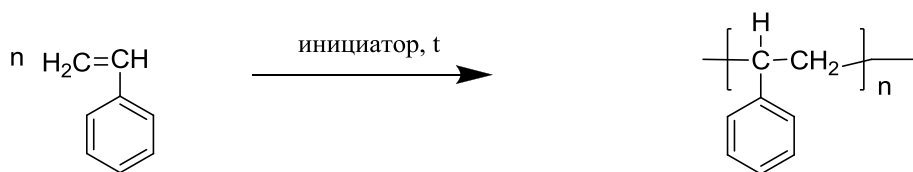


Синтез полистирола методом радикальной полимеризации



Реактивы: стирол, динитрил-азо-*бис*-изомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила, толуол, этиловый спирт, водный раствор едкого натра, прокаленный хлористый кальций.

Приборы и посуда: пробирки, стаканы (100 мл), делительная воронка, термостат, аналитические весы, капиллярный вискозиметр, высокий стеклянный стакан для термостатирования вискозиметра, резиновые груши, пипетки на 5 мл, секундомер.

Методика работы: Перед началом работы стирол (50 мл) встряхивают в делительной воронке с водным раствором едкого натрия для очистки от ингибиторов полимеризации (гидрохинона). Затем, после разделения водной и органической фаз, декантируют стирол и сушат его хлористым кальцием. При необходимости стирол перегоняют в вакууме.

В чистую и сухую пробирку помещают 5 мл стирола и определенное (согласно матрице планирования) количество инициатора. Осторожным встряхиванием стирола добиваются полного растворения инициатора. Пробирку закрывают пробкой, обернутой фольгой, и помещают в термостат с заданной преподавателем температурой (80...90° С).

Полимеризацию проводят в течение времени, определенного матрицей планирования для каждого эксперимента. После полимеризации получают либо вязкий раствор полистирола в непрореагировавшем мономере, либо твердый полимер. В первом случае добавляют порциями (3-5 мл) этиловый спирт и с помощью шпателя разминают вязкую массу в спирте до получения порошкообразного полистирола. Во втором случае пробирку разбивают (Осторожно! Пробирку обвертывают несколькими слоями бумаги и, надев очки, молотком разбивают пробирку.). Полимер растворяют в небольшом количестве (5-10 мл толуола), отфильтровывают от осколков стекла и осаждают небольшими порциями спирта (как в первом случае, см. выше).

Полученный полимер высушивают на воздухе, взвешивают и **определяют выход.**

Далее определяют средневязкостную молекулярную массу с помощью капиллярной вискозиметрии.

Растворы полимеров обладают высокой вязкостью (для концентрированных растворов вязкость может достигать 10^{10} - 10^{12} Па·с, например, вода и глицерин при 20° С имеют вязкость 10^{-3} и 1.5 Па·с,

соответственно). Вязкость можно измерить специальным прибором - вискозиметром. В простых вискозиметрах измеряется время истечения определенного объема жидкости через капилляр вискозиметра. Этот метод основан на уравнении Пуазейля (является частным случаем закона Ньютона, описывающего ламинарное течение жидкостей $F = -\eta S \frac{dv}{dx}$, где F - сила трения слоев жидкости площадью S , dv/dx - градиент скорости, η - вязкость (или коэффициент вязкости):

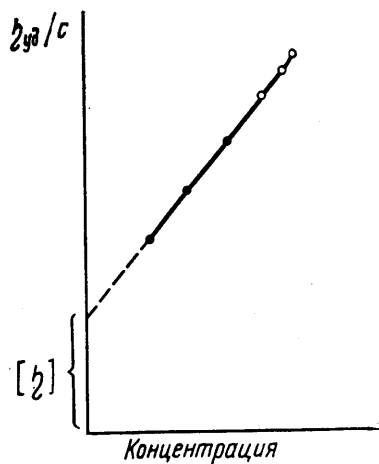
$\eta = \frac{\pi R^2}{8dV} \Delta p t$, где R и d - радиус и длина капилляра; V - объем жидкости, протекающий через капилляр за время t ; Δp - разность давления на концах капилляра.

Если жидкость течет через капилляр под действием силы тяжести, то её вязкость рассчитывается через соотношение, являющееся следствием закона Пуазейля:

$\frac{t}{t_0} = \frac{\eta \rho_0}{\eta_0 \rho}$, $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0}$, где t_0 , t и ρ_0 , ρ - соответственно время истечения и плотность стандартной и исследуемой жидкости (растворителя и раствора).

Для разбавленных растворов (плотности раствора и растворителя равны) рассчитывают относительную, удельную и приведенную вязкость:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}, \quad \eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн.}} - 1, \quad \eta_{\text{пр.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{c} = \frac{\eta_{\text{отн.}} - 1}{c}.$$



На рисунке приведенная вязкость линейно зависит от концентрации раствора полимера. Экстраполяция этой зависимости до нулевой концентрации позволяет определить **характеристическую вязкость $[\eta]$** :

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

Наиболее часто измерения $[\eta]$ используются для определения молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом. В этом случае применяется уравнение Марка-Куна-Хоувинка, которое первоначально было получено эмпирически:

$[\eta] = K \overline{M}_n^\alpha$, где K - постоянная, зависящая от природы растворителя, полимера и температуры (10^{-4} - 10^{-5}); α - постоянная, определяемая конформацией макромолекул в растворе (может служить приближенной характеристикой меры свернутости макромолекул в растворе). Для жестких сферических частиц (глобулярные белки) $\alpha=0$, для гауссовых клубков в Θ -растворителе $\alpha=0.5$ (в термодинамически хорошем растворителе эта величина равна 1.0-1.5). Для палочкообразных жесткоцепных полимеров (клубки которых являются "протекаемыми") $\alpha=1.8$.

Величина $[\eta]$ и наклон прямой чувствительны к природе растворителя и температуре. С ухудшением качества растворителя макромолекулярные клубки сжимаются, что приводит к уменьшению $[\eta]$ и увеличению константы Хаггинса (K') в уравнении Хаггинса, описывающем прямую, приведенную на рисунке:

$$\frac{\eta_{уд.}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c.$$

Для растворов высокомолекулярных соединений понятия концентрированного и разбавленного раствора сильно отличаются от аналогичных представлений для растворов низкомолекулярных соединений. В общем случае свойства растворов полимеров зависят от концентрации, их молекулярной массы и природы растворителя. Два последних фактора в определенной степени учитываются величиной $[\eta]$. Потому области концентраций удобно характеризовать произведением $[\eta] \cdot c$.

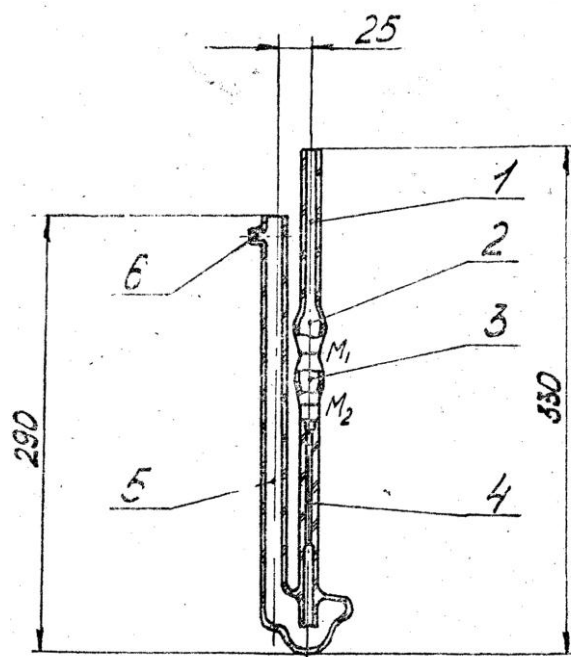
При $[\eta] \cdot c \leq 1$ раствор считается разбавленным ($c \approx 0.1-1\%$), макромолекулы разделены растворителем и контакты между ними незначительны.

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

При $[\eta] \cdot c > 10$ раствор является высоко концентрированным. Макромолекулы в таком растворе настолько сближены и переплетены, что образуют пространственную флуктуационную сетку зацеплений. Характерным свойством такого раствора является эластичность, т. е. наличие высокоэластической деформации.

На аналитических весах (с точностью до 0.0002 г) взвешивают навеску полистирола (около 1 г), переносят ее в стаканчик и добавляют 20 мл толуола.

Пока растворяется полимер, определяют время истечения чистого растворителя t_0 при заданной температуре. Вискозиметр капиллярный стеклянный ВПЖ-2 представляет собой U-образную трубку, в колено (1) которой впаян капилляр (4):



Измерение вязкости при помощи капиллярного вискозиметра основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости из измерительного резервуара (2).

Перед определением вязкости жидкости вискозиметр должен быть тщательно промыт и высушен.

Для измерения времени истечения жидкости на отводную трубку (6) надевают резиновый шлаг с присоединенной резиновой грушей. Через верхнее отверстие колена (5) в вискозиметр помещают 20 мл чистого растворителя (толуола). Вискозиметр укрепляют (осторожно!) в лапке штативе (снабженной резиновой прокладкой), погрузив в высокий стакан с водой для термостатирования при 25°C , при этом следят, чтобы резервуар (2) и капилляр (4) находились под водой. Нужную температуру поддерживают, добавляя некоторое количество горячей воды. После выдержки в термостате не менее 10 минут жидкость засасывают в колено (1) до одной трети высоты резервуара (2). Для этого, зажав пальцем верхнее отверстие колена (5), с помощью резиновой груши нагнетают воздух в вискозиметр. Затем открывают колено (5) и определяют время опускания мениска жидкости от отметки M_1 до отметки M_2 .

Измерение повторяют не менее трех раз, причем время истечения не должно отличаться более чем на 0.2-0.3 с в параллельных испытаниях!

После полного растворения полистирола полученный раствор аккуратно переносят в вискозиметр и определяют время истечения t . (Так как раствор полистирола может быть загрязнен посторонними механическими примесями, например, пылинками или нерастворимыми остатками полимера, которые увеличивают время истечения, рекомендуют перед измерением профильтровать раствор прямо в вискозиметр через вставленный в отверстие колена (5) фильтр Шотта.) Точность измерения контролируют по отсутствию отклонения между параллельными измерениями более чем на 0.2-0.4 секунды. Затем с помощью пипетки прямо из вискозиметра (осторожно,

чтобы не сломать хрупкий нижний резервуар!) отбирают 5 мл раствора и добавляют другой (чистой!) пипеткой растворитель. Смесь перемешивают с помощью груши. После термостатирования (5-10 минут) измерения времени истечения повторяют. Для построения графика (см. выше) разбавление повторяют три-четыре раза.

По уравнениям: $\eta_{отн.} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$, $\eta_{уд.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн.} - 1$,

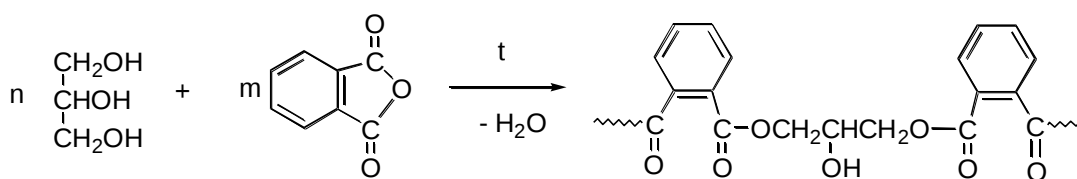
$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{уд.}}{c} = \frac{\eta_{отн.} - 1}{c}$$

обрабатывают полученные результаты. Концентрацию выражают в г/дл, то есть в граммах на 100 мл. При вышеописанной схеме разбавления справедливо следующее соотношение концентраций: $C_1 = 0.75 C_0$, $C_2 = 0.75 C_1$ и т.д. Строят график (см. выше), экстраполяцией определяют характеристическую вязкость и по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = K \bar{M}_n^\alpha$, где $K = 1.28 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0.70$ (для полистирола в толуоле при 25° С), определяют средневязкостную молекулярную массу полистирола.

Получение разветвленных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина (глифталевой смолы)

Цель лабораторной работы: изучение процессов поликонденсации на примере взаимодействия глицерина и фталевого ангидрида.

Лабораторная работа является продолжением практического занятия, посвященного обсуждению поликонденсационных методов получения полимеров.



Реактивы: фталевый ангидрид, глицерин, спирто-толуольная смесь (1:1), 0.1N раствор КОН в спирте, 1% спиртовой раствор фенолфталеина.

Приборы и посуда: трехгорлая колба, снабженная мешалкой, термометром и насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, 5 колбочек емкостью 100 мл, аналитические весы, бюретка для титрования, электрическая плитка с закрытой спиралью.

Методика работы: В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой,

термометром и насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, загружают 74 г фталевого ангидрида, 31 г глицерина (плотность глицерина 1.26 г/см³). Содержимое колбы после сборки прибора (проверить на герметичность!) при перемешивании нагревают над плиткой до температуры 150-160°C. Для определения кинетики процесса, сразу после достижения заданной температуры и плавления фталевого ангидрида, а затем через 15, 30, 60, и 120 минут, отбирают в заранее взвешенные колбочки стеклянной палочкой пробы реакционной смеси (0.3-0.4 г). Параллельно отмечают количество воды, выделившееся в насадке Дина-Старка.

Колбочки с отобранными пробами взвешивают, определяют вес пробы с точностью до 0.0002 г, затем пробу растворяют в 30 мл растворителя (спирто-толуольная смесь). Полученные растворы титруют 0.1 N раствором едкого кали в спирте в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Определяют **кислотное число** (КЧ), которое *характеризует количество КОН в мг, которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества:*

$$KЧ = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g}$$

где V_1 – объем раствора щелочи, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V_2 – объем раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы (30 мл спирто-толуольной смеси), мл;

F – поправочный коэффициент раствора щелочи, учитывающий его отклонение от 0.1 N концентрации (0.00561 – титр 0.1 N раствора щелочи, г/мл);

g – навеска пробы, г.

После окончания поликонденсации полученную глифталевую смолу выливают в фарфоровую чашку и определяют выход.

По полученным значениям КЧ и количеству воды, выделившейся в насадке Дина-Старка строят графики.

В качестве обсуждения работы написать схему образования разветвленного полиэфира, проанализировать изменение состава и молекулярной массы полимера в ходе поликонденсации.