

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 23.01.2023 21:38:36

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

1

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Методические указания к самостоятельной работе и практическим-
занятиям для студентов направления подготовки
18.03.01 «Химическая технология»

Курск 2016

СОДЕРЖАНИЕ

1. Методы определения среднечисловой молекулярной массы	4
1.1 Химические методы	4
1.2 Физические методы	4
2. Методы определения среднемассовой молекулярной массы	11
2.1 Гидродинамические методы	12
2.2 Метод светорассеяния	18
2.3 Полидисперсность	19
3. Задачи для самостоятельной работы	22
4. Примеры решения задач	27
5. Перечень вопросов для подготовки к промежуточной аттестации.....	34
6. Примеры тестовых заданий.....	37
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	43

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЧИСЛОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Среднечисловая молекулярная масса является \overline{M}_n результатом измерений, основанных на подсчете числа молекул N_i , причем вклад каждой молекулы одинаков и не зависит от ее молекулярной массы.

1.1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1.1.1. Метод концевых групп

Линейная макромолекула имеет (в зависимости от химического строения полимера) различные концевые группы: OH, COOH, NH₂ и др. определение числа концевых групп химическими и физико-химическими методами (спектроскопическими, радиометрическими и т. д.) позволяет определить \overline{M}_n в диапазоне от 10^3 до 10^5 .

Если m – число концевых групп в макромолекуле (ее «основность»), а L – ее эквивалентная масса, то

$$\overline{M}_n = L * m \quad (1)$$

Поскольку $L = a/e$, где a – навеска вещества;

e – общее число эквивалентов концевых групп, то

$$\overline{M}_n = \frac{ma}{e} \quad (2)$$

Определение \overline{M}_n по концевым группам осложняется изменением химической природы концевых групп некоторых макромолекул в результате побочных реакций декарбоксилирования, солеобразования, этерификации ит.п.

Применение химических методов ограничивается точностью аналитического определения концевых групп в полимере. Метод концевых групп применим для определения $\overline{M}_n \leq 5 * 10^4$

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Значения \overline{M}_n можно оценивать по коллигативным свойствами растворов, которые определяются только количеством частиц. По навеске g и числу молей вещества n легко вычислить молекулярный вес: $\overline{M}_n = g/n$

Осмотические характеристики растворов обусловлены изменением парциальной свободной энергии («химическим потенциалом»), т.е.

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln a \quad (3)$$

где μ_1 и μ_1° – соответственно химический потенциал и стандартный химический потенциал;

a – активность растворителя в растворе.

В бесконечно разбавленных растворах, где взаимодействием растворенных частиц можно пренебречь, понижение активности растворителя в растворе равно мольной доле растворенного вещества. Следовательно, оценивая понижение активности растворителя можно определить молекулярный вес полимера. Принципиально активность растворителя *а* легко вычисляется по отношению равновесного давления паров растворителя (в изотермических условиях) соответственно над раствором p и растворителем p_0 : $a = p/p_0$. Однако экспериментальное определение p/p_0 затруднительно. Широкое распространение получили другие методы оценки коллигативных свойств:

- 1) повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{э}}$ (эбулиоскопия);
- 2) понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{к}}$ (криоскопия);
- 3) изотермическая дистилляция;
- 4) определение осмотического давления π (осмометрия).

1.2.1. Эбулиоскопия

В бесконечно разбавленных растворах активность растворителя в растворе становится близкой к активности чистого растворителя. В этих условиях изменение температуры, необходимое для повышения давления паров от p до p_0 , определяется уравнением:

$$\lim \left(\frac{\Delta T_{\text{э}}}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{\rho L} * \frac{1}{M_1} \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, *кал/(град·моль)*;

T – температура кипения растворителя, *К*;

ρ – плотность растворителя, *г/мл*;

L – теплота парообразования, *кал/г*;

C – концентрация растворенного вещества, *г/мл*;

M – молекулярная масса вещества.

Так как $C = g_i/b$,

где g_i – масса фракции полимера, *г*;

b – объем растворителя, *мл*;

то

$$\Delta T_9 = K_9 \frac{g_i}{M_i} \quad (5)$$

где

$$K_9 = \frac{RT^2}{\rho bL}$$

Значение K_9 , пересчитанное на 1000 г растворителя, получило название эбуллиоскопической константы, величина которой определяется химической природой выбранного растворителя (табл. 1)

Таблица 1 - Эбуллиоскопические константы растворителей

Растворитель	К		Температура, °С
	эксперимент	расчет	
Ацетон	1,725	1,720	56,3
Бензол	2,610	2,620	80,1
Вода	0,520	0,514	100,0
Диметилсульфоксид	3,000	3,060	189,0
Диметилформамид	3,400	3,260	151,5
Диоксан	3,130	3,230	101,3
Дихлорметан	2,600	2,470	40,1
1,2 – Дихлорэтилен	3,440	3,310	60,0
Диэтиловый эфир	2,160	2,140	35,6
Метиловый спирт	0,785	0,860	64,6
Муравьиная кислота	2,400	2,310	100,7
Нитрометан	2,860	3,170	101,0
Пиридин	2,687	2,888	115,8
Тетралин	5,580	5,780	207,3
Тетрагидрофуран	3,100	3,000	64,5
Тетрахлорэтилен	5,500	6,190	121,9
Толуол	3,840	3,360	110,6
Уксусная кислота	3,070	3,140	118,1
Уксусный ангидрит	3,530	3,620	140,0
Хлорбензол	4,150	4,200	132,0
Хлороформ	3,660	3,750	60,1
Четыреххлористый углерод	5,000	5,250	76,8
Этиловый спирт	1,200	1,100	78,4

Для полидисперсного препарата

$$\Delta T_9 = K_9 \sum_i \frac{g_i}{M_i} \quad (6)$$

Но так как $g_i/g = f_1$ (массовая доля молекул с молекулярной массой M_i), а среднечисловая молекулярная масса может быть определена

$$\overline{M_n} = 1 / \sum_i \frac{K_9 g}{M_n}, \text{ то}$$

$$\Delta T_9 = \frac{K_9 g}{\overline{M_n}} \quad (7)$$

Достоинство эбулиоскопического метода определения молекулярного веса заключается в том, что при этом удается определить число всех молекул высокомолекулярного вещества, включая наиболее низкомолекулярные фракции.

Область применимости эбулиоскопического метода определяется чувствительностью прибора для измерения температуры. При возможности фиксации значений $\Delta T_9 \approx 10^{-5}$ град.

1.2.2. Криоскопия

Понижение температуры замерзания ΔT_k раствора, при котором активность растворителя близка к активности чистого растворителя при температуре его плавления, связано с молекулярной массой следующим соотношением:

$$\lim \left(\frac{\Delta T_k}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{\rho L_k} \cdot \frac{1}{M_i} \quad (8)$$

где L_k — теплота плавления в пересчете на 1 г растворителя.

Для полидисперсных препаратов

$$\Delta T_k = \frac{K_k g}{\overline{M_n}} \quad (9)$$

Значение K_k , пересчитанное на 1000 г растворителя, называется криоскопической константой (табл.2).

Криоскопический метод нашел применение преимущественно в области

$$\overline{M_n} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4.$$

Таблица 2 - Криоскопические константы растворителей

Растворитель	K _к		Температура °С
	эксперимент	расчет	
Ацетон	2,400	2,660	-95,4
Бензол	5,100	5,070	5,50
Вода	1,863	1,859	0,00
Демитилсульфоксид	4,520	4,340	18,40
Диоксан	4,630	4,710	11,70
<i>o</i> -Крезол	5,600	6,060	30,00
<i>n</i> -Крезол	7,000	7,270	37,00
Муравьиная кислота	2,770	2,670	8,40
Нитробензол	6,900	6,830	5,70
Серная кислота	4,800	5,000	-39,50
Трихлоруксусная кислота	12,100	10,730	57,50
Уксусная кислота	3,900	3,570	16,50
Хлороформ	4,900	4,730	-63,20
Циклогексанол	38,200	40,900	23,60
Четыреххлористый углерод	2,980	2,980	23,80÷28,60

1.2.3. Осмометрия

При растворении полимера происходит уменьшение химического потенциала растворителя в растворе μ_1 по сравнению с его величиной в чистом растворителе μ_1^0 . Это обуславливает одностороннее движение частиц растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель. Разбавление раствора прекращается, когда активность молекул растворителя по обе стороны мембраны становится одинаковой. Это может быть достигнуто при бесконечно большом разбавлении раствора. При этом объеме раствора увеличивается, что влечет за собой соответствующее повышение гидростатического давления. Такое равновесное гидростатическое давление эквивалентно осмотическому.

Если π - осмотическое давление, то в соответствии с уравнением Вант-Гоффа

$$\pi V = nRT \quad (10)$$

где n – число молей растворенного вещества;
 V - объем раствора.

Или с учетом активности

$$\pi V_1 = -RT \ln a_1 \quad (11)$$

где a_1 – активность растворителя.

С другой стороны

$$n = \frac{C_i V}{M_t} \quad (12)$$

где C_i – массовая концентрация растворенного вещества.

При сопоставлении уравнений легко видеть, что

$$-\frac{\mu_1 - \mu_1^\circ}{V_1} = \pi \quad (13)$$

т.е. величина осмотического давления однозначно характеризует изменение химического потенциала раствора при изменении его концентрации.

Принципиальная схема осмометра приводится на рисунке 1. Сосуд снабженный двумя одинаковыми капиллярами, разделен мембраной, которая способна пропускать только молекулы растворителя. В отсек *А* наливают растворитель, а в отсек *Б* – испытуемый раствор. Осмометр тщательно термостатируют. В результате осмоса объем жидкости в отсеке *Б* увеличивается до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости в капилляре отсека *Б* не уравнивает величину осмотического давления.

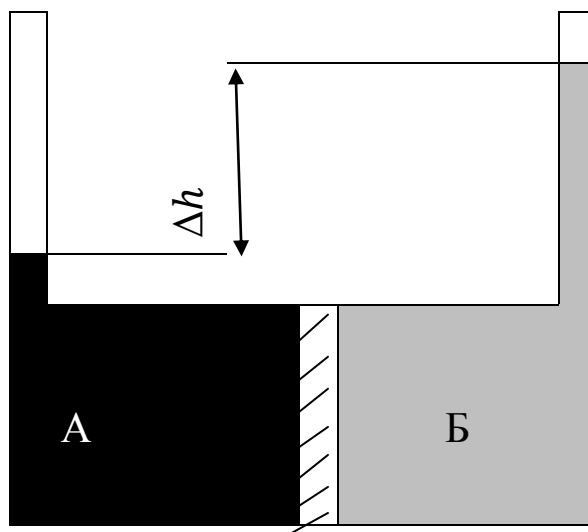


Рисунок 1- Принципиальная схема осмометра

Подставляя значения n из уравнения (12) в уравнение (10), получаем

$$\pi = \frac{RTc_i}{M_i} \quad (14)$$

Или для полидисперсного продукта

$$\pi = RT \sum_i \frac{c_i}{M_i} = RT \frac{C}{\overline{M}_n} \quad (15)$$

Уравнение Вант-Гоффа применимо к идеальным системам, где взаимодействием между растворенными частицам можно пренебречь.

При переходе к реальной системе приходится учитывать возможные контакты между макромолекулами, что математически можно описать некоторым степенным рядом. Для изменения химического потенциала раствора справедлив следующий ряд:

$$-(\mu_1 - \mu_1^\circ) = \frac{RTV_i C}{\overline{M}_n} (1 + BC + DC^2 + \dots) \quad (16)$$

Соответственно для осмотического давления:

$$\pi = RT \frac{C}{\overline{M}_n} (1 + BC + DC^2 + \dots) \quad (17)$$

Такие уравнения называются *вириальными*, а коэффициенты B, D следующие – *вириальными коэффициентами*.

Осмотические свойства разбавленных растворов полимеров в большинстве случаев удовлетворительно описываются вириальным уравнением с двумя первыми членами:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\overline{M}_n} (1 + BC) \quad (18)$$

Уравнение (18) графически изображается прямой с тангенсом угла наклона $\operatorname{tg} \alpha = RTB / \overline{M}_n$, после экстраполяции отсекающей на оси ординат отрезок, равный RT / \overline{M}_n (см. рисунок примера 5).

Величина π/C называется приведенным осмотическим давлением; величина $RT / \overline{M}_n = |\pi/C|_{c \rightarrow 0} = [\pi]$ характеристическим осмотическим давлением (концентрация раствора C выражается в г/мл).

Следовательно, по результатам измерений осмотического давления молекулярный вес полимера может быть вычислен из уравнения:

$$[\pi] = \frac{RT}{\overline{M}_n} \quad (19)$$

где T – абсолютная температура, °K;

$R = 82,06 \text{ мл}\cdot\text{атм}/(\text{град}\cdot\text{моль})$ - универсальная газовая постоянная;

π – осмотическое давление, *атм.*

Для определения молекулярной массы осмометрическим методом применяют два способа: статический, когда измеряется равновесная разность уровней в осмометре и динамический, когда измеряется скорость проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления. В случае полимеров, растворимых в органических растворителях, обычно используют в качестве полупроницаемой мембраны пленку бактериальной целлюлозы, свежесформованный целлофан, а так же поливинилспиртовую пленку.

Величину осмотического давления оценивают по изменению высоты столба жидкости в капилляре (см. рисунок 1). Если ρ - плотность раствора (практически равна плотности растворителя), то π (*ватм*) можно вычислить по формуле:

$$\pi = \frac{\Delta h \rho}{1033,3} \quad (20)$$

Возможность определения молекулярной массы осмотическим методом ограничиваются точностью отсчета Δh и проницаемостью мембраны для частиц исследуемого вещества. Наиболее достоверные значения \overline{M}_n находятся в пределах от $1 \cdot 10^4$ до $7 \cdot 10^5$.

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕМАССОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Среднемассовая молекулярная масса M_w может быть вычислена из данных, полученных при исследовании гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров (вискозиметрия, диффузия, ультрацентрифугирование), а также их оптических свойств (светорассеяние). Молекулярные массы, определенные гидродинамическими методами, зависят от степени полидисперсности высокомолекулярного соединения и от применяемого растворителя.

Отсюда возникает возможность оценки полидисперсности по результатам изучения гидродинамических свойств в различных растворителях. Применение гидродинамических способов определения M_w требует предварительной калибровки по молекулярным

массам. Наоборот, метод светорассеяния является абсолютным в том смысле, что требует только измерения углов и знания основных физических констант.

2.1 ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.1.1 Вискозиметрия

В соответствии с законом Ньютона сила, необходимая для сдвига двух соседних гипотетических слоев жидкости, отнесенная к единице площади (так называемое напряжение сдвига), пропорциональна скорости сдвига (или градиенту скорости сдвига D):

$$\tau = \eta D \quad (21)$$

Коэффициент пропорциональности η называется коэффициентом вязкости (или вязкостью). Жидкости, вязкость η которых в изометрических условиях остается постоянной при любых значениях τ и D , называются ньютоновскими; все остальные – неньютоновскими (аномально вязкими). Практически все растворы полимеров относятся к неньютоновским жидкостям. Вязкость в растворах полимеров изменяется в зависимости от напряжения сдвига τ . По характеру изменения вязкости различают область наибольшей ньютоновской вязкости ($\eta_n = Const$), область структурной вязкости ($\eta \neq Const$) и область наименьшей ньютоновской вязкости ($\eta_\infty = Const$).

Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения t_0 и t равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрация раствора обычно выражают в г/100 мл.

Относительная вязкость ($\eta_{отн}$) – это отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0} \quad (22)$$

Удельная вязкость – это отношение разности вязкостей раствора и растворителя. Т.к. для разбавленных растворов плотность раствора и растворителя равны, то значение вязкостей заменяем соответствующими значениями времени истечения:

$$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн} - 1 \quad (23)$$

Приведенной вязкостью называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \quad (24)$$

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение отношения $\eta_{\text{уд}} / C$ при концентрации раствора, стремящейся к нулю:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right) \quad (25)$$

Обычно ее находят путем графической экстраполяции значений $\eta_{\text{уд}} / C$, полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации (рис. 2)

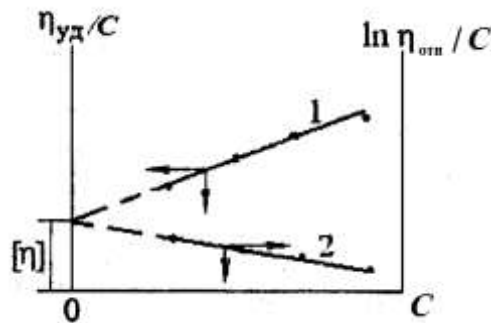


Рисунок 2 - Зависимости приведенной и приведенной логарифмической вязкости от концентрации для определения $[\eta]$

Разбавленные растворы (концентрация полимера не превышает $1/[\eta]$) можно использовать для нахождения средневязкостной молекулярной массы полимера $[M_v]$ вискозиметрическим методом. Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимера.

Метод является косвенным и требует знания констант K и α в уравнении Марка-Хувинка, выражающем зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (26)$$

Значение α от конформации макромолекул, термодинамического качества растворителя и температуры. Оно может меняться от 0,5 для статистического молекулярного клубка до 2,0 для абсолютно жесткой молекулы. Величина K изменяется обычно в пределах от 10^{-2} до 10^{-5} и зависит от выбора системы полимер-растворитель, полидисперсности, разветвленности, тактичности полимера, температуры и других факторов. В этом отношении выбор значений K и α для вычисления M_v условен.

В таблице 3 приведены значения K и α для некоторых полимеров.

Для получения сопоставимых результатов по M_v целесообразно для каждого полимера использовать стандартизированные условия определения $[\eta]$ (температура, растворитель) и постоянные значения K и α

Таблица 3 - Константы K и α в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$

Полимер	Растворитель	Температура, °С	$K \cdot 10^4$	α	
Полиэтилен	Делкалин	70	6,800	0,675	
		135	4,600	0,730	
	<i>n</i> - Ксилол	105	1,760	0,830	
		105	1,650	0,830	
	Тетралин	80	8,800	0,640	
	α - Хлорнафталин	125	4,300	0,670	
Полипропилен	<i>n</i> - Ксилол	85	9,600	0,630	
		85	9,600	0,630	
	Толуол	85	9,600	0,630	
	Декалин	135	1,040	0,800	
	Тетралин	135	0,800	0,800	
α - Хлорнафталин	145	0,490	0,800		
Полистирол	Бензол	20	1,230	0,720	
		25	4,170	0,600	
	Толуол	25	1,180	0,720	
		25	2,700	0,770	
	Циклогексан	25	2,700	0,770	
		35	7,000	0,500	
Метилэтилкетон	25	3,900	0,570		
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,137	1,000	
		25	0,110	1,000	
	Тетрагидпофуран	25	1,630	0,770	
	Диметилформамид	25	2,070	0,790	
	Бензол	30	0,450	0,78	
Полиметилакрилат	Толуол	30	3,105	0,578	
		Хлороформ	30	3,221	0,678
		Этилацетат	30	3,681	0,623
Полиметилметакрилат	Ацетон	20	4,520	0,620	
		30	14,70	0,520	
	Бензол	25	0,468	0,770	
		35	1,282	0,710	
	Хлороформ	20	0,600	0,790	
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,715	0,750	

Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,283	0,810
Полиэтилметакилат	Метилэтилкетон	23	0,156	0,790
Полиакриламид	Вода	25	0,631	0,800
Полиакрилонирид	Диметилформаид	25	3,920	0,750
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,990	0,750
		20	1,740	0,700
		25	1,900	0,660
	Бензол	30	5,630	0,620
	Хлороформ	20	1,580	0,740
	Этилацетат	25	1,950	0,680
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,000	0,500
	Диметилсульфоксид	30	0,260	0,790
Поливинилформаль	Уксусная кислота	20	11,40	0,820
		30	12,00	0,660
Полиформальдегид	Диметилформаид	150	4,400	0,660
	Метиловый спирт	20	1,610	0,760
	Вода	30	1,250	0,780
		35	1,660	0,820
	Толуол	35	1,450	0,700
	0,45 М р-рK ₂ SO ₄	35	13,00	0,500
0,45 М р-рMgSO ₄	45	10,00	0,500	
Полигексаметиленсе- бационат	Бензол	20	6,220	0,690
Полигексаметилен- дипамид	Крезол	20	38,00	0,550
		70	31,10	0,560
	Муравьиная кислота	20	6,700	0,720
Поликапроамид	Крезол	25	0,745	1,000
		25	32,00	0,620
	Муравьиная кислота	20	7,500	0,700
	Серная кислота, 40%	20	24,00	0,510
	Серная кислота, конц.			
		20	12,00	0,670
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,517	0,709
	Фенол + Дихлорэтан (2:3)			
	Фе- нол+Тетрахлорэтан(1:1)	20	0,920	0,850
		20	0,900	0,870
	о-Хлорфенол	25	6,560	0,730

Целлюлоза	Медно-аммиачный р-р.	25	1,960	0,650
	Кадоксен	25	3,850	0,760
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,190	1,030
Триацетат целлюлозы	Хлороформ	25	2,510	1,020
	Метиленхлорид	25	3,800	0,740
	Метиленхлорид+Этанол(4:1)	25	5,600	0,830
Бензилцеллюлоза	Хлороформ	-	0,720	0,870
Этилцеллюлоза	Бензол	25	2,920	0,810
Полиизобутилен	Бензол	24	10,700	0,500
	Циклогексан	25	4,500	0,720
Полиизопрופן	Бензол	25	5,020	0,670

2.1.2 Диффузионные методы

Эти методы основаны на измерении коэффициента диффузии D для 4-5 р-ров полимера различных концентраций (но не более $1/[\eta]$), после чего экстраполяцией к $C \rightarrow 0$ определяют D_0 . Коэффициент диффузии измеряют, оценивая скорость размывания границы между р-ром полимера и растворителем. Эту скорость чаще всего оценивают по скорости изменения показателей преломления d раствора при диффузии макромолекул из более концентрированного раствора в чистый растворитель. Для большинства органических соединений наблюдается линейная зависимость d от C .

Зависимость D от концентрации может быть описана уравнением

$$D = D_0(1 + K_D C), \quad (27)$$

где K_D – эмпирический коэффициент, зависящий в изотермических условиях от выбора системы полимер – растворитель.

Зависимость коэффициента диффузии D_0 от молекулярной массы может быть описана следующим образом:

$$D_0 = K_D \bar{M}_D^{-b}, \quad (28)$$

где b – величина, обусловленная формой молекулы ($b \geq 0,5$).

Значения K_D и b приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения K_D и b

Полимер - растворитель	$K_D \cdot 10^4$	$-b$
Полистирол – четыреххлористый углерод	1,20	0,55
Полистирол - дихлорэтан	1,12	0,56
Полистирол - толуол	1,66	0,51
Полиметилакрилат - хлороформ	4,50	0,60
Полибутилметакрилат - хлороформ	3,90	0,59
Полифенилметакрилат - бутилацетат	2,52	0,56
Поли - β винилнафталин - бензол	3,50	0,57
Полиакрилонитрил - диметилформамид	2,19	0,58

2.1.3. Ультрацентрифугирование

Сущность этого метода заключается в многократном увеличении ускорения частиц путем создания интенсивного центробежного поля. Осуществляют это исследование на ультрацентрифуге: в зависимости от конструкции и цели эксперимента ротору ультрацентрифуги может быть сообщено от 300 до 150 тыс. об/мин, что соответствует увеличению ускорения частиц на три – четыре порядка.

В процессе ультрацентрифугирования при оседании частиц полимера появится граница растворитель – раствор, которая будет постепенно перемещаться ко дну. Таким образом, под влиянием центробежного поля будет происходить изменение концентрации раствора. С помощью оптического контрольно – отчетного устройства фиксируется изменение показателя преломления во времени.

Скорость движения частицы отнесенная к ускорению центробежного поля, называется константой седиментации S . Величина ее зависит от молекулярного веса, концентрации полимера и типа растворителя. Значение S , экстраполированное к бесконечному разбавлению, S_0 называется константой седиментации при бесконечном разбавлении.

Молекулярная масса по данным седиментации может быть рассчитана по формуле:

$$\bar{M}_s = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{(1 - \bar{V} \rho_0)}, \quad (29)$$

где \bar{V} – парциальный объем полимера; ρ_0 - плотность растворителя.

Из этой зависимости видно, что для данной системы полимер – растворитель необходимо независимое определение коэффициента диффузии D_0 .

Константа седиментации связана с молекулярной массой соотношением:

$$S_0 = K_s \bar{M} s^{-b} \quad (30)$$

В таблице 5 приведены значения K_s и b для некоторых полимеров.

Таблица 5 - Значения K_s и b для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K_s \cdot 10^2$	b
Полистирол	Циклогексан	35	1,69	0,520
	Метилэтилкетон	20	5,89а	0,560
Полиметилметокрилат	Этилацетат	20	3,05	0,520
	Бензол	20	6,76	0,530
Полиметилфенилен	Толуол	20	1,10	0,480
Полиакрилонитрит	Диметилформамид	25	2,50	0,620
Поливиниловый спирт	Вода	20	13,8	0,600
Поливинилацетат	Метилэтилкетон	25	10,50	0,625
Поликарбонат	Тетрагидрофуран	20	13,30	0,640
Целлюлоза	Кадоксен	20	2,46	0,600
Этилцеллюлоза	Этилацетат	20	4,60	0,630
Нитрат целлюлозы	Ацетон	20	13,20	0,630
Полиизопропен	Октан	20	6,10	0,620

Для многих карбоцепных полимеров выполняется приближенное уравнение:

$$K_s = 1,6[\eta] \quad (31)$$

2.2. МЕТОД СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Принцип этого метода определения молекулярной массы состоит в измерении углового распределения рассеянного раствором монохроматического света. Рассеяние света растворами полимеров обусловлено флуктуациями плотности вследствие теплового движения частиц. Флуктуации плотности раствора приводит к оптической неоднородности среды. Степень рассеяния монохроматического света раствором (мутность) связана с осмотическим давлением

ем реального раствора уравнением Дебая. На практике при определении мутности вычисляют величину числа Рэлея.

Для изучения светорассеяния растворов полимеров применяют нефелометры различного типа. Существуют два основных метода интерпретации результатов измерений для растворов больших частиц: метод асимметрии и метод двойной экстраполяции.

2.3. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

Физико-механические свойства полимерных материалов зависят не только от величины средней молекулярной массы, но и от вида распределения по молекулярным массам. При одной и той же величине средней молекулярной массы эксплуатационные свойства полимера тем лучше, чем уже распределение по молекулярным массам, т.е. чем больше доля полимерных цепей, приближающихся по длине к среднему значению.

Определяя массы фракций и их средние молекулярные массы, строят интегральную кривую распределения по молекулярным массам, т.е. кривую зависимости суммарной массы от всех фракций от молекулярной массы. Обычно строят интегральные кривые одним из двух методов: по экспериментальным точкам и по способу «средних точек».

Интегральная кривая молекулярно-массового распределения (ММР) не дает наглядного представления о распределении полимерных молекул по длине. Поэтому чаще пользуются дифференциальной кривой ММР. Ее строят следующим образом (см. рисунок 3). Из выбранных для дифференцирования точек на интегральной кривой опускают перпендикуляры на ось абсцисс и через каждую точку проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой предыдущей точки. Отношение величины отрезка ординаты к величине отрезка абсциссы, образующих стороны каждого из полученных треугольников, умноженное на масштаб, дает значение, которое используется для построения дифференциальной кривой ММР.

При наличии экстремумов на дифференциальной кривой ММР система приближается к первому крайнему случаю – к максимальной однородности. Выпрямление кривой относительно оси абсцисс означает увеличение степени полидисперсности.

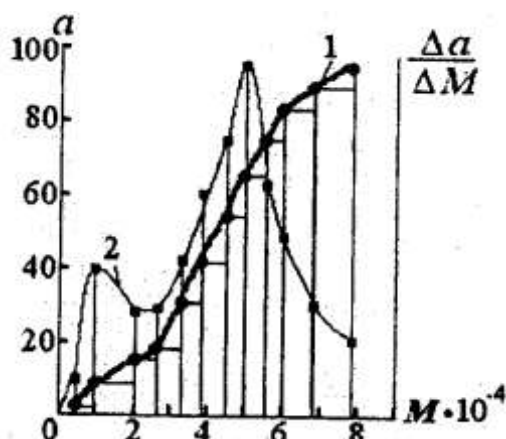


Рисунок 3 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-массового распределения

Площадь под дифференциальной кривой ММР, с учетом масштабного коэффициента, - есть средняя молекулярная масса полимера.

Полидисперсность полимера характеризуют степенью неоднородности (по Шульцу) U :

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \quad (32)$$

Для монодисперсного препарата $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ и $U=0$

Также сравнивают полимеры по «приведенной степени однородности» S :

$$S = \frac{\Pi}{\overline{M}_w} \quad (33)$$

где Π – степень однородности, определяется по формуле Геллера – Мескина:

$$\Pi = n \frac{\sum_0^n R^2}{(\sum_0^n R)^2} \quad (34)$$

где n число ступеней дифференцирования; R – высота перпендикуляра от оси абсцисс до точки пересечения с дифференциальной кривой в каждой ступени графического дифференцирования.

Чем ниже приведенная степень однородности, тем равномернее полимер по своему молекулярному составу. С увеличением гибкости полимерных цепей влияние молекулярной однородности полимера возрастает. Увеличение полидисперсности сравнительно гибкоцепных приводит к резкому ухудшению прочных и в особен-

ности усталостных характеристик волокон. С повышением жесткости макромолекул волокнообразующих полимеров влияние формы высокомолекулярной части ММР на механические свойства волокон снижается.

По формулам (35) и (36) можно рассчитать среднечисловую и среднемассовую молекулярную массу

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (35)$$

где n_i – число молекул с молекулярной массой M_i

$$\overline{M}_w = \frac{M_1 n_1 M_1}{\sum n_i M_i} + \frac{M_2 n_2 M_2}{\sum n_i M_i} + \frac{M_3 n_3 M_3}{\sum n_i M_i} + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (36)$$

3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Задача №1

Написать реакцию синтеза полимера. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации по конечным группам.

№ вар-та	Мономеры	Концевые группы	Концентрация концевых групп, г-экв/г полимера
1	Гептандиол-1,7 + пробковая кислота	- COOH -OH	$6,34 \cdot 10^{-5}$ $3,17 \cdot 10^{-5}$
2	Гександиол-1,6 + себаценовая кислота	-COOH -OH	$4,13 \cdot 10^{-5}$ $2,08 \cdot 10^{-4}$
3	n-Фенилендиамин + себаценовая кислота	- COOH -NH ₂	$1,51 \cdot 10^{-4}$ $0,87 \cdot 10^{-5}$
4	Фталевый ангидрид + мочевины	- COOH -NH ₂	$3,72 \cdot 10^{-5}$ $4,33 \cdot 10^{-5}$
5	Этиленкарбонат + терефталевая кислота	- COOH -OH	$2,64 \cdot 10^{-5}$ $3,75 \cdot 10^{-6}$
6	Оксид этилена + азелаиновая кислота	- COOH -OH	$1,42 \cdot 10^{-6}$ $6,94 \cdot 10^{-6}$
7	Оксид этилена + этиленимин	- OH -NH ₂	$2,23 \cdot 10^{-5}$ $1,75 \cdot 10^{-4}$

Задача №2

Рассчитать молекулярную массу полимера и степень полимеризации из эбуллиоскопических данных его раствора в растворителе.

№ вар-та	Полимер	Растворитель	ΔT , 10^4 , град.	c , г/100 мл	K_s
1	ПВС	Вода	1,0	0,2	0,514
2	Перхлорвинил	Хлороформ	1,4	0,5	3,800
3	Полиэтилен	Тетрадин	2,5	0,1	5,780
4	Полиакролеин	Пиридин	4,0	0,8	2,888
5	Полиэтилентерефталат	Фенол	2,4	0,2	3,600
6	Поликапроамид	Муравьиная кислота	4,8	0,5	2,400
7	Хлорированный ПВХ	Метиленхлорид	2,0	0,2	2,600
8	ПВХ	Дихлорэтан	3,0	0,5	3,440
9	Полирганотитансилоксан	Бензол	3,4	0,005	2,600

Задача №3

Рассчитать молекулярную массу полимера и степень полимеризации из криоскопических данных его раствора в растворителе.

№ вар-та	Полимер	Растворитель	$\Delta T, 10^4,$ град.	$c,$ г/100 мл	K_k
1	ПАН	Этиленкарбонат	1,2	5,0	3,50
2	ПВА	Ацетон	7,8	9,0	2,40
3	Полиэтилентерефталат	о-Крезол	4,7	1,0	6,06
4	Поликапроамид	H ₂ SO ₄ (к)	1,2	3,0	5,00
5	Полипропилен	Толуол	3,6	8,0	5,90
6	Поливинилформиат	CH ₃ COOH	2,4	7,5	3,57
7	Этилцеллюлоза	Диоксан	2,3	1,0	4,70
8	Нитрат целлюлозы	Нитробензол	1,2	2,5	6,90
9	Полиэтилен	n-Ксилол	2,4	1,0	4,20

Задача №4

Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полимера по результатам измерения осмотического давления для его растворов в растворителе.

№ вар-та	Полимер	Растворитель	Наименование показателя	Измерения			
				1	2	3	4
1	Полиоксипропилен	Вода	$c, \text{ г/100 мл}$ $h, \text{ мл}$	0,1 2,7	0,2 6,0	0,3 10,0	0,4 14,0
2	ПВС	Вода	$c, \text{ г/100 мл}$ $\Pi, 10^5 \text{ атм}$	0,01 0,5	0,02 1,0	0,05 2,3	0,10 5,2
3	Диацетат целлюлозы	Диметилсульфоксид	$c, \text{ г/100 мл}$ $\Pi/c, 10^3$	0,01 0,23	0,02 0,38	0,05 0,58	0,10 0,71
4	ПАН	ДМФА	$c, \text{ г/100 мл}$ $\Pi, 10^4 \text{ атм}$	0,1 0,3	0,2 0,7	0,5 1,5	1,0 3,1
5	Хлорированный ПВХ	Ацетон	$c, \text{ г/100 мл}$ $h, \text{ мл}$	0,1 8,0	0,2 20,0	0,3 36,0	0,4 60,0
6	Полипропилен	Тетралин	$c, \text{ г/100 мл}$ $h, \text{ мл}$	0,1 5,4	0,2 12,0	0,3 20,0	0,4 28,0
8	Амилоза	Вода	$c, \text{ г/100 мл}$ $\Pi, \text{ атм}$	0,05 1,1	0,10 2,2	0,15 3,3	0,3 4,9
9	Нитрат целлюлозы	Метилацетат	$c, \text{ г/100 мл}$ $h, \text{ мл}$	0,05 2,4	0,10 4,6	0,25 14,0	0,50 27,0
10	Полиакролеин	ДМФА	$c, \text{ г/100 мл}$ $\Pi/c, 10^2$	0,1 1,0	0,2 1,15	0,3 1,27	0,4 1,33

11	Полиэтилен	Тетрамин	с, г/100 мл П, 10 ⁴ атм	0,01 0,3	0,02 0,7	0,05 1,5	0,10 3,1
12	ПВА	Ацетон	с, г/100 мл h, мл	0,1 4,0	0,2 8,1	0,3 12,3	0,4 15,7

Задача №5

Рассчитать средневязкостную молекулярную массу и степень полимеризации полимера по известным значениям вязкости для его раствора в растворителе.

№ вар-та	Полимер	Растворитель	Значения показателя				$k \times 10^{-4}$	α
			$(с, г/100мл) / (\ln \eta_{отн} / c)$					
1	Полипропилен	Декалин	0,1 2,1	0,2 1,5	0,25 1,2	0,3 0,97	1,07	0,800
2	Нитрат целлюлозы	Ацетон	0,1 2,0	0,2 1,4	0,25 1,1	0,3 0,89	2,24	0,810
3	Нитрат целлюлозы	Ацетон	0,1 0,2	0,2 0,43	0,3 0,64	0,4 0,81	2,53	0,795
4	ПВХ	Циклогексан	0,15 0,22	0,2 0,35	0,25 0,42	0,30 0,48	1,16	0,850
5	ПВС	Вода	0,15 0,23	0,2 0,32	0,30 0,48	- -	1,23	0,930

Задача №6

Рассчитать молекулярную массу полимера из диффузионных данных, если известен коэффициент диффузии D (см²/с) этого полимера в соответствующем растворителе при 20 °С.

№ вар-та	Полимер	Растворитель	D , (см ² /с)
1	Полистирол	Четыреххлористый углерод	$1,4 \cdot 10^{-7}$
2	Полистирол	Дихлорэтан	$1,3 \cdot 10^{-7}$
3	Полистирол	Толуол	$1,5 \cdot 10^{-7}$
4	Полиметиметакрилат	Хлороформ	$1,6 \cdot 10^{-7}$
5	Полибутилметакрилат	Хлороформ	$1,8 \cdot 10^{-7}$
6	Полифенилметакрилат	Бутилацетат	$1,9 \cdot 10^{-7}$
7	Поли- β -винилнафталин	Бензол	$1,5 \cdot 10^{-7}$
8	Полиакрилонитрил	Диметилформамид	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Задача №7

Рассчитать молекулярную массу полимера из данных ультрацентрифугирования его растворов в соответствующем растворителе при указанной температуре.

№ вар-та	Полимер	Растворитель	t, °C	S_0 , см·с ⁻¹ ·дин ⁻¹
1	Полистирол	Циклогексан	35	$5,0 \cdot 10^{-13}$
2	Полистирол	Метилэтилкетон	20	$5,2 \cdot 10^{-13}$
3	Полиметиметакрилат	Этилацетат	20	$5,4 \cdot 10^{-13}$
4	Полиметиметакрилат	Бензол	20	$5,6 \cdot 10^{-13}$
5	Полиметилфенилен	Толуол	20	$5,8 \cdot 10^{-13}$
6	Полиакрионит	Диметилформаид	25	$6,0 \cdot 10^{-13}$
7	Поливиниловый спирт	Вода	20	$6,2 \cdot 10^{-13}$
8	Поливинилацетат	Метилэтилкетон	25	$6,4 \cdot 10^{-13}$
9	Поликарбонат	Тетрагидрофуран	20	$6,6 \cdot 10^{-13}$
10	Целлюлоза	Кодексен	20	$6,8 \cdot 10^{-13}$
11	Этилцеллюлоза	Этилацетат	20	$7,0 \cdot 10^{-13}$
12	Нитрат целлюлозы	Ацетон	20	$7,2 \cdot 10^{-13}$
13	Полиизопрופן	Октан	20	$7,4 \cdot 10^{-13}$

Задача №8

Рассчитать содержание элемента (групп) в полимере.

№ вар-та	Полимер	Элемент (группа)	Примечание
1	Поликапроамид	O	100% выход
2	ПВС	O	100% выход
3	Полиакролеин	O	100% выход
4	Поливинилпирролидон	O	100% выход
5	Политетрафторэтилен	F	100% выход
6	Полиакриламид	N	100% выход
7	Полиакрилонитрил	N	100% выход
8	Поливинилметиламин	N	100% выход
9	ПВА	CH ₃ COOH	100% выход
10	Полиакриламид	NH ₂	100% выход
11	Сополимер акрилонитрила и винилацетата	CH ₃ COH N	72 вес% акрилонитрила
12	Сополимер метилакрилата и винилиденхлорида	Cl N	35% винилиденхлорида

13	Сополимер акрилонитрила и винилацетата	CH_3COOH	95 вес% акрилонитрила
14	Сополимер винилхлорида и винилацетата	Cl	50% винилхлорида

Задача №9

Определить степень полимеризации и молекулярную массу полимера, если известна степень завершенности реакции P.

№ вар-та	Мономеры	P, %
1	Винилметиламин	92
2	Метакриловая кислота + метилметакрилат	91
3	Стирол + метилметакрилат	98
4	Пилимелиновая кислота + бутандиол – 1,4	99
5	Акрилонитрил	93
6	Акрилонитрил + винилацетат	97
7	Метилакрилат + винилиденхлорид	94
8	Винилхлорид + винилацетат	95
9	Акриламид	96

Задача №10

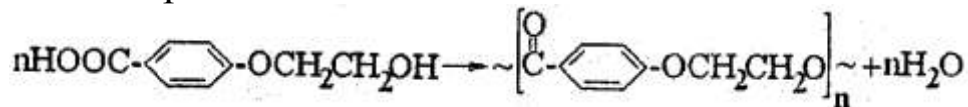
Рассчитать соотношение мономеров в сополимере, если известно содержание мономеров в исходной смеси.

№ вар-та	Мономер	Содержание в исходной смеси, вес %
1	Акрилонитрил	42
	Метилметакрилат	58
2	Акрилонитрил	68
	Бутадиен	32
3	Метилметакрилат	45
	м-бромстирол	55
4	Стирол	85
	Винилпиридин	15
5	Винилацетат	36
	Винилбромид	64
6	Акрилонитрил	66
	Метакролеин	34
7	Винилиденхлорид	74
	Винилацетат	26
8	Акрилонитрил	60
	Метилвинилкетон	40
9	Стирол	83
	Винилпиридин	17

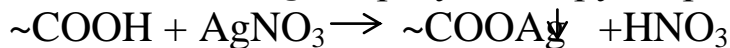
4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Написать реакцию поликонденсации n – оксиэтоксисбензойной кислоты и рассчитать молекулярный вес полимера, если при определении концевых карбоксильных групп на титрование 3,0000 г полимера израсходовано 2,6 мл 0,01 н. раствора AgNO_3 .

Решение. Синтез полимера на основе n – оксиэтоксисбензойной кислоты протекает по схеме:



Концевые группы в этом полимере OH и COOH . При взаимодействии COOH и Ag^+ образуются труднорастворимые соли:



Рассчитываем число эквивалентов карбоксильных групп e_{COOH} (в z – экв):

$$e_{\text{COOH}} = \frac{2,6 \cdot 0,01}{1000} = 2,6 \cdot 10^{-5}$$

Так как число концевых COOH – групп равно числу OH – групп, то общее число эквивалентов e (в z – экв) составит:

$$e = 2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5}$$

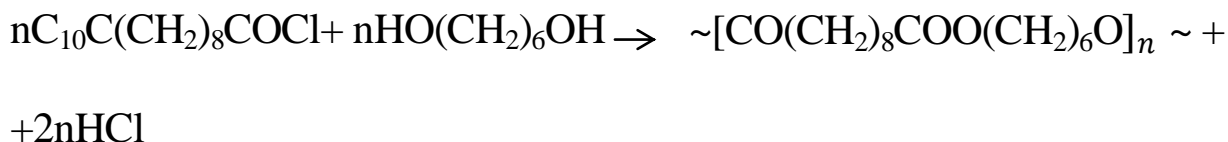
Отсюда

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 3,0000}{2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^5$$

Аналогично находят \overline{M}_n при непрямом определении числа концевых групп.

Пример 2. Написать реакцию поликонденсации полного хлорангидрида себациновой кислоты и 1,6 – гександиола и рассчитать молекулярный вес образующего полимера, если химическим анализом установлено, что после гидролиза хлорангидридной группы 1 г полимера содержит $1,3 \cdot 10^{-5} z$ – экв COOH – групп. При определении OH – группы в навеске 1,5000 г полимера после этерификации бромуксусной кислотой было обнаружено $4,8 \cdot 10^{-4} z$ – экв брома.

Решение. Взаимодействие реагирующих веществ описывается схемой:



В результате реакции поликонденсации образуется полимер, на одном конце которого находится гидроксильная группа, а на другом – карбоксильная, получающаяся при гидролизе хлорангидридной группы.

Удобно определить содержание концевых OH – групп при этерификации полимера бромуксусной кислотой:



Таким образом, на одном конце полимерной цепи оказывается легко определяемым обычными методами бром.

Рассчитаем количество OH – групп e_{OH} (z – экв/ z), приняв во внимание, что 1 z – экв гидроксильных групп соответствует 1 z – экв брома:

$$e_{\text{OH}} = \frac{4.8 \cdot 10^{-4}}{1.5} = 3.2 \cdot 10^{-4}$$

Следовательно

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 1}{3.2 \cdot 10^{-4} + 1.3 \cdot 10^{-5}} = 0.6 \cdot 10^4$$

Пример 3. При полимеризации стирола в среде четыреххлористого углерода в присутствии перекиси бензоила образуются сравнительно низкомолекулярные продукты. После осаждения их из реакционной среды и очистки было проведено определение \overline{M}_n эбулиоскопическим методом в бензоле.

Рассчитать кажущуюся молекулярную массу и степень полимеризации полистирола, если температура кипения бензольного раствора с концентрацией полимера на 1000 г растворителя выше температуры кипения чистого растворителя на 0,0003 град.

Решение: Так как бензола $K_s = 2,610$ (см. табл.1) рассчитана исходя из того, что в формуле (5) $b\rho = 1000$ г, а величина g численно равна концентрации, выраженной в г/1000 г растворителя, то

$$\overline{M}_n = \frac{K_s g}{\Delta T_s} = \frac{2,61 \cdot 0,4}{0,0003} = 3470$$

Поскольку молекулярная масса элементарного звена полистирола $\sim[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n \sim$ равна 104, то степень полимеризации:

$$n = \frac{3470}{104} = 33$$

Пример 4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поликапроамида из криоскопических данных, если ΔT_k для его раствора в муравьиной кислоте составляет 0,0012 град при концентрации 0,3 г /100мл раствора; $K_k=2,77$.

Решение: Химическая формула поликапроамида записывается следующим образом: $\sim [NH(CH_2)_5CO]_n \sim$.

Молекулярная масса звена составляет 113.

Так как K_k рассчитана на 1000 г растворителя, то при плотности муравьиной кислоты 1,22 г/см³ 0,3г полимера содержится в 122г раствора или в 121,7 % растворителя. Отсюда содержание полимера г (в г/1000 г растворителя) составит:

$$g = \frac{0,3 \cdot 1000}{121,7} = 2,46$$

Рассчитаем молекулярную массу \overline{M}_n и степень полимеризации

$$\overline{M}_n = \frac{K_k g}{\Delta T_k} = \frac{2,77 \cdot 2,46}{0,0012} = 6522$$

$$n = \frac{6522}{113} = 57$$

Пример 5. Рассчитать среднечисловую молекулярную массу и степень полимеризации поли- α -метилстирола, если при измерении осмотического давления при температуре 25 °С для его растворов в толуоле получены следующие данные

$C \cdot 10^3, \text{ г/мл}$	0,3	0,5	0,78	0,98
$\Delta h, \text{ мм}$	0,96	1,65	2,83	3,75

$$\rho = 0,8623 \text{ г/см}$$

Решение. Вычислим осмотическое давление π по формуле (20) и отношение π/C , принимая во внимание, что C выражено в г/мл.

$\pi \cdot 10^8, \text{ атм}$	0,8	1,38	2,36	3,12
π/C	2,7	2,8	3,04	3,24

Изображаем графически зависимость π/C от C (рисунок 4) и находим $[\pi]=2,47$.

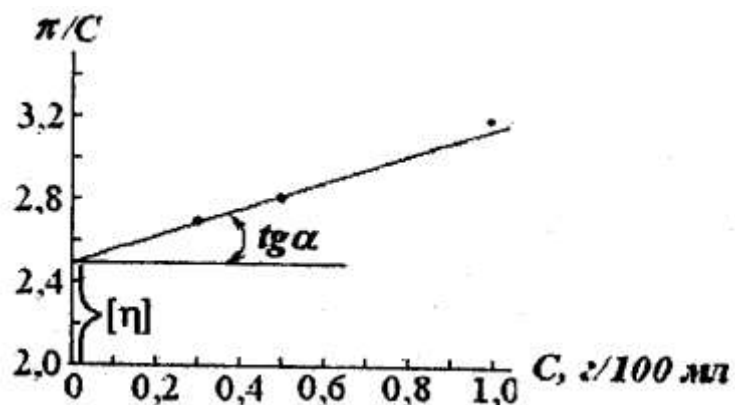


Рисунок 4 - Зависимость $\pi/C=f(C)$ растворов поли- α -метилстирола в толуоле

Согласно формуле (19):

$$M_n = \frac{82,06 \cdot (273 + 25)}{2,47} \approx 10^4$$

Для поли- α -метилстирола молекулярная масса звена равна 118. Тогда степень полимеризации

$$n = \frac{10000}{118} \approx 85$$

Пример 6. Рассчитать K и α из вискозиметрических данных для растворов поливинилпиридина в воде, если для его фракций получены следующие значения характеристической вязкости и молекулярного веса (седиментационным способом):

	I	II	III	IV	V
$[\eta] \dots$	0,148	0,251	0,348	0,619	0,879
$M \dots$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^4$	$16,4 \cdot 10^4$

Решение. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для поливинилпиридина графически выражается прямой, представленной на рисунке 5. Из наклона прямой находим:

$$\alpha = \text{tg} \varphi = 0,18 / 0,27 = 0,67$$

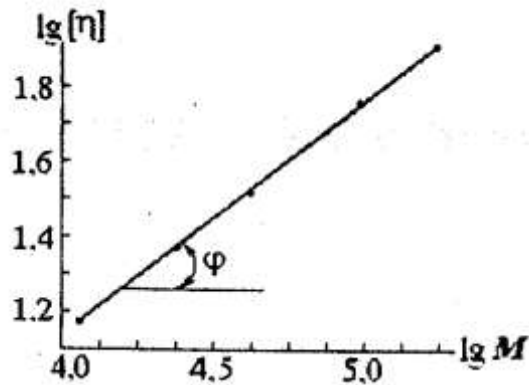


Рисунок 5 – Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для растворов поливинилпиридина в воде

Постоянную K можно рассчитать из уравнения Марка-Хувинка, подставляя значения $[\eta]$ и M , например:

$$K = \frac{[\eta]}{M^\alpha} = \frac{0,348}{42000^{0,67}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$$

Проводя ряд таких расчетов, определяют среднее значение K .

Пример 7. Для установления значений K и α для растворов поливинилацетата в ацетоне были выделены узкие фракции, определены их молекулярные массы (осмометрически) и характеристические вязкости. Оказалось, что для фракции с $M_n = 22500$ $[\eta] = 0,194$, а для фракции с $M_n = 40000$ $[\eta] = 0,289$. Вычислить K и α .

Решение. Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} 0,194 = K \cdot 22500^\alpha \\ 0,289 = K \cdot 40000^\alpha \end{cases}$$

Решая систему уравнений, находим K и α :

$$\frac{0,289}{0,194} = \left(\frac{40000}{22500} \right)^\alpha ; \alpha = 0,686$$

$$K = \frac{0,194}{22500^{0,686}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$$

Пример 8. Рассчитать средневязкостную молекулярную массу и степень полимеризации поливинилового спирта (раствор в воде) при 25 °С, если $K = 5,95 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,63$ и известны значения приведенной логарифмической вязкости:

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

Решение. Графическая зависимость $\ln \eta_{\text{отн}}/C$ от C для водных растворов поливинилового спирта приведена на рисунке 6.

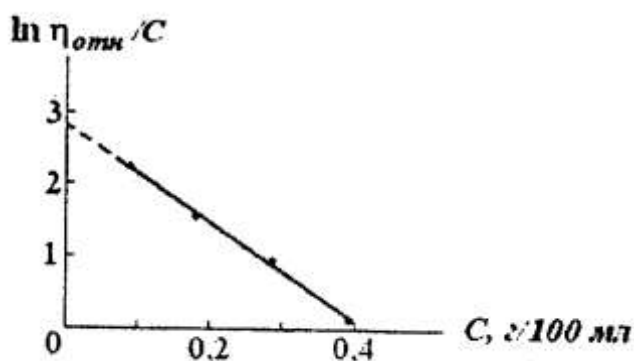


Рисунок 6 – Зависимость $\ln \eta_{\text{отн}}/C = f(C)$ для растворов поливинилового спирта в воде при 25°C

Из графика находим, что $[\eta]=2,8$. Согласно уравнению Марка-Хувинка:

$$M_v^a = \frac{[\eta]}{K}; M_v^a = \frac{2,8}{5,95 \cdot 10^{-4}}; \bar{M}_v = 6,7 \cdot 10^5$$

Принимая во внимание, что для поливинилового спирта молекулярная масса звена $M_{\text{зв}}=44$, вычисляем степень полимеризации n :

$$n = \frac{\bar{M}_v}{M_{\text{зв}}} = \frac{6,7 \cdot 10^5}{44} = 1,22 \cdot 10^4$$

Пример 9. Рассчитать молекулярный вес полистирола из диффузионных данных, если найденный коэффициент диффузии полистирола в дихлорэтано оказался равным $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Решение. Согласно формуле (28):

$$\lg \bar{M}_D = \frac{\lg D_0 - \lg K_D}{-b} = \frac{3,0300}{0,56} = 5,3035$$

Следовательно:

$$\bar{M}_D = 2,01 \cdot 10^5$$

Пример 10. Рассчитать молекулярную массу полиизопропена из данных ультрацентрифугирования его растворов в октане при 20°C : $S_0 = 5,24 \cdot 10^{-13} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{дин}^{-1}$; $K_s = 6,1 \cdot 10^{-2}$; $b = 0,620$

Решение. В соответствии с формулой (31):

$$5,24 \cdot 10^{-13} = 6,1 \cdot 10^{-2} \bar{M}_S^{0,380}$$

$$\bar{M}_s^{0.380} = \frac{5.24 \cdot 10^{-13}}{6.1 \cdot 10^{-2}}; \bar{M}_s = 1.32 \cdot 10^5$$

Пример 11. Рассчитать полидисперсность по Шульцу для перхлорвинила, если при фракционировании его из 1% растворов в ацетоне осаждением метиловым спиртом получены следующие фракции:

$a_i, \%$	10	12	8	11	18	7	12	9	10	3
$M_i \cdot 10^{-4}$..	7.5	6.2	5.4	5.0	4.6	3.9	3.3	2.5	1.2	0.6

Решение. Рассчитываем по формулам (35) и (36) среднечисловую и среднемассовую молекулярную массу:

$$\bar{M}_n = 3 \cdot 10^4;$$

$$\bar{M}_w = 4.334 \cdot 10^4$$

Вычисляем полидисперсность по формуле (32)

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 = 0.44$$

5. ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

1. История развития физики и химии полимеров. Значение работ русских, советских и зарубежных ученых.
2. Отрасли промышленности, основанные на переработке полимеров. Значение физики и химии полимеров в технологии. Применение в отделке текстильных материалов.
3. Классификация полимеров по природе мономеров, составляющих главную цепь, по регулярности.
4. Классификация полимеров по природе атомов главной цепи, по геометрии макромолекулы.
5. Классификация полимеров по методу синтеза полимеров, по отношению к нагреванию, по полярности.
6. Классификация полимеров по происхождению и химическому строению.
7. Методы получения полимеров. Классификация и краткая характеристика.
8. Свободнорадикальная полимеризация. Требования к мономерам. Стадии свободнорадикальной полимеризации. Способы инициирования. Стадия роста цепи.
9. Кинетические закономерности реакции свободнорадикальной полимеризации. Влияние различных факторов на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.
10. Стадия обрыва цепи при свободнорадикальной полимеризации. Реакция передачи цепи.
11. Ионная полимеризация. Общие закономерности.
12. Катионная полимеризация. Кинетические закономерности.
13. Анионная полимеризация. Кинетический анализ.
14. Ионно-координационная полимеризация. Общие положения. Характеристика катализаторов.
15. Механизм полимеризации этиленовых производных на катализаторах Циглера-Натта.
16. Механизм полимеризации диеновых производных на катализаторах Циглера-Натта.
17. Механизм полимеризации на π -аллильных комплексах галогенидов переходных металлов.
18. Полимеризация с раскрытием циклов.

19. Способы проведения полимеризации.
20. Сополимеризация, кинетические закономерности.
21. Ступенчатые процессы синтеза полимеров, общие закономерности.
22. Поликонденсация, кинетические закономерности.
23. Ступенчатая полимеризация. Кинетические закономерности.
24. Отличия цепных и ступенчатых процессов синтеза полимеров.
25. Структура полимеров, определяющие ее факторы.
26. Фазовые и физические состояния полимеров.
27. Особенности упорядоченного состояния аморфных полимеров.
28. Надмолекулярная структура аморфного полимера.
29. Кристаллические полимеры и особенности их механических свойств.
30. Кристаллические структуры полимеров.
31. Степень кристалличности полимеров. Практическое использование.
32. Релаксационные свойства полимеров. Типы кривых напряжение-деформация для различных полимеров. Критерий Деборы. Влияние различных факторов на время релаксации.
33. Способы изучения релаксационных явлений по релаксации напряжения, по кривой ползучести, по кривой напряжение-деформация, по многократным циклическим деформациям.
34. Термомеханические кривые аморфного и кристаллического полимеров.
35. Стеклование и стеклообразное состояние. Температура стеклования и хрупкости полимера.
36. Высокоэластическая деформация. Термодинамические параметры при деформации. Статистическая термодинамика гибких макромолекул.
37. Прочность полимеров.
38. Закономерности течения растворов или расплавов полимеров.
39. Набухание и растворение полимеров.
40. Характеристика и закономерности разбавленных и концентрированных растворов полимеров.
41. Степень набухания и вязкость растворов полимеров.

42. Химические реакции полимеров. Общая характеристика и классификация.
43. Влияние специфики полимерного состояния вещества в химических реакциях.
44. Полимераналогичные превращения полимеров.
45. Внутримолекулярные превращения полимеров.
46. Межмакромолекулярные реакции полимеров. Общие закономерности. Классификация.
47. Сшивание по функциональным группам, пероксидами и излучениями высоких энергий.
48. Сшивание серой и ускорителями. Образование сетчатых структур из мономеров и олигомеров.
49. Реакции деструкции полимеров. Классификация и краткая характеристика.
50. Реакции деструкции под воздействием тепла.
51. Реакции деструкции при действии света и ионизирующих излучений.
52. Реакции полимеров с кислородом. Кинетические закономерности.
53. Ускорители и ингибиторы окисления полимеров.
54. Реакции деструкции под действием химических агентов.
55. Механохимическая деструкция полимеров.

6. ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

Вариант 1

1. Мономером для получения поливинилхлорида является

- 1 хлорэтан
- 2 хлорпропан
- 3 хлорэтен
- 4 1,2-дихлорэтан

2. Пенька представляет собой волокно

- 1 природное, минеральное
- 2 природное, растительное
- 3 искусственное, химическое
- 4 синтетическое, химическое

3. Глобулярное строение полипептидной цепи - это

- 1 первичная структура белка
- 2 вторичная структура белка
- 3 третичная структура белка
- 4 четвертичная структура белка

4. Основное отличие реакций поликонденсации от реакций полимеризации

- 1 последовательное присоединение молекул к растущей цепи
- 2 в реакцию вступают два разных соединения
- 3 образование высокомолекулярного соединения
- 4 выделение побочного низкомолекулярного продукта

5. Для улучшения физических свойств пластмасс в них

вводят:

- 1 ферменты
- 2 стабилизаторы
- 3 катализаторы
- 4 воду

Вариант 2

1. Остатки аминокислот являются структурными звеньями ...

- 1 полипептидов
- 2 полинуклеотидов
- 3 полисахаридов
- 4 жиров

2. К природным волокнам растительного происхождения относятся

- 1 хлопок и лен
- 2 шерсть и шелк
- 3 вискозное и ацетатное волокна
- 4 капрон и нейлон

3. К терморезактивным полимерам не относится

- 1 карбамидная смола
- 2 фенолформальдегидная смола
- 3 поливинилхлорид
- 4 полиэфирная смола

4. Получение крахмала из глюкозы – это реакция

- 1 гомополимеризации
- 2 сополимеризации
- 3 гомополиконденсации
- 4 сополиконденсации

5. Структурным звеном макромолекул целлюлозы является остаток нуклеотида

- 1 α -глюкозы
- 2 β -фруктозы
- 3 β -глюкозы
- 4 β -рибозы

Вариант 3

1 Мономерами ДНК и РНК являются...

- 1 рибофураноза и дезоксирибофураноза
- 2 нуклеотиды
- 3 аденин, тимин, гуанин
- 4 нуклеозиды

2. Структура макромолекул резины

- 1 линейная, изогнутая
- 2 линейная скрученная
- 3 разветвленная
- 4 пространственная

3. Материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации – в стеклообразном, называются...

- 1 пластмассами

- 2 пластификаторами
- 3 полимерными лаками
- 4 каучуками

4. Синтетические каучуки получают

- 1 полимеризацией алкадиенов
- 2 полимеризацией алкинов
- 3 полимеризацией алкенов
- 4 поликонденсацией аминокислот

5. Реакция образования полимера из мономеров называется

- 1 ферментативной реакцией
- 2 полимеризацией
- 3 реакцией гидролиза
- 4 биуретовой реакцией

Вариант 4

1. Мономером для получения полистирола является

- 1 этилбензол
- 2 винилбензол
- 3 этилацетат
- 4 нитробензол

2. Биополимеры, построенные из остатков нуклеотидов – это

- 1 белки
- 2 крахмал
- 3 целлюлоза
- 4 нуклеиновые кислоты

3. Из полимеров наиболее стойкий химически

- 1 политетрафторэтилен
- 2 полистирол
- 3 полибутадиен
- 4 целлюлоза

4. Реакция гомополимеризации – это получение

- 1 поливинилхлорида
- 2 бутадиен-стирольного каучука
- 3 энанта
- 4 фенолформальдегидной смолы

5. Синтетический каучук получают из бутадиена-1,3 реакцией

- 1 изомеризации
- 2 гидрогенизации

- 3 полимеризации
- 4 поликонденсации

Вариант 5

1. Формула мономера для получения поливинилацетата, используемого для изготовления клея ПВА, имеет вид ...

- 1 $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- 2 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_3$
- 3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- 4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

2. Линейное строение полипептидной цепи - это

- 1 первичная структура белка
- 2 вторичная структура белка
- 3 третичная структура белка
- 4 четвертичная структура белка

3. Полибутадиеновый каучук может реагировать с хлором в темноте, потому что:

- 1 это эластичный полимер
- 2 в молекулах полимера много двойных связей
- 3 С-С связи способны к разрыву
- 4 содержит в главной цепи атомы углерода

4. Формулы соединений, которые могут быть использованы в качестве инициаторов катионной полимеризации, имеют вид...

- 1 H_2SO_4 и HCl
- 2 Na_2SO_4 и NaCl
- 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH
- 4 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и BaCl_2

5. Мономер для производства полистирола (полифенилэтилена) получают по реакции дегидрирования углеводорода

- 1 метилбензол
- 2 этилбензол
- 3 1,2-диметилбензол
- 4 пропилбензол

Вариант 6

1. В качестве мономеров в реакциях поликонденсации используются соединения, содержащие _____ - группы.

- 1 NH_2 , COOH , OH
- 2 $\text{CH}_2=\text{CH}$, COOH , OH

- 3 NH_2 , $\text{CH}\equiv\text{C}$, OH
- 4 C_6H_5 , NH_2 , COOH

2. Представителем гетероцепных высокомолекулярных соединений является...

- 1 поликарбонат
- 2 полистирол
- 3 поливинилхлорид
- 4 поливинилацетат

3. Переход полимеров из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается увеличением...

- 1 механической прочности
- 2 эластичности
- 3 термопластичности
- 4 подвижности макромолекул

4. Схема получения бутадиенового (синтетического) каучука имеет вид ...

- 1 $n(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2) \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
- 2 $n\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
- 3 $n\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow (-\text{CH}=\text{CH}-)_n$
- 4 $n\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$

5. Для промышленного производства фенолформальдегидной смолы следует взять

- 1 C_6H_6 , HCHO
- 2 C_6H_6 , CH_3CHO
- 3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO
- 4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, HCHO

Вариант 7

1. Моносахаридом, который входит в состав макромолекул рибонуклеиновых кислот, является...

- 1 рибоза
- 2 дезоксирибоза
- 3 глюкоза
- 4 фруктоза

2. Природными веществами, имеющими полимерное строение, являются...

- 1 фенолоформальдегидные смолы
- 2 нуклеиновые кислоты

3 полиуретаны

4 эпоксидные смолы

3. Изменение линейной структуры полимеров на сетчатую или пространственную приводит к уменьшению их ...

1 эластичности

2 механической прочности

3 термореактивности

4 стереорегулярности

4. Формулы веществ, между которыми возможно протекание реакции поликонденсации, имеют вид...

1 C_6H_5OH и $HCHO$

2 C_6H_5OH и $CH_2=CHCl$

3 C_6H_5OH и $CH_2=CHCOOH$

4 C_6H_5OH и $NaOH$

5. Исходное вещество, которое используется в производстве ацетатного шелка, является сложным эфиром целлюлозы и _____ кислоты.

1 уксусной

2 стеариновой

3 азотной

4 серной

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Розанова Е.Н. Физика и химия полимеров [Текст] : методические указания к выполнению самостоятельной и контрольной работ / Е.Н. Розанова. – Курск: Юго-Зап. гос. ун-т. 2013.- 48 с.
2. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] : учебник / Ю. Д. Семчиков. - 3-е изд., стер. - М. : Академия. 2006. - 368 с.
3. Куренков В. Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений [Текст] : учебное пособие / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. Заикин. - М. : КолосС. 2008. - 395 с.
4. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия. 1974. – Т.1, 1977. – Т.2, 1978. – Т.3.
5. Производство изделий из полимерных материалов[Текст]: учебное пособие / под ред. В.К. Крыжановского и [др]; -СПб.: Профессия. 2004. –464 с.
6. Агеева Е.В. Основы физики и химии полимеров[Текст]: учебное пособие / Е.В. Агеева. - Курск. : ИП Горохов. 2013. - 104 с.
7. Агеева Е.В. Лабораторный практикум по физике и химии полимеров[Текст] : методические указания для студентов / Е.В. Агеева Курск: Юго-Зап. гос. ун-т. 2013. – 20 с.
8. Основы химии высокомолекулярных соединений [Текст]: учебное пособие / Е. Н. Розанова. - Курск: КурскГТУ. 2009. - 122 с.
9. Технические свойства полимерных материалов [Текст]: учебно-справочное пособие / под ред. В. К. Крыжановского. - 2-е изд., испр. и доп. - СПб.: Профессия. - 2005. - 248 с.
10. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебно-методическое пособие/ сост.: Е. Н. Розанова, Ю. Д. Маркович. – Курск. ЮЗГУ. 2010. – 45 с.
11. Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе, применяемые в пищевой промышленности [Текст]: учебное пособие / Л. А. Максанова. - М.: КолосС. - 2005. - 213 с.
12. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учебное пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия. - 2009. - 560 с.
13. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник / А.М.Шур. - М.: Высшая школа.- 1981. - 656 с.