего устанавливают гирю массой 20 г и выдерживают в течение 60 ± 2 с. Затем снимают гирю и резиновый диск, а пластину свободно бросают ребром на деревянную доску с высоты 2 - 3 см. Если при этом бумажный отпадает, то покрытие достигло степени высыхания t_2 и приступают к определению степени высыхания t_3 , которую аналогичным образом, но с применением гири массой 200 г. При достижении степени высыхания t_3 после удаления бумажного диска на покрытие не должно оставаться следа.

Испытание прочности лакокрасочных покрытий

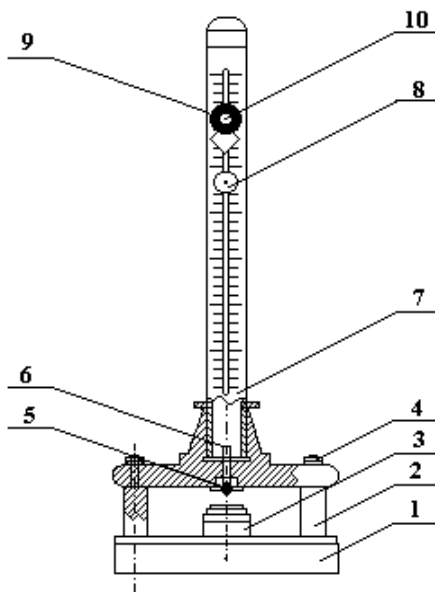


Рис. 7. Схема установки для испытания прочности лакокрасочных покрытий на удар типа У-1А.

1 – станина, 2 – стойка, 3 – наковальня, 4 – гайка, 5 – шарик, 6 – боек, 7 – направляющая труба, 8 – ручка, 9 – стопорный винт, 10 – кнопка.

Для подготовки установки (рис. 7.) к работе и проведения испытаний лакокрасочных покрытий на удар необходимо:

- а) установить установку на горизонтальное устойчивое основание;
- б) нажатием кнопки 10, проверить освобождение от фиксации и свободное падение груза на боек 6;
- в) поднять груз по направляющей трубе 7 и с помощью стопорного винта 9 установить на заданную высоту;
- г) нанести испытуемый лакокрасочный материал на металлическую пластинку в соответствии с требованием технических условий на испытуемый материал;
- д) после высыхания пленки поместить пластинку на наковальню под боек краской вверх. При испытании специальных пленок в соответствии с указаниями технических условий на испытуемый материал поместить пластинку на наковальню 3 краской вниз;
- е) нажатием кнопки 10 освободить от фиксации груз, который свободно падает на боек 6, передав удар на пластинку с испытуемым материалом;
- ж) поднять груз, вынуть пластинку, рассмотреть состояние пленки с помощью лупы с 4-5 кратным увеличением;
- з) при отсутствии трещин, вмятин и отслаивания пленки высоту груза увеличить, испытание прочности пленки на удар повторить на новом участке пластинки. При этом участок пластинки, подвергающийся удару, должен находиться на расстоянии 20 мм от краев пластинки или центра других участков, ранее подвергающихся удару. В зависимости от прочности пленки при каждом повторном испытании высоту груза можно увеличивать от 2 до 10 см. Если величина прочности указана в технических условиях, то груз установить на заданную высоту;
- и) испытания продолжать до тех пор, пока не обнаружатся вмятины, трещины и отслаивания пленки.

Прочность пленки на удар выражается максимальной высотой (см), с которой падает груз в 1 кг, не вызывая механических разрушений (вмятины, трещины, отслаивание).

5.1.3.Задание. Определить вязкость, время сушки и прочность пленки лакокрасочных материалов на удар. Результаты исследований представить в виде таблицы 5.1. Сделать выводы по работе.

Таблица. 5.1.

Результаты исследований лакокрасочных материалов.

Покрытие	$[\eta]$, сек	ω %	t_2 сек	t_3 сек	L_{\max} см

Лабораторная работа № 6.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.

6.1. Определение степени кристалличности полимера.

6.1.1. Цель работы: Определение плотностей термопластичных полимеров флотационным методом и расчет степени их кристалличности.

6.1.2. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

Магнитная мешалка, водяная баня, стакан на 100 мл, термометр, бюретка на 50 мл, термостат, пикнометр на 5 мл, узкая воронка с длинным концом, эксикатор, полиамид-6, полиамид-610, полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полистирол, полиакрилонитрил, полиформальдегид, поливинилхлорид, поликарбонат 30%-ный раствор NaCl, 40%-ный раствор KBr, этанол, CaCl₂ (осушитель).

6.1.3. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Подготовка к испытанию. Гранулы полимеров сушат при 60⁰С в течение 4 часов. Образцы хранить в эксикаторе над осушителем.

Определение плотностей термопластичных полимеров флотационным методом

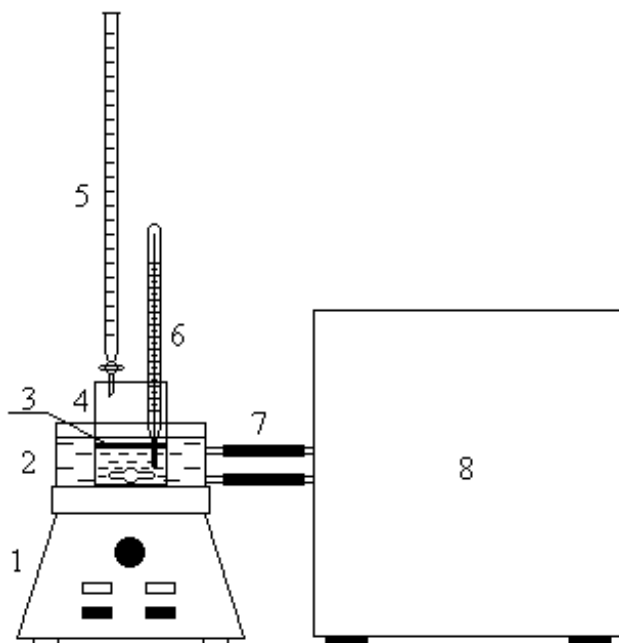


Рис. 8. Прибор для определения плотностей термопластичных полимеров флотационным методом.

Метод заключается в сравнении плотности испытуемого образца с плотностью рабочей жидкости в момент перехода образца во взвешенное состояние.

Метод применим для определения плотности гранул, мелких формованных изделий, кусков пленок и т. п. В качестве рабочей жидкости рекомендуется использовать смесь этилового спирта и воды, если плотность полимеров находится в пределах $0,910 - 0,970 \text{ г/см}^3$ и растворы солей, если плотность полимеров равна или выше $1,00 \text{ г/см}^3$.

В стакан 4 налить 50 мл рабочей жидкости известной плотности, поместить магнитную мешалку 1 и три гранулы полимера.

Стакан поместить в водяную баню 2, присоединенную к термостату 8, в стакан ввести термометр 6 и конец бюретки 5 с дистиллированной водой. Содержимое стакана термостатировать при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 15 мин. Затем порциями по 1 мл начать добавлять из бюретки воду до тех пор, пока образцы не проявят склонности к переходу во взвешенное состояние. После этого добавлять воду по 0,2 мл и в конце по каплям до перехода образцов во взвешенное состояние через 1 - 2 мин после прекращения перемешивания.

Плотность образцов принять равной плотности рабочей жидкости, определенной с помощью пикнометра (приложение 8).

За результат определения принять среднее арифметическое трех измерений плотности.

Все данные, полученные при работе с пикнометром, выпишите в следующей последовательности:

масса пустого пикнометра, $m_1 = \text{___ г}$,
 масса пикнометра с водой, $m_2 = \text{___ г}$,
 масса воды в объеме пикнометра, $m_v = \text{___ г}$,
 температура измерений, $t = \text{___}^\circ\text{C}$,
 плотность воды при этой температуре, $\rho_v = \text{___ г/мл}$,
 объем пикнометра, $V_{\pi} = \text{___ мл}$,
 масса пикнометра с исследуемой жидкостью, $m_3 = \text{___ г}$,
 плотность исследуемой жидкости, $\rho_{\text{ж}} = \text{___ г/мл}$.

6.1.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных рассчитать по плотности степень кристалличности образцов полимеров по формуле

$$\psi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_{\text{кр}} - \rho_a} \cdot 100$$

где: ρ - экспериментальная плотность исследуемого полимера; $\rho_{\text{кр}}$ - плотность кристаллической области; ρ_a - плотность аморфной области. Плотность кристаллической и аморфной областей термопластичных полимеров, приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1.

Плотность кристаллической и аморфной областей
термопластичных полимеров при 20⁰С.

Полимер	$\rho_{\text{кр}} \cdot 0,001$ кг/м ³	$\rho_{\text{ам}} \cdot 0,001$ кг/м ³	Полимер	$\rho_{\text{кр}} \cdot 0,001$ кг/м ³	$\rho_{\text{ам}} \cdot 0,001$ кг/м ³
Полипропилен	0,95	0,85	Поликарбонат	1,31	1,20
Полиэтилен	1,00	0,85	Полиакрилонитрил	1,40	1,18
Полистирол	1,13	1,05	Полиэтилентерефталат	1,46	1,33
Полиамид 610	1,19	1,14	Поливинилхлорид	1,52	1,39
Полиамид 6	1,23	1,08	Полиформальдегид	1,54	1,25
Полиметилметакрилат	1,23	1,17	Политетрафторэтилен	2,35	2,00

6.1.3. Задание. Определить плотность полимеров при 25⁰С флотационным методом, используя смеси воды с этанолом для полипропилена и полиэтилена, водные растворы NaCl для полиамида-6 и полистирола, и водные растворы KBr для полиэтилентерефталата. Рассчитать по плотности степень кристалличности образцов полимеров.

Приложение №1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕВЫХ ГРУПП.

Из данных, полученных путем титрования, рассчитывают кислотное число:

$$К.Ч. = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 1000}{G}$$

где а - объем 0.1 н. раствора НСІ, израсходованное на титрование 25 мл 0.1 н. раствора КОН в контрольном опыте, мл; G-навеска пробы полимера в граммах за вычетом присутствующего растворителя; Т - титр раствора НСІ по КОН, г/мл.

В формулу для определения К.Ч. введен коэффициент 1000 для выражения концентрации раствора КОН в мг на 1 г полимера. Из двух определений выбирают среднее значение. Зная кислотное число, можно определить среднюю молекулярную массу полимера из соотношения

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{К.Ч.},$$

где 56 - молекулярная масса КОН.

$$P_n = M_n/M_i,$$

где M_i - молекулярная масса элементарного звена.

Приложение №2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ РЕЗОЛЬНОГО И НОВОЛАЧНОГО ТИПОВ.

Приготовить по 50 г 50%-ных растворов фенолоформальдегидных смол: резольного типа в этиловом спирте, новолачной - в фурфуроле. Определить вязкость растворов смол и чистых растворителей с помощью вискозиметра при 20 °С. Определить удельную вязкость растворов по формуле

$$\eta_{уд} = \eta_2/\eta_1 - 1$$

где η_1 , η_2 - вязкость растворителя и раствора соответственно.

Определить поверхностное натяжение растворов смол и растворителей (см. работу № 9) при 20 °С. Рассчитать относительное изменение поверхностного натяжения растворов γ_2 по сравнению с чистым растворителем (γ_1) по формуле

$$\Delta\gamma = (\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1$$

Полученные данные свести в таблицу П.1.

Таблица П.1.

Форма записи результатов.

Фено- лофор- мальде- гидная смола	Раство- ритель	Вязкость			Поверхностное натя- жение		
		раство- рителя	рас- твор	удель ная	раство- рителя	рас- твор	$\Delta\gamma$

Приложение №3.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ СМОЛ

Температура размягчения аморфных стеклообразных олигомеров или смол – это температура начала перехода их в вязкотекучее состояние. Метод определения аналогичен определению температуры плавления растворителей.

Стекланный капилляр длиной 30 - 40 мм и диаметром 1 - 1,5 мм с запаянным концом заполнить порошком исследуемого вещества, уплотняя порошок постукиванием капилляра до получения высоты столбика 4 - 5 мм. Температуру размягчения определить как температуру начала плавления порошка при скорости нагревания 2⁰С/мин.

Приложение №4.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЧИСЛОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ($T_{пл}$) или кристаллизации ($T_{кр}$) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя.

Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа K , показывающая понижение $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя при растворении 1 моля исследуемого вещества в 1000 г растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$ такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомеры.

Таблица П.2.

Криоскопическая константа K некоторых растворителей.

Растворитель	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	K
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфора	178,4	40,0

Использование этих веществ в качестве растворителей не требует специальных высокочувствительных термометров типа термометра Бекмана. Схема прибора для определения молекулярной массы с использованием в качестве растворителей кристаллических веществ приведена на рис. 9.

Определить $T_{пл}$ чистого растворителя. Заполнить капилляр 2 тонко измельченным порошком вещества, выбранного в качестве растворителя (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мм. Капилляр прикрепить к термометру 1, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на ртутном шарике термометра. Термометр с капилляром поместить в пробирку 3, которую вставить в колбу 4, заполненную глицерином или кремнийорганической жидкостью ПЭС-5. Повышать температуру со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Порошок

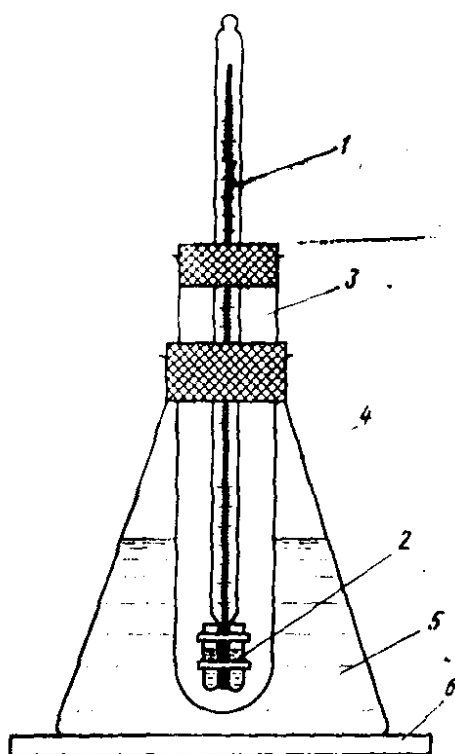


Рис. 9. Прибор для определения среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом.

1 – термометр, 2 – капилляр, пробирка, 4 – колба, 5 – глицерин или кремнийорганическая жидкость ПЭС-5, 6 – нагреватель.

сначала оплавляется с поверхности, а затем по всему объему столбика. За $T_{пл}$ принимается температура, при которой расплав вещества в капилляре образует мениск. Для повышения точности определения прекратить нагревание и охладить капилляр до начала кристаллизации вещества, затем снова нагревать со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и определить температуру появления мениска. Взять среднее значение из нескольких определений.

Определить понижение $T_{пл}$ вещества после растворения исследуемого компонента в нем.

В пробирке взвесить 0,1 - 0,2 г исследуемого компонента (с точностью до 0,001 г), добавить 2 - 4 г растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре на 20°C выше $T_{пл}$ растворителя в течение 2 - 5 мин. Пробирку охладить, сплав извлечь, растереть в порошок на часовом стекле, заполнить капилляр и определить

$T_{пл}$ сплава, как описано выше. Тщательно избегать контакта исследуемых веществ с влагой.

Рассчитать среднечисловую молекулярную массу исследуемого компонента по формуле

$$M_n = (K m_1 1000) / (m_1 \Delta T)$$

где K - молекулярная депрессия растворителя; m_1 , m_2 - навески растворителя и исследуемого вещества соответственно; ΔT - разность температур плавления чистого растворителя и раствора.

Приложение №5.

МЕТОД ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СМОЛ ЭКСТРАГИРОВАНИЕМ РАСТВОРИМОЙ ФРАКЦИИ

В экстракционную часть аппарата Сокслета, колбу которого предварительно взвесить на аналитических весах, поместить в патроне из фильтровальной бумаги с ватными пробками навеску 3 - 5 г тонко измельченной композиции (размер частиц порядка 100 мкм). Залить в прибор растворитель, в 1,5 раза превышающий объем экстракционной части. Соединить аппарат с обратным холодильником и кипятить растворитель на масляной или водяной бане в течение 6 ч. После экстрагирования патроны высушить до постоянной массы и по разности их массы до и после экстрагирования рассчитать долю экстрагируемой фракции x_t по формуле

$$x_t = (\Delta m 100) / m$$

где Δm , m - масса экстрагированной фракции и композиции соответственно.

Степень отверждения на предельных стадиях оценить по формуле:

$$\alpha_t = 100 - x_t$$

Массу экстрагированной фракции можно определять также по массе остатка в колбе после отгонки растворителя и сушки до постоянной массы.

Приложение №6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПОРОШКОВ.

1. Определить рН поверхности порошков.

Навеску порошка около 10 г насыпать в стакан из кварцевого стекла и залить 30мл дистиллированной воды. Стакан поставить на водяную баню, закрыть часовым стеклом и нагревать при кипении воды в бане в течение 1 ч. Воду в стакане охладить, и по стандартному бумажному рН-метру установить кислотность или щелочность водной вытяжки..

2. Определить водопоглощение порошков.

Водопоглощение определить методом Дина - Старка (рис. 10).

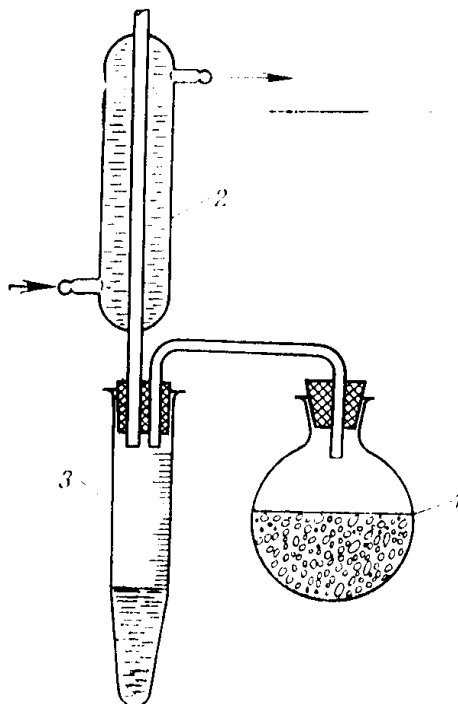


Рис. 10. Прибор для определения водопоглощения методом Дина – Старка.
1 – круглодонная колба на 100 мл, 2 – обратный холодильник, 3 – насадка для конденсата.

Метод заключается в вытеснении воды, адсорбированной поверхностью порошкового наполнителя, тщательно высушенным толуолом, бензолом или ксилолом.

Навеску наполнителя около 10 г залить водой и выдержать в течение 15 мин. Снять избыток воды с порошка фильтровальной бумагой. Порошок поместить в сухую круглодонную колбочку емкостью 100 мл 1, налить 30 мл высушенной жидкости и опустить несколько стеклянных капилляров. Колбу соединить с насадкой для конденсата 3 и к насадке присоединить обратный холодильник 2. Прибор закрепить в штативе. Колбу нагревать на масляной бане так, чтобы конденсат из трубки холодильника попадал в насадку со скоростью 2 - 4 капли в секунду. Колбу нагревать до тех пор, пока уровень воды в насадке перестанет увеличиваться. Если жидкость над водой в насадке еще остается мутной, то колбу следует выдержать при 60-70 °С до полного отделения воды. Содержание воды определить по формуле

$$X = V \cdot 100 / g$$

где V - объем воды в насадке; g - масса наполнителя.

Полученные данные свести в таблицу П.3.

Таблица П.3.

Порошок	pH водной вытяжки	Водопоглощение

Сравнить структуру и свойства в исходном состоянии и скорость отверждения фенолоформальдегидных смол резольного и новолачного типов, а также их термостойкость, сорбцию воды и диэлектрические свойства в отвержденном состоянии.

Приложение №7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

1. Разбавление растворов полимера. Раствор с $\eta_{отн}$, близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы получаемых концентраций были приблизительно одинаковы. Для этого к 5 мл такого раствора последовательно добавляют 0,75; 1,00; 1,25; 2,00 и 5,00 мл растворителя, причем $\eta_{отн}$ наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Время истечения полученных таким образом растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 обозначают t_1, t_2, t_3, t_4 и t_5 .

2. Определение времени истечения. Для измерения времени истечения жидкости на отводную трубку надевают резиновый шланг. Далее, зажав пальцем колено и перевернув вискозиметр, опускают другое колено в сосуд с жидкостью и засасывают ее (с помощью груши, водоструйного насоса или иным способом) до нижней отметки резервуара, следя за тем, чтобы в жидкости не образовывались пузырьки воздуха.

В тот момент, когда уровень жидкости достигнет нижней отметки резервуара, вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена избыток жидкости и надевают на него резиновую трубку.

Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы резервуар был ниже уровня жидкости в термостате. После выдержки в термостате не менее 15 минут при заданной температуре засасывают жидкость в колено до одной трети высоты верхнего резервуара. Сообщают колено с атмосферой и определяют время опускания мениска жидкости от верхней до нижней отметки.

3. Определение средневязкостной молекулярной массы. Относительную вязкость растворов полимера определяют по формуле

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0},$$

где t_0 – время истечения растворителя, t – время истечения раствора.

Затем находят удельную вязкость $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$ и определяют характеристическую вязкость:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{отн}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}.$$

Молекулярную массу полимера определяют по эмпирическому уравнению Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha. K \text{ и } \alpha \text{ представлены в таблице П.4.}$$

Таблица П.4.

Константы K и α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для некоторых систем полимер – растворитель.

Полимер	Растворитель	T, °C	$K \cdot 10^4$	α	$M \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Полиэтилен	Декалин	70	6,8	0,67 5	до 200
		135	4,6	0,73	25,0-640
	Ксилол	105	1,76	0,83	11,2-180
		105	1,65	0,83	125,0- 1376,0
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0-400,0
	Ксилол	85	9,6	0,63	—
	Толуол	85	9,6	0,63	—
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2-540
		25	2,7	0,66	1,0-2000
	Толуол	25	1,7	0,69	3-1700
	Метилэтилкетон	25	3,9	0,57	3-1700
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,143	1,0	30,0-125
		25	0,11	1,0	16,6-138
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70-1600
	Толуол	30	3,105	0,57 8	51,5-473,2
	Хлороформ	30	3,221	0,67 8	51,5-473,2
	Этилацетат	30	3,681	0,62 3	38,1-455

1	2	3	4	5	6
Полиметилметакрилат	Ацетон	20	4,52	0,62	—
		30	14,7	0,52	—
	Бензол	25	0,468	0,77	70-6300
		35	1,282	0,71	—
	Хлороформ	20	0,6	0,79	20-8000
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,715	0,75	50-300
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,156	0,81	300-2600
Полиэтилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,283	0,79	—
Полиакриламид	Вода	25	0,631	0,80	10-5000
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,92	0,75	28-1000
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0-420,0

		25	1,90	0,66	42,8-1390
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0-860
	Хлороформ	20	1,58	0,74	68-680
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,0	0,5	8,5-1700
		25	5,95	0,63	11,6-195,0
Поливинилформаль	Уксусная кислота	—	11,4	0,82	—
		—	12,9	0,66	—
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,4	0,66	89-285
Полиэтиленоксид	Метанол	20	1,61	0,76	до 19,0
	Вода	35	1,66	0,82	0,4-4,0
		30	1,25	0,78	100-1000
	Толуол	35	1,45	0,70	0,4-4,0
Полигексаметиленсебацат	Бензол	20	6,22	0,69	до 50
		20	4,92	0,644	54-195
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,517	0,709	—
Поликапроамид	Крезол	—	0,745	1,0	0,6-0,9
		25	32	0,62	0,5-5,0
Полигексаметиленадипамид	Крезол	20	38,0	0,55	—
		70	31,1	0,56	—
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03	11-130
Бензилцеллюлоза	Хлороформ	—	0,72	0,87	—
Этилцеллюлоза	Бензол	25	2,92	0,81	40-140

Основная литература

1. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю.Д.Семчиков. — 3-е изд.,стер. — М. : Академия, 2006. — 368с.
2. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров : учебник для вузов / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : КолосС, 2007. — 367с.
3. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы:структура,свойства,технологии : учеб.пособие для вузов / Кербер М.Л. [и др.];под общ.ред.А.А.Берлина. — СПб. : Профессия, 2008. — 560с.

Дополнительная литература

1. Берлин А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Осипян, Н.С.Ениколопан.- М. Химия, 1990. – 240 с.
2. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. Дж.Любина; пер. с англ. : А.Б. Геллера [и др.] . М., Машиностроение, 1988, 448 с.
3. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн. 2 / Под ред. Дж.Любина; пер. с англ. : А.Б. Геллера [и др.] . М., Машиностроение, 1988, 584 с