

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

КУРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физической и прикладной химии

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Высокомолекулярные соединения»
для студентов специальности 020101 – Химия

Курган 2009

Кафедра физической и прикладной химии

Дисциплина: «Химия» (специальность 020101)

Составитель: ст. преподаватель Гладышева С.А.

Утверждены на заседании кафедры «30» ноября 2009 г.

Рекомендованы методическим
советом университета «3» декабря 2009 г.

Содержание

Лабораторная работа № 1. Оценка полидисперсности образца полимера по данным турбидиметрического титрования.....	4
Лабораторная работа № 2. Определение изоионной точки полиамфолита.....	6
Лабораторная работа № 3. Получение фенолформальдегидной пластмассы...9	
Лабораторная работа № 4. Определение изоэлектрической точки желатина и молекулярных масс полимеров вискозиметрическим методом.....	15
Лабораторная работа № 5. Синтез тиоколового каучука.....	22
Список литературы.....	24

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОЦЕНКА ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ОБРАЗЦА ПОЛИМЕРА ПО ДАНЫМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Турбидиметрическое титрование (от лат. turbidus - мутный) – это метод определения некоторой характеристики мутного раствора по изменению мутности (оптической плотности) среды при дозированном добавлении к нему реагента. Такие измерения проводят в специальных приборах – нефелометрах, позволяющих сравнивать текущую мутность исследуемого раствора с мутностью эталонного раствора. Кроме того, измерения возможны и с использованием различных фотоколориметрических устройств.

В некоторых случаях бывает важно определить не только конечное интегральное значение изменения мутности, но и знать динамику изменения мутности или оптической плотности, что позволяет проследить развитие процессов, протекающих в системе, и выявить характерные изменения.

В данной работе предлагается исследовать динамику изменения оптической плотности раствора полиметилметакрилата при добавлении к нему осадителя. Такой эксперимент даёт возможность оценить количественное соотношение макромолекул с различной молекулярной массой. Такая оценка возможна на основании аналогии процессов, происходящих при турбидиметрическом титровании и фракционировании методом дробного осаждения полимера из растворов хорошего растворителя. Отличие состоит лишь в том, что в процессе турбидиметрического титрования фракции как таковые не отбираются, а фиксируется текущая оптическая плотность (мутность), обусловленная осаждённым полимером.

Цель работы: получение интегральной и дифференциальной кривых турбидиметрического титрования раствора полимера, оценка характера молекулярно-массового распределения.

Реактивы: раствор полиметилметакрилата (ПММК) в ацетоне, 0,02%-й; ацетон; вода.

Приборы и оборудование: фотоэлектрический колориметр КФК-3М, кюветы с крышками (2 шт.), бюретка на 25 мл, коническая колба на 100 мл.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Турбидиметрическое титрование раствора полиметилметакрилата в ацетоне осадителем (водой) выполняйте с помощью КФК-3М при $\lambda = 870$ нм при комнатной температуре в колбе на 100 мл. В одну из кювет налейте чистый растворитель (ацетон), закройте эту кювету крышкой во избежание

испарения ацетона и поместите в кюветодержатель. После этого в коническую колбу налейте 10 мл исходного раствора полимера и при непрерывном перемешивании добавьте из бюретки 5 капель воды. Перемешайте и быстро перелейте жидкость из колбы до метки в кювету, которую сразу поставьте в колориметр и закройте крышкой. Необходимо следить за тем, чтобы стенки кювет, через которые проходят пучки света, всегда были чистыми.

Измерьте оптическую плотность рабочего раствора с помощью КФК-3М, следуя инструкции по работе с прибором. После определения оптической плотности перелейте раствор полимера из кюветы обратно в колбу для титрования. Перемешайте и повторите вышеописанную операцию, вновь добавляя 5 капель осадителя и т. д. Объем 1 капли примите равным 0,02 мл.

Поскольку общий объем раствора полимера будет расти за счёт прибавляемой воды, то в колбе для титрования будет оставаться некоторое количество жидкости. Во избежание испарения ацетона и изменения его концентрации в ходе опыта во время титрования закрывайте колбу специальной пробкой. Отсчеты значения оптической плотности производите после каждого добавления порции осадителя до тех пор, пока оптическая плотность раствора не изменится в ходе трёх последовательных измерений. Полученные данные внесите в таблицу 1.

Таблица 1 - Данные турбидиметрического титрования

V	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	$1 - \gamma$	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

Где V_0 – исходный объем раствора полимера, мл;

V – объем осадителя, добавленного к моменту данного измерения, мл;

D – оптическая плотность раствора полимера;

D_0 – оптическая плотность до порога осаждения, т. е. оптическая плотность еще прозрачного раствора ПММК;

D_1 – оптическая плотность, обусловленная выделенным полимером;

D_2 – оптическая плотность с поправкой на разбавление раствора осадителем;

γ – объемная доля осадителя.

Обработка результатов

Постройте интегральную кривую турбидиметрического титрования, откладывая по оси абсцисс значения γ , а по оси ординат значения D_2 , затем постройте графическую зависимость оптической плотности от объемной доли осадителя в растворе. Графическим дифференцированием этой кривой получите дифференциальную кривую титрования. Для этого ось абсцисс

разбейте минимум на десять равных отрезков. Из вершин отрезков восстановите перпендикуляры до пересечения с кривой, и из этих точек пересечения проведите прямые, параллельные оси абсцисс, до пересечения с осью ординат. Рассчитайте отношение приращений $\Delta D_2/\Delta \gamma$ для каждого отрезка. Постройте дифференциальную кривую, откладывая на оси ординат величину $\Delta D_2/\Delta \gamma$, а на оси абсцисс среднее значение γ из интервала $\Delta \gamma$.

Задание к работе

- 1 Рассмотрите процессы, протекающие при осаждении, объясните характер полученных интегральной и дифференциальной кривых турбидиметрического титрования.
- 2 По интегральной кривой графически оцените правильность фракционирования.
- 3 Объясните, как перейти от кривых турбидиметрического титрования к кривым молекулярно-массового распределения.
- 4 Как соотносится полученная вами дифференциальная кривая турбидиметрического титрования с кривой молекулярно-массового распределения ПММК, которую вы получили бы для данного образца методом дробного осаждения?

Вопросы для защиты работы

- 1 Что такое среднечисловая молекулярная масса ВМС? Каковы методы ее определения?
- 2 Что такое среднемассовая молекулярная масса ВМС? Каковы методы ее определения?
- 3 Как соотносятся среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы ВМС? Что такое полидисперсность образцов ВМС, ИММР?
- 4 Каковы причины полидисперсности ВМС? Приведите примеры монодисперсных полимеров.
- 5 Как соотносятся понятия «ВМС» и «полимер»? Приведите пример полимера, не являющегося ВМС.
- 6 В чем заключаются методы фракционирования полимеров (ультрацентрифугирование, осаждение из растворов и др.)?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОИОННОЙ ТОЧКИ ПОЛИАМФОЛИТА

Изоионной точкой (ИИТ) полиэлектролита называют значение водородного показателя водной среды, являющейся равновесной (изоионной) для диссоциации ионогенных групп некоторого полиэлектролита (ПЭ),

растворённого при данной температуре и концентрации. Значение изоионной точки зависит в первую очередь от природы ионогенных групп полимера и конфигурации его макромолекул, а также от температуры и концентрации раствора.

Как следует из определения ИИТ, изоионное состояние непосредственно обусловлено значениями констант диссоциации ионогенных групп ПЭ.

Очевидно, что изоионная среда образуется при растворении чистого ПЭ в дистиллированной воде с рН, равным 7. Кроме того, изоионное состояние среды может быть получено добавлением в раствор ПЭ с произвольным значением рН как сильных, так и слабых низкомолекулярных электролитов. При этом происходит смещение ионных равновесий в растворе и установление новых, характеризующихся новыми равновесными концентрациями.

Для полиамфолитов (ПА) ИИТ и ИЭТ взаимно дополняют характеристику макромолекулы как полиэлектролита. Изоэлектрическая точка показывает значение рН, которое необходимо задать внешним электролитом для выравнивания количества положительных и отрицательных зарядов на макромолекуле, а изоионная точка – это рН, создаваемое самим ПЭ в среде.

Так, пищевой желатин, являющийся смесью коллагеновых и эластиновых белков с различной молекулярной массой, имеет рН изоэлектрической точки в кислой области, т.е. в большей степени является поликислотой, чем полиоснованием. Следовательно, его ИИТ будет также лежать в кислой области.

Значения рН ИЭТ и ИИТ для одного и того же ПА в общем случае не равны между собой. В любом случае, если ИИТ лежит в кислой области, то и ИЭТ также находится в кислой области, аналогично и в щелочной области. ИЭТ во всех случаях имеет значение, более удалённое от 7, чем ИИТ. Так, если рН ИИТ равно 8, то значение ИЭТ будет более 8, например 8,5, в зависимости от количества и типа ионогенных групп на макромолекулах ПА. Это обусловлено тем, что требуется добавить сильной кислоты (или сильного основания) к раствору чистого ПА для уравнивания числа диссоциированных кислотных и основных групп.

В том случае, если с помощью сильного низкомолекулярного электролита создать изоионную среду для данного ПЭ, то при растворении в такой среде некоторого количества образца чистого полиэлектролита рН не изменится. Соответственно, чем ближе значение рН среды к ИИТ, тем меньшим будет изменение рН после растворения чистого ПЭ. На этой закономерности основан метод определения изоионной точки, используемый в данной работе.

Цель работы: определение изоионной точки желатина, изучение зависимости изоионной точки от концентрации полиэлектролита.

Реактивы: желатин пищевой; растворы HCl, NaOH, 0,01 н.

Приборы и оборудование: лабораторный рН-метр, водяная баня, магнитная мешалка, весы, мерный цилиндр на 25 мл, стаканы на 50 мл (6 шт.), стаканы на 100 мл (6 шт.), термометр.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполняется на рН-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного, при 20 °С. Приготовьте шесть растворов объёмом по 60 мл каждый со следующими значениями рН: 8,0, 7,5, 7,0; 6,5; 6,0; 5,5. К порциям дистиллированной воды объёмом по 60 мл в стаканчиках на 100 мл с погружёнными электродами работающего рН-метра добавьте по каплям 0,01 н раствор HCl или 0,01 н раствор NaOH, добиваясь требуемых значений рН. При измерении рН электроды должны быть на 2/3 погружены в раствор; необходимо осторожно помешивать стаканчик с приготавливаемым раствором и выдерживать паузу (около 30 секунд) после добавления каждой нескольких капель кислоты или щелочи для установления стабильных показаний прибора. Значение рН не должно отличаться от требуемого более чем на 0,1.

После этого из каждого раствора отберите по 30 мл в шесть пронумерованных стаканчиков на 50 мл, получая таким образом две серии растворов с требуемыми значениями рН. Пищевой желатин вносите во все 12 стаканчиков в таком количестве, чтобы концентрация желатина по массе составляла 0,5 % в одной серии и 0,25 % во второй. Растворение желатина ведите при нагревании, помещая все стаканчики поочерёдно в водяную баню с теплой водой ~ 60 °С (температуру контролируйте термометром). Затем поочерёдно перемешайте растворы с помощью магнитной мешалки до полного растворения желатина. Лопасть мешалки необходимо промывать и вытирать насухо фильтровальной бумагой при перенесении её в следующий стаканчик. После растворения растворы охладите до 20 °С и измерьте рН всех растворов.

Обработка результатов

Постройте графики зависимости $|\Delta\text{pH}| = f(\text{pH}_{\text{нач}})$ для двух концентраций желатина (на одном листе). Найдите по графику изоионную точку желатина, сделайте вывод о влиянии концентрации полимера на значение ИИТ.

Задание

Как определить из полученных графиков изоионную точку? Объясните вид полученной зависимости и характер сдвига кривой при изменении концентрации желатина.

Вопросы для защиты работы

- 1 Что такое полиэлектролит, полиамфолит? Приведите примеры природного и синтетического полиэлектролита и полиамфолита.
- 2 Что называют изоионной точкой полиамфолита? От чего она зависит?
- 3 Как определяют изоионную точку полиамфолита?
- 4 Опишите конформацию макромолекулы полиамфолита в изоионной точке.
- 5 Как меняются свойства макромолекулы полиэлектролита (поликислоты или полиоснования) и вязкость раствора с изменением pH среды?
- 6 Почему ПАК очень слабо набухает в воде, а ПВС растворяется в ней?
- 7 Почему бутадиеновый и изопреновый каучуки только ограниченно набухают в бензоле, а коагулят природного латекса в нем полностью растворяется?

ЛАБОРАТОРНА РАБОТА № 3

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ ПЛАСТМАССЫ

Пластическими массами (сокращенно пластмассами) называются органические вещества с большой молекулярной массой, которые в определенном интервале температур обладают пластичностью.

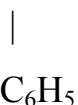
Под пластической деформацией твердого тела понимают способность материала под действием внешней механической нагрузки необратимо изменять форму, не разрушаясь при этом и сохраняя общий объем.

Высокомолекулярные соединения получаются из низкомолекулярных веществ, называемых мономерами. В основе получения высокомолекулярных соединений лежат реакции полимеризации, поликонденсации.

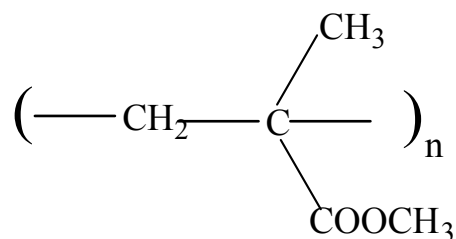
Простые (некомпозитные) пластмассы не содержат никаких других компонентов, кроме высокомолекулярного вещества. Примеры простых пластмасс:

1) полиэтилен $(-CH_2 - CH_2 -)_n$

2) полистирол $(-CH - CH_2 -)_n$



3) полиметилметакрилат (полимер метилового эфира метакриловой кислоты) – органическое стекло:



Композиционные пластмассы, кроме самого высокомолекулярного соединения, называемого в этом случае связующим (или смолой) содержат значительные количества (30-60% и более) других компонентов:

- 1) наполнители;
- 2) пластификаторы;
- 3) стабилизаторы, антиоксиданты;
- 4) красители и др.

Добавки в композиционных материалах существенно изменяют свойства материала в сравнении с чистым полимером.

По отношению к температуре пластмассы делятся на термопластичные и термореактивные. Термопластичные пластмассы при нагревании сначала размягчаются (появляется значительная доля пластической деформации), при дальнейшем повышении температуры становятся текучими, т.е. появляется деформация течения. При охлаждении эти материалы вновь затвердевают, переходя в стеклообразное физическое состояние. Термопласты, как правило, растворимы в органических растворителях и не теряют своей растворимости после нагревания. Цикл «нагрев-охлаждение» может быть проведён многократно без существенного изменения первоначальных физико-механических и эксплуатационных свойств. Однако многократная переработка путём нагревания приводит к потере практически важных качеств - эластичности и стойкости к нагрузкам вследствие термической и окислительной деструкции и нарушения надмолекулярной структуры.

Термореактивные пластмассы при комнатной температуре находятся, как правило, в стеклообразном состоянии, а с повышением температуры сначала размягчаются. При дальнейшем нагревании они постепенно и необратимо теряют пластичность, становясь твёрдыми, неплавкими и нерастворимыми. Процесс затвердевания термореактивных полимеров происходит вследствие химической сшивки макромолекул и, например, для фенолформальдегидных смол протекает через 3 стадии:

- 1) стадию А, называемую резолом, в которой материал плавится и растворяется в обычных растворителях;
- 2) стадию В, называемую резитолом, в которой материал при нагревании лишь размягчается, а при обработке растворителем не растворяется, а лишь набухает;
- 3) стадию С, называемую резитом, в которой материал принимает

совершенно неплавкое и нерастворимое состояние.

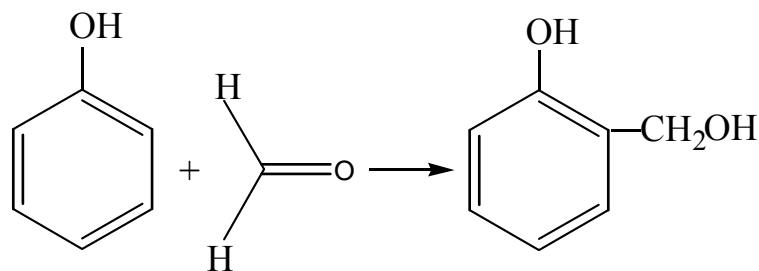
Фенолформальдегидные смолы и пластмассы на их основе являются по объему производства одними из основных продуктов промышленности пластических масс. Получение фенолформальдегидных смол основано на способности фенола и формальдегида при нагревании и в присутствии катализаторов вступать в реакцию поликонденсации с образованием смолы и выделением воды.

В зависимости от соотношений фенола и формальдегида, а также свойств катализатора (рН среды) могут получаться смолы двух типов: новолачные и резольные.

Новолачные смолы получают при мольном избытке фенола к формальдегиду в отношении 7:6 и в присутствии минеральной кислоты в качестве катализатора. Это низкомолекулярные (от 500 до 5000 г/моль) термопластичные смолы, при нагревании они не переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Как в жидком, так и в твердом состоянии они растворимы в спирте, ацетоне.

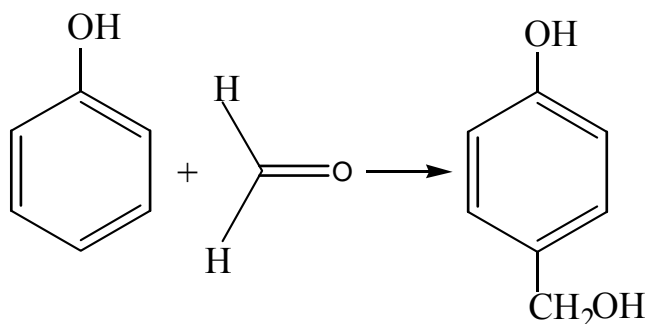
Термореактивные резольные смолы получают при недостатке фенола и избытке формальдегида. Реакцию поликонденсации ведут в присутствии щелочного катализатора. Резольные смолы при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, т.к. имеется возможность образования трехмерной пространственной структуры.

Первой стадией поликонденсации является образование орто- и пара-оксибензиловых спиртов, а также соединений ряда дифенилметана, что можно выразить следующими уравнениями:



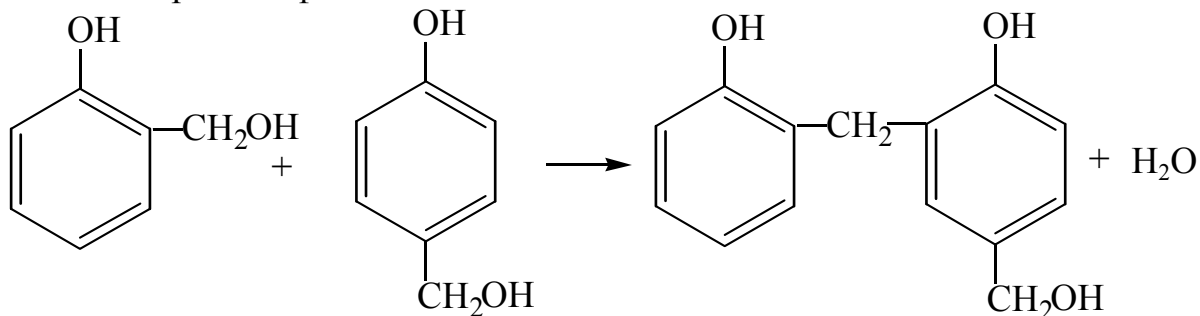
о - оксибензиловый спирт

Одновременно образуется п - оксибензиловый спирт:



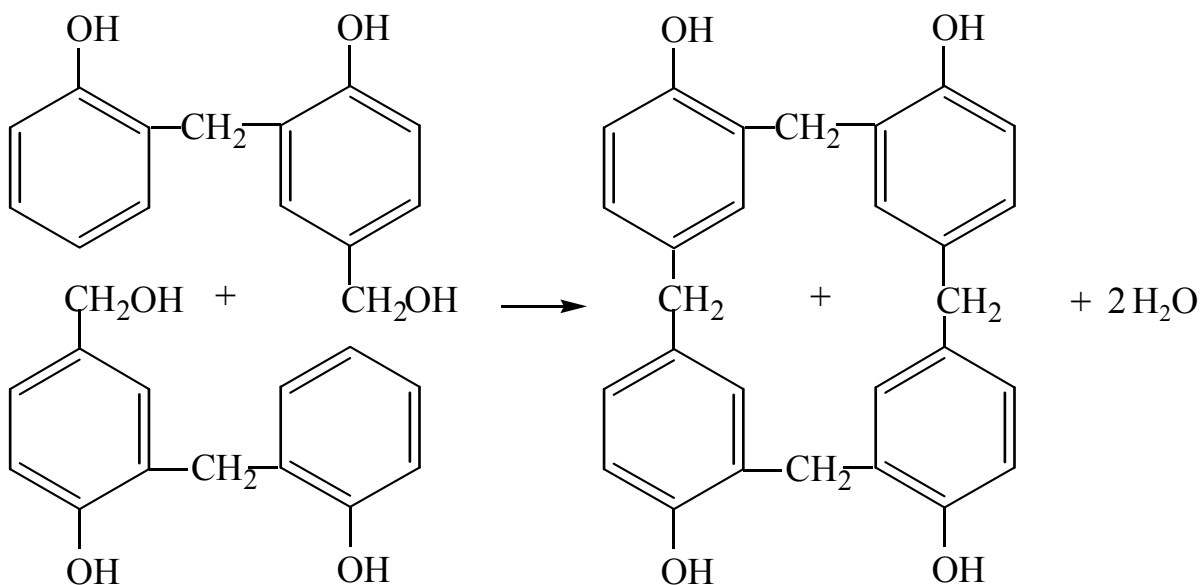
п - оксибензиловый спирт

Последний, соединяясь с о - оксипбензиловым спиртом, образует соединения ряда дифенилметана:



и т.д.

Соединения типа дифенилметана далее конденсируются с образованием сетчатых макромолекул, переходящих в пространственные макромолекулы:



Образующийся трёхмерный сетчатый каркас макромолекул обуславливает неплавкость и нерастворимость резина.

В работе необходимо получить текучую термореактивную смолу (резитол) с линейными макромолекулами, а затем вне реактора посредством дальнейшего нагрева завершить процесс сшивки макромолекул в сетку с образованием резина.

Цели работы:

- 1 Изучить сущность реакции поликонденсации.
- 2 Ознакомиться с оборудованиением и методикой получения синтетических смол в лаборатории.

- 3 Получить фенолформальдегидную смолу – резит.
- 4 Определить выход резита и его растворимость, зафиксировать плавкость и физические свойства на разных стадиях получения.

Оборудование и реактивы:

- 1) круглодонная колба;
- 2) штатив с мешалкой;
- 3) теххимические весы;
- 4) спиртовка;
- 5) фенол кристаллический;
- 6) формальдегид, 40%-й раствор;
- 7) гидроксид натрия, 40%-й раствор;
- 8) спирт, ацетон и гексан.

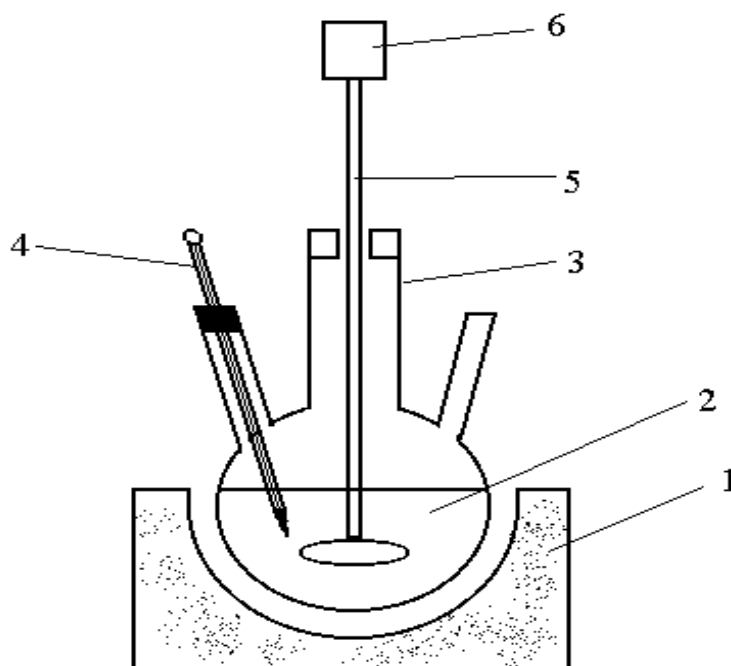


Рисунок 1 – Установка для получения фенолформальдегидной смолы: 1 – колбонагреватель, 2 - реакционная масса, 3 – колба, 4 – термометр, 5 – мешалка, 6 - двигатель мешалки

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Соберите установку согласно рисунку 1. В круглодонную колбу поместите 5 г фенола, 10 мл 40%-го формалина и 0,5 мл 40%-го раствора гидроксида натрия. Смесь перемешайте и осторожно нагревайте на колбонагревателе до 100 °С. В начале реакции выставите мощность нагревателя на 300 Вт, а по достижении 95 °С уменьшите мощность до 75 Вт. Если смесь начинает бурно кипеть, нагревание прекратите и подождите, когда реакция замедлится, и снова нагревайте. Чрезмерное нагревание вызывает спекание нижней части реакционной массы, и колба может растрескиваться. При нагревании реакционная смесь окрашивается в

красный цвет и делается все более густой. Примерно через 30 - 40 минут реакционная масса становится более вязкой. Нагревание следует прекратить до того, как смола слишком загустеет, чтобы можно было вылить вязкую массу через боковое горлышко в заранее взвешенную фарфоровую чашку. Фарфоровую чашку со смолой взвесьте и по разности массы рассчитайте выход смолы.

Для оценки степени сшивки макромолекул и определения растворимости полимера в спирте, ацетоне и гексане в три другие фарфоровые чашки поместите палочкой 2 - 3 капли смолы и залейте 2 - 3 мл разных растворителей. Через некоторое время определите растворимость смолы в разных растворителях.

Оставшуюся смолу осторожно нагрейте в фарфоровой чашке на спиртовке до завершения процесса образования резита (полное отверждение).

Примечание: круглодонную колбу после удаления из нее смолы залейте 20%-м раствором гидроксида натрия, так как потом будет трудно удалить затвердевшую смолу. Лопасты мешалки и термометр погрузите в колбу с раствором щёлочи. Фарфоровые чашечки залейте небольшим количеством этого же раствора щелочи.

Оформление отчета: При отчете по данной работе необходимо иметь конспект, содержащий уравнения химических реакций, происходящих при поликонденсации, рисунок лабораторной установки, описание методики проведения данной работы с указанием выхода и свойств полученной смолы.

Вопросы для защиты работы

- 1 Что называют пластмассами? Приведите примеры.
- 2 Какие функции в композиционных пластмассах выполняют наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители?
- 3 Как получают новолачные смолы? Каковы их свойства и применение?
- 4 Как получают резольные смолы? Каковы их свойства и применение?
- 5 Дайте определение понятиям «термопластичность» и «терморективность». Приведите примеры термопластов и терморектопластов.
- 6 Что такое функциональность при поликонденсации? Рассмотрите на конкретном примере.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНА И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕРОВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Растворы высокомолекулярных соединений представляют собой истинные растворы, термодинамически устойчивые и обратимые, не нуждающиеся в стабилизаторе. Частицы, содержащиеся в таких растворах, состоят не из множества молекул, как это имеет место у коллоидов, а представляют собой отдельные молекулы больших размеров. В этом и заключается фундаментальное отличие растворов ВМС от растворов низкомолекулярных соединений (НМС).

Остановимся на основных специфических особенностях растворов ВМС, которые отличают их от лиофобных зелей и связаны с тремя общими термодинамическими признаками, характеризующими всякий истинный раствор: 1) самопроизвольностью его образования; 2) термодинамической устойчивостью; 3) обратимостью происходящих в нем процессов.

Характерно, что растворение ВМС принято рассматривать как процесс смешения двух жидкостей: полимера и низкомолекулярного растворителя (НМР). Эта точка зрения принимает во внимание как энергетическое взаимодействие между молекулами растворяемого вещества и растворителя, так и действие энтропийного фактора, обуславливающего равномерное распределение молекул растворенного вещества в растворе. Взаимодействие ВМС с НМР характеризуется увеличением объема или массы полимера во времени. Этот процесс называют набуханием; мерой его служит степень набухания α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \qquad \alpha' = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где α и α' – массовая и объемная степени набухания соответственно; m и m_0 – масса образца ВМС до и после набухания; V и V_0 – объем ВМС до и после набухания.

Скорость набухания выражается уравнением:

$$v = \frac{dV}{dt} = k(V - V_0),$$

где k - константа скорости набухания.

После математических преобразований константу скорости набухания можно определить по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V}{V - V_0}.$$

Набухание может быть ограниченным и неограниченным. На рисунке 2 изображено три вида кривых, характеризующих процесс набухания:

- 1 Ограниченное набухание, когда имеется предел набухания α_{\max} .
- 2 Неограниченное набухание, когда с некоторого момента времени уменьшение объема и массы ВМС вследствие растворения начинает преобладать над эффектом набухания.
- 3 Ограниченное набухание, сопровождающееся частичным растворением низкомолекулярных фракций.

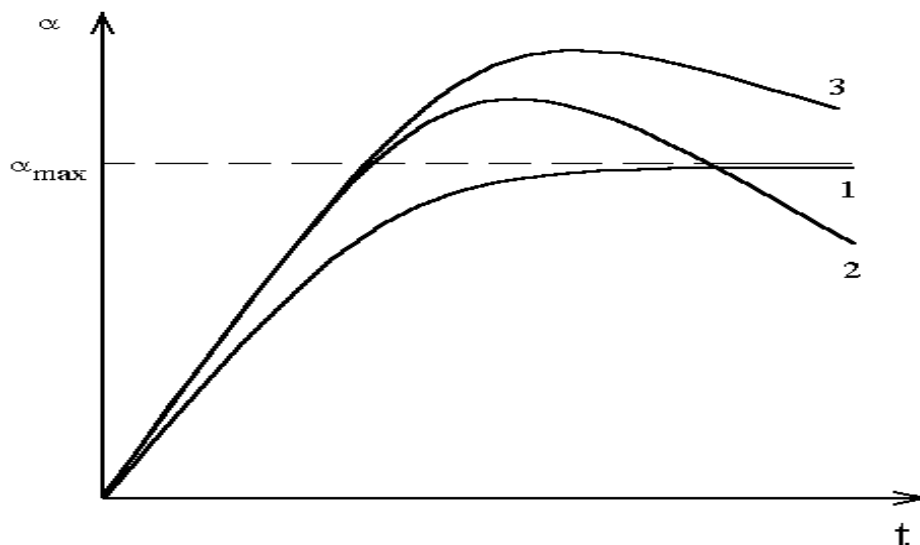


Рисунок 2 – Кинетика процесса набухания

Процесс набухания протекает самопроизвольно в несколько стадий. При $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ (обычные условия набухания):

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

На первой стадии происходит специфическое взаимодействие (сольватация) НМР и ВМС; при этом выделяется теплота и в этом случае $\Delta H < 0$, а ΔS близка к нулю даже в тех случаях, когда сольватация приводит к увеличению жесткости цепи. Однако

$$|\Delta H| > |T\Delta S| \text{ и } \Delta G < 0.$$

На второй и последующих стадиях теплота сольватации почти или совсем не выделяется ($\Delta H \approx 0$), но зато возрастает энтропия, поскольку разрушение образца полимера и связанное с ним частичное освобождение макромолекул увеличивает число конформаций:

$$T\Delta S > 0, \quad \Delta G \approx -T\Delta S < 0.$$

При повышении температуры значение энтропийного фактора становится все больше. Таким образом, для всякого ВМС и растворителя должна существовать критическая температура растворения $T_{\text{крит}}$, выше

которой наблюдается их смешение во всех отношениях. Критическую температуру смешения можно найти из условия:

$$\Delta H - T_{\text{крит}}\Delta S = 0, \text{ или } \Delta H = T_{\text{крит}}\Delta S.$$

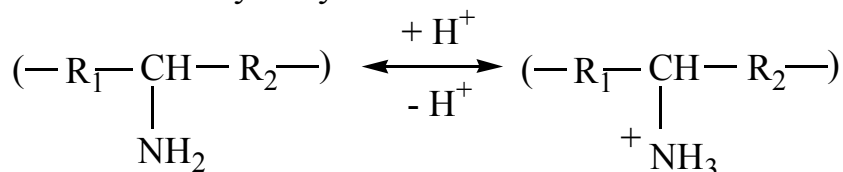
Отсюда

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

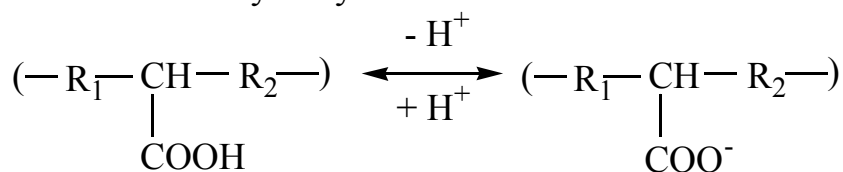
где ΔH и ΔS – изменение энтальпии и энтропии при растворении соответственно.

Некоторые ВМС, содержащие ионогенные группы в молекуле, ведут себя как электролиты, т.е. их растворы проводят электрический ток. Типичными и наиболее важными представителями высокомолекулярных электролитов являются белки. Наличие в аминокислотах двух противоположных полярных групп: основной $-\text{NH}_2$ и кислотной $-\text{COOH}$ сообщает белкам амфотерные свойства. Молекулы белков в водных растворах могут ионизироваться по кислотному или основному типу. Такие аминокислоты, как аспарагин и глутамин, содержат кислотные группы $-\text{COOH}$ и проявляют кислотные свойства, а гистидин, лизин, аргинин и триптофан содержат основные группы $-\text{NH}_2$ и проявляют основные свойства. Следовательно, белки являются как полимерными кислотами, так и полимерными основаниями одновременно, т.е. полиамфолитами.

Ионизация по основному типу:



Ионизация по кислотному типу:



Значение рН среды, при котором количество ионизированных основных и кислотных групп в молекуле белка одинаково, называется изоэлектрической точкой. Для большинства белков обычно изоэлектрическая точка лежит в кислой области, для желатина, например, 4,7.

Для разбавленных растворов низкомолекулярных веществ осмотическое давление подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{C}{M}RT.$$

Формально это уравнение сходно с уравнением состояния идеального газа и давление должно изменяться линейно с увеличением концентрации

раствора. На практике это реализуется только для растворов неэлектролитов, а для электролитов и растворов ВМС наблюдаются отклонения, которые хорошо видны на рисунке 3.

Для описания зависимости осмотического давления от концентрации ВМС было предложено использовать вириальное уравнение:

$$P_{осм.} = \frac{C}{M}RT + bC^2$$

или в линейном виде как функция от концентрации:

$$\frac{P_{осм.}}{C} = A_1 + A_2RTC,$$

где b – тангенс угла наклона прямой; $A_1 = \frac{1}{M}$ – первый вириальный коэффициент; $A_2 = b \backslash RT$ – второй вириальный коэффициент.

На основании этой зависимости осуществляется определение молярной массы ВМС осмометрическим методом.

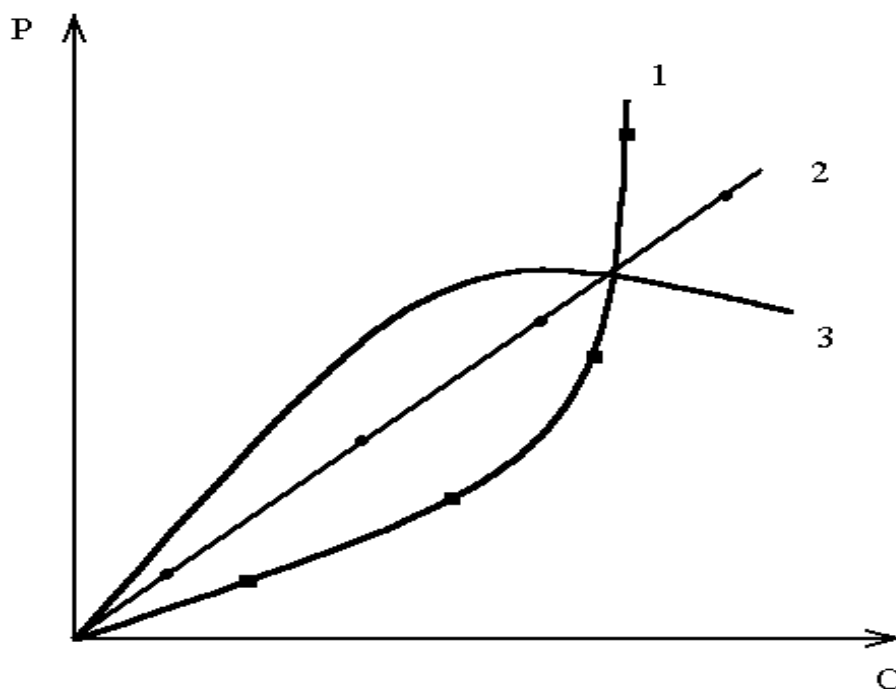


Рисунок 3 – Зависимость осмотического давления от концентрации раствора:
1 – ВМС; 2 – низкомолекулярный неэлектролит; 3 – слабый электролит

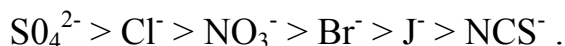
Как уже отмечалось, истинные растворы ВМС, если они находятся в термодинамически устойчивом состоянии, агрегативно устойчивы, как и истинные растворы. Однако при введении в раствор ВМС больших количеств электролитов наблюдается выпадение ВМС из раствора. Это явление, называемое высаливанием полимера, не следует отождествлять с коагуляцией типичных коллоидных систем. Коагуляция зольей происходит при введении сравнительно небольших количеств электролита и представляет собой обычно необратимое явление. Выделение же из раствора

ВМС происходит при добавлении относительно больших количеств электролита и является, как правило, обратимым процессом - после удаления из осадка электролита (промыванием или диализом) ВМС снова способно к растворению.

Как правило, высаливающее действие ионов изменяется соответственно тому порядку, в каком они стоят в лиотропном ряду. Так, катионы по мере уменьшения их высаливающего действия могут быть расположены в ряд:



Подобный же ряд анионов имеет вид:



Взаимосвязь между высаливающим действием и местом иона в лиотропном ряду обусловлена поляризующим действием иона и, следовательно, его способностью к сольватации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем сильнее он будет уменьшать способность растворителя растворять ВМС.

Для растворов ВМС может наблюдаться явление старения, что проявляется в самопроизвольном изменении вязкости равновесных растворов. Причина этого – химические реакции макромолекул с присутствующим в системе кислородом или другими примесями. Кислород вызывает деструкцию макромолекул или связывает их в большие образования, что приводит к изменению конфигурации и конформации макромолекулярных цепей в растворе.

Цель работы: определение изоэлектрической точки желатина, определение молекулярной массы полимеров методом вискозиметрии.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определение изоэлектрической точки желатина вискозиметрическим методом

В шесть пронумерованных колбочек емкостью 50 мл внесите по 25 мл свежеприготовленного 0,5%-го раствора желатина. Затем добавлением 0,1М раствора HCl (или NaOH) добейтесь заданных значений pH (таблица 2). После перемешивания растворов (без взбалтывания) оставьте их на 5 минут при комнатной температуре, а затем приступите к определению времени истечения дистиллированной воды и растворов желатина через капилляр вискозиметра. Так как плотности растворов ВМС и растворителя близки, то удельную вязкость растворов рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{\eta - \eta_0}{\eta} = \frac{t - t_0}{t_0} .$$

По полученным данным (таблица 2) постройте график зависимости $\eta=f(pH)$, по которому найдите изоэлектрическую точку и дайте объяснение формы полученной кривой.

Таблица 2 – Определение изоэлектрической точки желатина

№ колбы	V, мл 0,1M HCl	V, мл 0,1M NaOH	pH среды	Время истечения раствора, с			Время истечения воды, с t_0	$\eta_{уд}$
				t_1	t_2	t_{cp}		
1	2,35	-	3,0					
2	1,69	-	3,5					
3	1,12	-	4,0					
4	0,59	-	4,5					
5	0,32	-	5,1					
6	-	0,15	7,0					

Определение молекулярных масс полимеров вискозиметрическим методом

Определение молекулярной массы ВМС начинайте с приготовления растворов полимеров. Исходные растворы обычно 0,5 - 1%. Для проведения эксперимента используйте следующие соотношения растворов ВМС и растворителя (таблица 3).

Таблица 3 - Соотношения растворов ВМС и растворителя

Объем исходного раствора ВМС, мл	0	5	10	15	20
Объем растворителя, мл	20	15	10	5	0

Определите удельную вязкость растворов по формуле:

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

Результаты измерений занести в таблицу 4.

Таблица 4 - Вискозиметрический метод определения молекулярных масс полимеров (желатина, крахмала, поливинилового спирта)

Параметры	Время истечения H ₂ O, t ₀ , с	Концентрация раствора ВМС, %			
Время истечения, с:					
t ₁					
t ₂					
t _{ср}					
t _{ср} – t ₀					
η _{уд}					
η _{прив} = ($\frac{\eta_{уд}}{C}$)					

По данным таблицы 4 постройте график зависимости η_{прив}=f(C) (см. рис. 4), по которому определите характеристическую вязкость [η], и по уравнению

$$\lg M = \frac{\lg \frac{[\eta]}{K}}{\alpha}$$

рассчитайте молекулярную массу ВМС.

Константы K и α для каждой системы ВМС – растворитель возьмите в таблице 5.

Таблица 5 - Константы растворов ВМС

ВМС	Растворитель	t, °C	K·10 ⁴	α
Крахмал	Вода	20,0	1,32	0,68
Поливиниловый спирт	Вода	20,0	5,60	0,67
Желатин	Вода	20,0	0,87	0,82

Вопросы для защиты работы

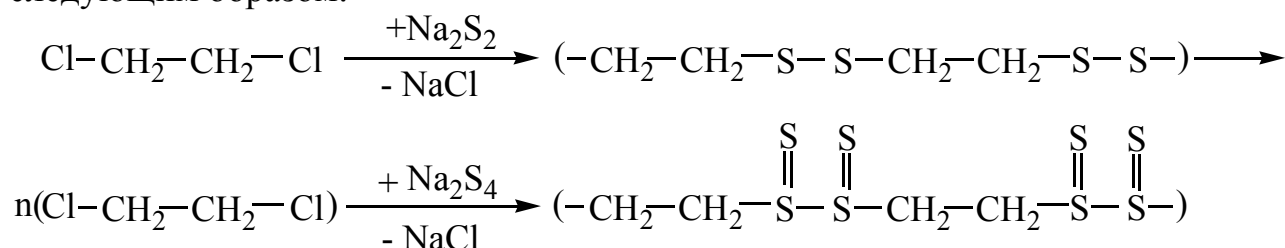
- 1 В чем сходство и различие между растворами ВМС и коллоидными растворами НМС?
- 2 Что такое набухание и давление набухания? Какие факторы влияют на степень набухания и растворимость ВМС?
- 3 Что понимают под изоэлектрической точкой? Каково состояние макромолекулы полиамфолита в ИЭТ?
- 4 Физический смысл вязкости, чем она обусловлена? Виды вязкости.
- 5 Как будет выглядеть Ваш экспериментальный график η=f(pH) для концентраций желатина в два раза большей и в два раза меньшей той, что Вы приготавливали?

- 6 Почему метилированная целлюлоза растворяется в воде, несмотря на гидрофобность макромолекулы, по сравнению с целлюлозой?

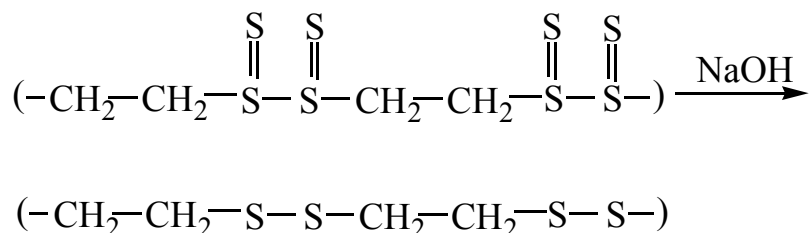
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

СИНТЕЗ ТИОКОЛОВОГО КАУЧУКА

Тиокол - полисульфидный гетероцепной полимер - получается методом поликонденсации дигалогеналканов и дисульфида (в общем случае полисульфида) натрия. В присутствии гидроксида магния процесс идет следующим образом:



При наличии гидроксида натрия происходит частичное отщепление серы:



В результате этих процессов получается каучукоподобная смола, вулканизирующаяся под действием оксидов металлов с образованием газонепроницаемой и устойчивой к бензину и другим нефтепродуктам резины.

Цель работы: получить тиокол и провести испытание его свойств

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

- Получение тетрасульфида натрия

Соберите установку для получения тиоколового каучука согласно рисунку 4.

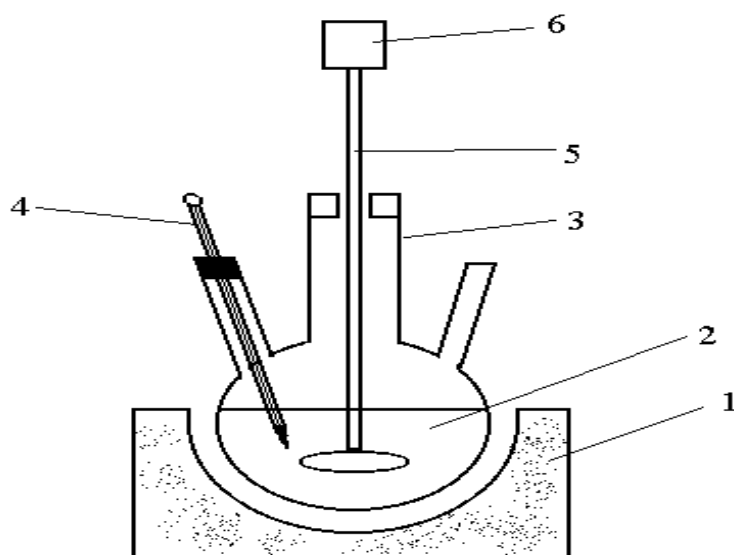


Рисунок 4 – Установка для синтеза тиокола: 1 – колбонагреватель, 2 - реакционная масса, 3 – колба, 4 – термометр, 5 – мешалка, 6 - двигатель мешалки

Включите колбонагреватель (мощность 300 Вт). Поместите 40 мл 20%-го раствора гидроксида натрия в трехгорлую колбу и прилейте к нему 25 мл 3,3%-го раствора хлорида магния. Одновременно ведите перемешивание содержимого колбы.

После достижения температуры 80 °С при постоянном перемешивании добавьте молотой серы через воронку с 10%-м избытком по сравнению со стехиометрическим количеством (коэффициенты расставьте самостоятельно):



Серу добавляйте небольшими порциями, полученный раствор выдержите при 90 °С в течение 20 мин. Если по истечении 20 минут на дне колбы остаётся осадок серы, отфильтруйте его на воронке Бюхнера через тонкий слой ваты или несколько слоёв марлевой ткани, отфильтрованный раствор полисульфида необходимо сохранить для дальнейшей работы.

- Получение тиокола

Перенесите раствор тетрасульфида натрия обратно в реакционную колбу и остудите до температуры 60 °С, установите эту температуру и на контактном термометре, из капельной воронки (1 капля в 2 - 3 секунды) вводите дихлорэтан. Количество вводимого дихлорэтана 7 мл. Реакцию продолжайте в течение 1,5 часов.

По окончании процесса все содержимое колбы вылейте в чистый стакан объемом 0,5 л, охладите и коагулируйте латекс под тягой 25 мл 20%-й серной кислотой. Кислоту добавляйте порциями по 5 мл. Тиокол осаждается в виде губчатой или порошкообразной массы, его тщательно промойте водой

под краном методом деконтации, просушите между листами фильтровальной бумаги, взвесьте полученный каучук.

Рассчитайте выход тиокола по уравнению реакции. Укажите внешний вид и свойства полученного продукта.

- Испытание свойств тиокола

В четыре чашечки внесите по 3 мл растворителей (этиловый спирт, 5% -й раствор гидроксида натрия, 20% -й раствор серной кислоты, ацетон) и по 0,2 г полученного продукта. Через 15 минут определите стойкость каучука визуально и механически (с помощью стеклянной палочки) и отметьте в таблице данные испытания: «!» – растворяется, «+» – набухает, «-» – не изменяется. После работы тщательно вымойте руки с мылом!

Вопросы для защиты работы

- 1 Понятие о резинах как о композиционных материалах.
- 2 Технология получения резины. Эбонит.
- 3 Технология синтеза тиокола и назначение каждого компонента в этом процессе.
- 4 Синтетические каучуки общего назначения. Примеры. Получение. Свойства. Применение.
- 5 Синтетические каучуки специального назначения. Примеры. Получение. Свойства. Применение.
- 6 Получение каучука по способу Лебедева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. – М.: Химия, 1996.
- 2 Практикум по высокомолекулярным соединениям: Учеб. пособие/ Под ред. В.А. Кабанова. - М.: Химия, 1987.
- 3 Практикум по физической и коллоидной химии. - 2-е изд., перераб. и доп. - Курган: Изд-во Курганского гос. пед. ин-та, 1996. - 158 с.
- 4 Практикум по физической химии: Учебное пособие для студентов хим.- технол. спец. вузов/ Под ред. И. В. Кудряшова. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш.шк., 1986. - 495 с.
- 5 Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. - М.: Изд. центр «Академия», 2003.
- 6 Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978.
- 7 Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1981.

Гладышева Светлана Александровна

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Высокомолекулярные соединения»
для студентов специальности 020101 – Химия

Редактор Н.Л. Попова

Подписано к печати	Формат 60*84 1/16	Бумага тип. №1
Печать трафаретная	Усл.печ.л. 1,75	Уч.-изд.л. 1,75
Заказ	Тираж 50	Цена свободная

Редакционно-издательский центр КГУ.
640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.
Курганский государственный университет.