

## Зміст

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1	
«СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ» .....	4
Завдання 1.1. Дослідження полімеризації мономерів в залежності від кількості ініціатора. ....	7
Завдання 1.2. Дослідження полімеризації мономерів у присутності розчинників. ....	8
Завдання 1.3. Полімеризація та співполімеризація мономерів в присутності ініціатора. ....	10
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2	
«СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ» .....	13
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3	
«МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ» .....	18
Завдання 3.1. Вивчення залежності модуля еластичності полімерних матеріалів від величини навантаження. ....	21
Завдання 3.2. Вивчення залежності модуля еластичності полімерних матеріалів від природи матеріалу. ....	22
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4	
«ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ МАС ПОЛІМЕРІВ» .....	23
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5	
«ІОНООБМІННІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ СІТЧАТОЇ БУДОВИ».....	32
Завдання 5.1. Визначення повної ємності катіонів. ....	34
Завдання 5.2. Визначення повної обмінної ємності аніонів. ....	35
Завдання 5.3. Визначення обмінної ємності катіонів за металом в статичних умовах. ....	36
Завдання 5.4. Визначення повної обмінної ємності катіонів за металом в динамічних умовах. ....	37
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6	
«ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ КИСЛОТНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ ЛІНІЙНОГО ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ» .....	41
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7	
«ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ» .....	47
Лабораторна робота №8	

Завдання 8.1 Оцінка полі дисперсності макромолекул полімеру методом турбідиметричного титрування.....	57
Завдання 8.2 Оцінка полі дисперсності макромолекул полімеру візкозиметричним методом.....	60

## ПОПЕРЕДНЄ СЛОВО

Важливою складовою частиною курсу „Високомолекулярні сполуки” є лабораторний практикум. Метою практикуму є краще засвоєння програмного матеріалу з теоретичних питань курсу, а також набуття студентами необхідних експериментальних навичок у роботі з високомолекулярними сполуками.

В зв'язку з цим лабораторний практикум містить в собі практично всі розділи курсу: синтез полімерів, їх ідентифікація та дослідження фізичних характеристик.

З метою розширення кругозору студентів до лабораторного практикуму включені завдання по розрахунку найважливіших характеристик макромолекул за допомогою персональних комп'ютерів.

Навчальний характер практичних вказівок підкреслюється наявністю контрольних питань і вправ, що полегшує викладачам та студентам контроль за засвоєнням матеріалу.

Даний посібник підготовлено для студентів хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

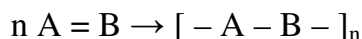
## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.

### «СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ»

#### Теоретичні основи методу

Полімеризація – це синтез високомолекулярних сполук, під час якого утворення макромолекули відбувається шляхом з'єднання декількох мономерних молекул.

В більшості випадків для полімеризації використовують мономери, які містять кратні зв'язки C=C, C≡C, C=O, C≡N та ін. Макромолекули утворюються внаслідок розкриття цих кратних зв'язків:



В цьому випадку змінюється електронна структура зв'язків. Такий процес називається ланцюговою полімеризацією.

В цьому випадку характер хімічних зв'язків не змінюється.

В обох випадках елементарний склад молекули не відрізняється від складу вихідного мономеру, тобто в результаті реакції полімеризації не утворюються які-небудь побічні продукти.

В процесі полімеризації можуть брати участь як мономери, що мають однаковий хімічний склад, так і різні мономери, тому розрізняють гомополімеризацію та співполімеризацію.

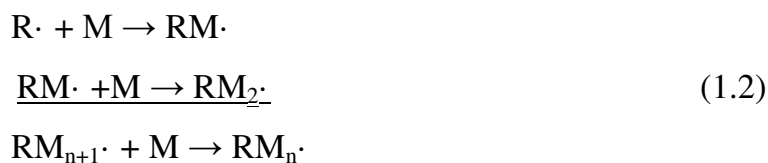
Ланцюгова полімеризація буває радикальна та іонна. Під час радикальної полімеризації активним центром є вільний радикал та акт росту ланцюга є гомохімічною реакцією, а під час іонної полімеризації активні центри – іони чи поляризовані молекули і розкриття подвійного зв'язка (або циклу) відбувається гетеролітично.

В процесі ланцюгової полімеризації можна виділити 3 основних стадії: 1) утворення активних центрів, 2) ріст ланцюга, 3) обрив ланцюга.

Найбільш широко використовується ініційована полімеризація за допомогою спеціально введених речовин – ініціаторів I, що здатні розпадатися з утворенням радикалів:

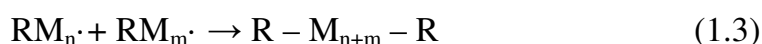


Ріст ланцюга являє собою ряд багаторазово повторюваних однотипних реакцій приєднання молекул мономера М до активного центру R·



Так як реакція росту ланцюга зворотна, то в рівновазі з активними центрами завжди залишається деяка кількість мономеру.

Обрив ланцюга виникає у результаті зіткнення макрорадикалів з активними центрами (що ростуть), з іншим макрорадикалом, з будь-якою іншою речовиною (наприклад, інгібітором) і т.д.:



Як видно, вихідний радикал R· є кінцевою ланкою макромолекули.

Наряду з цими основними стадіями процесу полімеризації можуть мати місце реакції передачі ланцюга. В залежності від того, що виступає в ролі передавача ланцюга на полімер, наприклад, розчинник і т.п. При цьому активний центр зростаючої макромолекули переходить на будь-яку іншу частинку X та починає ріст нової макромолекули.



Реакції передачі широко використовуються під час синтезу полімерів для регулювання їх молекулярної маси, для утворення привитих співполімерів і т.д.

Ступінь полімеризації:

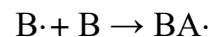
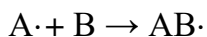
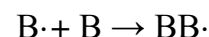
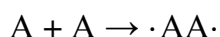
$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{\text{утв}}}, \quad (1.5)$$

де  $V_p$  – швидкість реакції росту ланцюга (1.2),  $V_{\text{утв}}$  – швидкість реакції обриву ланцюга (1.3).

Чим більше швидкість обриву ланцюга у порівнянні зі швидкістю росту, тим швидше зростаючий макрорадикал перетвориться на неактивну макромолекулу і тим меншою буде молекулярна маса полімеру. Молекулярна маса полімеру, що утворюється при ініційованій полімеризації, обернено пропорційна концентрації ініціатора:

$$\bar{P} = K \frac{1}{\sqrt{[I]}} \quad (1.6)$$

Для співполімеризації характерні ті ж стадії ініціювання, росту та обриву ланцюга. Але схема ускладнюється, так як під час співполімеризації двох мономерів А та В необхідно враховувати 4 реакції росту ланцюга:



Метод спільної полімеризації двох або більше мономерів має велике практичне значення, так як дозволяє розширити кількість мономерів, оскільки в ряді випадків мономер, які погано полімеризуються, можуть добре полімеризуватися з іншими мономерами.

Цим методом здійснюється також направлена зміна властивостей полімерів, надання їм нових властивостей.

Шляхом сумісної полімеризації можна отримати не тільки лінійні полімери, але також і тримірні (зшиті) полімери, які утворюються в тому випадку, якщо один з мономерів має два і більше подвійних зв'язки (наприклад, дивінілбензол, диаліловий ефір двоосновної кислоти і т.д.). Зшиті полімери неплавкі та нерозчинні. В підходящих розчинниках вони можуть лише набухати, поглинаючи велику кількість розчинника. При цьому змінюється їх маса та об'єм.

Розрізняють необмежене та обмежене набухання. Необмежене набухання, характерне для лінійних та розгалужених полімерів, призводить до утворення істинних розчинів полімерів. Обмежене набухання характерне для лінійних та розгалужених полімерів при контакті з поганими розчинниками, а також полімерам, що мають просторову структуру. Обмежене набухання оцінюється набуханням, тобто відношенням зміни об'єму чи маси зразка, що набух, до об'єму чи маси вихідного зразка. У просторових полімерів набухання зменшується зі збільшенням частоти тримірної сітки (у випадку гранично частоті сітки набухання практично не відбувається).

### Способи проведення полімеризації

Полімеризація може бути здійснена наступними способами: в масі (блочна полімеризація), в розчині, в емульсії та суспензії, в твердій фазі.

Блочна полімеризація (полімеризація в масі) проводиться за відсутності розчинника. Недолік методу пов'язаний з труднощами швидкого відводу тепла, що виділяється під час реакції.

Полімеризацію в розчині проводять або в рідині, в якій розчиняється мономер та полімер, що утворюється (лаковий спосіб), або в середовищі, яке розчиняє тільки мономер.

Емульсійна полімеризація найбільш поширена при промисловому способі отримання полімерів. В якості середовища зазвичай використовують воду. Мономер повинен бути нерозчинний або погано розчинний у воді, для ініціювання використовують водорозчинні ініціатори. Для стабілізації емульсії використовують мила.

Полімеризацію у суспензії проводять, диспергуючи мономер у воді у присутності стабілізаторів (желатин). При цьому використовують радикальні ініціатори, розчинні в мономері.

Полімеризація в твердій фазі протікає при температурах близьких до температур плавлення мономерів.

Типові полімери, отримані за методом полімеризації - поліетилен, полівінілхлорид, полістирол та ін.

*Завдання 1.1. Дослідження полімеризації мономерів в залежності від кількості ініціатора.*

*Мета роботи:* отримати декілька зразків полімерів методом полімеризації за масою з різною кількістю ініціатора (0,1 – 3 відсотка від маси мономера); розрахувати вихід мономеру (в грамах і відсотках) та швидкість полімеризації (у відсотках за годину, у відсотках за хвилину, моль·л/с).

Приклад розрахунку: проведено полімеризацію 4 мл стиролу (мол. маса 104,14 г/моль;  $\rho = 0,903$  г/мл) при температурі 80°C протягом 4 годин з пероксидом бензоїлу (мол. маса 242,23 г/моль, 0,5% від маси мономера).

Маса стиролу дорівнює:  $4 \text{ мл} \cdot 0,903 \text{ г/мл} = 3,612 \text{ г}$ . Концентрація мономера дорівнює  $(3,612 \cdot 1000/4) = 903 \text{ г/л}$  або  $903/104,14 = 8,68 \text{ моль/л}$ . Ініціатора взято 0,5 % від маси стиролу, тобто  $3,612 \cdot 0,005 = 0,018 \text{ г}$ .

Вихід полімеру дорівнює 1,6 г або  $(1,6/3,612) \cdot 100 = 44 \%$ . Швидкість полімеризації дорівнює  $44/4 = 11 \%/год.$ , або  $44/(4 \cdot 60) = 0,182 \%/хв.$ , або  $(8,68 \cdot 0,44)/(4 \cdot 3600) = 26 \cdot 10^{-5}$  моль·л/с.

*Необхідні реактиви:* мономер (стирол, метилметакрилат); пероксид бензоїла, бензол або толуол, етиловий спирт (гідролізний) або петролейний ефір.

*Обладнання:* пробірки для виготовлення ампул, мікробюретка ємністю 5 мл, колби конічні ємністю 50 мл, стакани ємністю 250 мл, скляні палички, лійки, чашки Петрі, водяна баня.

#### Методика виконання

До кожної з 4-х ампул, які були витягнуті з пробірок, за вказівкою викладача наповнюють певною кількістю мономера – від 2 до 4 мл з різною кількістю ініціатора – від 0,1 до 3 % від маси мономера.

Після розчинення пероксиду бензоїлу в мономері ампулу необхідно запаяти, обгорнути фільтрувальним папером та поставити у водяну баню, нагріту до температури 80°C, при такій температурі тримають 2 години.

Після закінчення полімеризації охолоджені ампули відкривають, полімер розчиняють в бензолі або толуолі та переводять в осад спиртом або петролейним ефіром. Полімер, який випав в осад, фільтрують та сушать в чашках Петрі, які попередньо були зважені спочатку на повітрі, а потім у термостаті при температурі (60 – 70)°C.

Розраховують вихід полімеру та середню швидкість полімеризації. На основі отриманих даних роблять висновок про вплив кількості ініціатора на процес полімеризації мономеру.

*Завдання 1.2. Дослідження полімеризації мономерів у присутності розчинників.*

*Мета роботи:*

- одержати декілька зразків полімеру в розчині з використанням:
  - а) різних розчинників (бензолу, толуолу, карбон(IV) хлориду, етилацетату), або
  - б) з різною кількістю одного і того ж розчинника;



• розрахувати вихід полімеру (г або %) та швидкість полімеризації (%/год., %/хв., моль·л/с).

Приклад розрахунку: проведена полімеризація метилметакрилату (мол. маса 100,12 г/моль,  $\rho = 0,936$  г/мл) в толуолі в присутності 3% від маси мономера пероксиду бензоїлу (мол. маса 242,23 г/моль). Сумарний об'єм заправки 4 мл, із них мономера 3 мл та 1 мл розчинника. Полімеризація проводиться протягом 3 годин.

Кількість речовини метилметакрилату становить:

$$3 \cdot 0,936 = 2,808 \text{ г або } 2,808/100,12 = 0,028 \text{ моль}$$

Маса речовини ініціатора дорівнює 0,084 г.

Концентрація мономеру в розчині (мономер + розчинник) дорівнює:

$$(2,808 \cdot 1000/4) = 702 \text{ г/л або } 702/100,12 = 7,02 \text{ моль/л.}$$

Концентрація ініціатору в розчині складає:

$$(0,084 \cdot 1000/4) = 21 \text{ г/л або } 21/242,22 = 0,086 \text{ моль/л.}$$

Вихід полімеру складає 1,625 г або  $1,625/2,808 \approx 57 \%$ .

Швидкість полімеризації дорівнює  $57/3 = 19 \%$ /год. або  $(57 \cdot 3/60) = 0,316 \%$ /хв. або  $(7,026 \cdot 0,57)/(3 \cdot 3600) \approx 37 \cdot 10^{-5}$  моль·л/с.

*Необхідні реактиви:* мономер (стирол, метилметакрилат); пероксид бензоїлу, розчинники (бензол, толуол, карбон(IV) хлорид, етилацетат), етиловий спирт (гідролізний) або петролейний ефір.

*Обладнання:* пробірки для виготовлення ампул, мікробюретка ємністю 5 мл, колби конічні ємністю 50 мл, стакани ємністю 250 мл, скляні палички, лійки, чашки Петрі, водяна баня.

#### Методика виконання

Заготовлений розчин мономеру (12 – 15 мл стиrolу або метилметакрилату) з масовою часткою мономеру 2 % у пероксиді бензоїлу розподіляють за допомогою мікробюретки або градуйованої піпетки по 3 мл розчинника в кожену ампулу (у випадку використання різних розчинників) або містять від 1 до 4 мл розчинника (у випадку використання одного і того ж розчинника). Ампули необхідно запаяти,

обгорнути фільтрувальним папером та поставити у водяну баню, нагріту до температури 80°C, далі при цій температурі тримають 3 -4 години.

Після закінчення полімеризації охолоджені ампули відкривають, якщо необхідно, додають розчинник і полімер осаджують спиртом або петролейним ефіром. Полімер, який випав в осад, фільтрують та сушать в чашках Петрі, які попередньо були зважені спочатку на повітрі, а потім у термостаті при температурі (60 – 70)°C.

Розраховують вихід полімеру та середню швидкість полімеризації. Аналізують вплив присутності розчинника на процес полімеризації мономера.

*Завдання 1.3. Полімеризація та співполімеризація мономерів в присутності ініціатора.*

*Мета роботи:* отримати полімер та декілька зразків співполімеру з різною кількістю зшиваючої добавки (від 0,1 до 1 мл), визначити для отриманих речовин величину набухання та пояснити цю залежність.

*Необхідні реактиви:* мономер (стирол, метилметакрилат); пероксид бензоїлу, дивінілбензол або диметакрилатетиленгліколь, бензол або толуол.

*Обладнання:* пробірки для виготовлення ампул, піпетки градуйовані ємністю 1 мл і 5 мл, стакани ємністю 50 мл, лійка, водяна баня, пробірки для набухання, циліндр ємністю 10 мл.

#### Методика виконання

В стакан ємністю 50 мл додають 10 мл мономера (стиролу або метилметакрилату) і 0,2 г пероксиду бензоїлу. Після розчинення ініціатора в мономері отриманий розчин розподіляють за допомогою піпетки по 2 мл в кожну з чотирьох ампул, витягнутих з пробірок, та за вказівкою викладача додають у другу, третю та четверту ампулу певну кількість дивінілбензолу або диметакрилатетиленгліколю (від 0,1 до 1 мл). Ампули слід обережно запаяти, після охолодження перевіряють якість запайки, обгортають фільтрувальним папером та ставлять у водяну баню. Нагрівання проводять на киплячій бані протягом 2-х годин.

#### Вивчення набухання

Після закінчення полімеризації охолоджені ампули відкривають, отриману речовину відділяють від скла та подрібнюють. Із кожного зразка беруть наважку масою 1 г, розкладають в окремі пробірки, додають по 10 мл бензолу та залишають до наступного заняття. Потім слідкують за розчиненням або набуханням відповідних зразків, фільтрують розчинник, а речовину, яка набухла, зважують. Розрахунки набухання проводять за формулою:

$$P = \frac{W_{\text{наб}} - W_{\text{сух}}}{W_{\text{сух}}} \cdot 100\%$$

де  $P$  – набухання (в %),  $W_{\text{наб}}$  – наважка зразка, який набух (г),  $W_{\text{сух}}$  – наважка сухого зразка, (г).

За дослідженими даними будують графік залежності набухання від кількості зшиваючої добавки та дають теоретичне обґрунтування отриманим результатам роботи.

#### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАВДАНЬ.

1. Стирол – рідина, яка легко спалахує. У зв'язку з цим необхідно ухилятися відкритого полум'я, тертя та статичної електрики. Пара стиrolу токсична при вдиханні. Стикання шкіри з рідким стиролом слід уникати, щоб не спричинити подразнення.

2. Метилметакрилат – горюча речовина із загальною токсичною дією. При роботі з ним необхідна хороша вентиляція, відсутність вогню та іскор від обладнання.

3. Пероксид бензоїлу – вибухова речовина, особливо в сухому вигляді, при ударах, терті, нагріванні. Тому пероксид бензоїлу зберігають у закритих банках у вологому стані (як правило його зберігають під водою).

4. Запаювання ампул необхідно проводити тільки у захисній масці. Відкривати ампули необхідно тільки у визначеному місці і обережно, попередньо загорнувши ампули у тканину або папір.

При підготовці до виконання лабораторних завдань студент зобов'язаний засвоїти такі питання:

1. Що називається полімеризацією?

2. Основні стадії полімеризації та їх коротка характеристика.
3. Особливості процесу співполімеризації. Властивості полімерів тримірної будови.
4. Способи проведення полімеризації.
5. Методика виконання лабораторних завдань та проведення необхідних розрахунків.
6. Засоби безпеки при виконанні лабораторних завдань.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

### «СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ»

#### Теоретичні основи методу

Поліконденсація – це синтез високомолекулярних сполук з мономерних молекул, що супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин (води, спирту, аміаку, хлороводню і т.д.). Проте, в ряді випадків виділення низькомолекулярних речовин не відбувається. Елементарний склад полімеру при поліконденсації не співпадає з елементарним складом вихідних речовин.

Обов'язковою умовою отримання високомолекулярних сполук є біфункціональність (або поліфункціональність) мономерів.

Якщо в процесі поліконденсації беруть участь молекули мономеру однакової хімічної будови, що містять різні функціональні групи, то цей процес називається гомополіконденсацією:



Якщо в реакції беруть участь молекули мономеру різної хімічної будови, то цей процес називається гетерополіконденсацією:



Ріст ланцюга при поліконденсації протікає по ступінчатому механізму і відбувається за рахунок взаємодії функціональних груп в молекулах мономерів.

Одночасно з ростом ланцюга полімеру протікає ряд побічних реакцій, що ускладнюють протікання процесів поліконденсації. Це – деструктивні реакції, реакції між ланцюгами, реакції утворення циклів.

Молекулярна маса полімеру, що утворюється залежить від стану рівноваги (2.1) або (2.2). Для отримання полімеру з більшою молекулярною масою необхідно ці рівноваги змістити вправо, видаляючи зі сфери реакції просту речовину, що виділяється.

Ступінь поліконденсації:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_\alpha}}, \quad (2.3)$$

де  $K$  – константа рівноваги реакції (2.1) або (2.2),  $n_\alpha$  - мольна доля простої речовини, що виділяється під час реакції поліконденсації.

Молекулярна маса полімеру, що утворюється, залежить також від відношення концентрацій реагуючих мономерів – вона найбільша при стехіометричному співвідношенню.

При поліконденсації біфункціональних мономерів утворюються лінійні макромолекули. Якщо ж функціональність хоча б одного з вихідних мономерів більше двох, то утворюється полімер розгалуженої або просторової будови.

#### Способи проведення поліконденсації

Відомі чотири способи проведення поліконденсації: В розчині, в розплаві, на поверхні поділу двох фаз та в твердій фазі. Поліконденсація в розплаві є основним застосовуваним методом лінійної конденсації поліамідів, поліефірів та інших полімерів. Перевага цього методу – достатньо висока швидкість процесу та відсутність розчинників.

Типовими полімерами, отриманими за методом поліконденсації, є фенолоформальдегідні смоли, поліефіри, поліаміди та ін. На прикладі реакції між фенолами та альдегідами розглянемо деякі особливості процесу поліконденсації. В залежності від концентрації реагуючих речовин процес поліконденсації йде наступним чином:

#### **Рисунок**

Зірочкою показані можливі місця приєднання метиленових груп, так як реакційно здатними є атоми гідрогену, що знаходяться в орто- та пара- положеннях до гідроксильної групи. Якщо кількість формальдегіду не перевищує еквімолярного по відношенню до фенолу, утворюються лінійні термопластичні полімери (новолаки). Коли формальдегід утворюється у надлишку, тоді утворюються продукти поліконденсації (резоли), які під час нагрівання можуть переходити в неплавкий і нерозчинний стан, так як утворюється просторова структура за рахунок реакційно здатних атомів гідрогену, фенолу у надлишку метиленових груп (резити).

В присутності кислих каталізаторів при нестачі формальдегіду утворюються тільки термопластичні (новолачні) смоли; в присутності лужних каталізаторів утворюються термореактивні (резольні) смоли.

Новолачна смола при взаємодії з формальдегідом переходить в неплавкий і нерозчинний стан, так як в ній ще є реакційно здатні атоми гідрогену. Так,

наприклад, неплавкі і нерозчинні смоли можуть утворюватися при взаємодії новолаків з гексаметилентетраміном  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  (уротропіном). Гексаметилентетрамін при нагріванні розкладається з виділенням аміаку та формальдегіду, тому може бути використаний як затверджувач готової новолачної смоли.

*Мета роботи:* провести синтез фенол-формальдегідної новолачної смоли по одній з вказаних в таблиці рецептур, визначити температуру розм'якшення смоли методом «кільце-кулька», провести отвердіння невеликої частини новолаку і порівняти розчинність до і після отвердіння смоли.

*Необхідні реактиви:* фенол, формалін (30-40-ий % водний розчин), соляна кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), сірчана кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), щавлева кислота, уротропін, спирт, ацетон, спирто-бензольна суміш.

*Обладнання:* колба круглодонна ємністю 100 – 200 мл, холодильник Лібіха, водяна баня, фарфорова чашка, тугоплавка пробірка, повітряна баня, термометр, пробірки для визначення розчинності (6 шт.), прилад для визначення температури розм'якшення.

#### Методика виконання

В круглодонну колбу ємністю 100 – 200 мл вміщують обчислену кількість фенолу і формаліну відповідно до вказаної викладачем рецептури (див. таблицю 2.1). Після повного розчинення фенолу додають каталізатор, з'єднують колбу з холодильником Лібіха і нагрівають на водяній бані при  $90 - 100^\circ\text{C}$  до різкого розшарування рідини.

Після цього суміш додатково нагрівають при слабкому кипінні ще 30 хвилин, потім виливають у фарфорову чашку, дають відстоятись і зливають верхній водний шар. Рідку смолу, що залишилась у чашці, промивають теплою дистильованою водою до нейтральної реакції по метилоранжу, висушують при звичайному тиску, поступово підвищуючи температуру до  $200^\circ\text{C}$  на повітряній бані. Після цього гарячу смолу виливають на лист і після охолодження зважують, а потім використовують для визначення температури розм'якшення, розчинності в спирті, ацетоні, спирто-бензольній суміші і для отвердіння.

Для отвердіння четверту частину одержаної новолачної смоли вміщують у тугоплавку пробірку, додають до 10 % уротропіну і поступово нагрівають до

160 °С, при цьому продукт перетворюється на полімер просторової будови. Необхідно в цьому впевнитись, зіставивши результати дослідження розчинності до і після отвердіння.

Таблиця 2.1

Рецепти для добування новолачних смол.

№ рецептури	Фенол, моль	Формальдегід, моль	Каталізатор, % від фенолу		
			HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(COOH) <sub>2</sub>
1	1,12	1	1,0	-	-
2	1,14	1	-	0,3	-
3	1,16	1	1,5	-	1,0
4	1,18	1	-	0,3	-
5	1,20	1	1,0	-	-
6	1,42	1	1,0	-	1,0

#### Визначення температури розм'якшення методом «кілець і кульки»

Суть методу полягає в тому, що спочатку розтоплений полімер, залитий у форму у вигляді кільця і охолоджений в ній, повільно нагрівається в термостаті під дією постійного навантаження (кульки).

Прилад для визначення температури розм'якшення складається з двох стаканів, що входять один в інший. Зовнішній стакан служить термостатом, його заповнюють гліцерином. У внутрішній стакан вміщують латунний штатив з двома пластинами: верхня пластинка з трьома отворами для двох кілець і для термометра, а нижня пластинка пом'якшує удар при падінні кульки. Латунні кільця мають внутрішній діаметр 15,875 мм, висоту 6,75 мм і товщину обода 2,25 мм. Стальні кульки вагою 3,45 - 3,55 г мають діаметр 9,53 мм.

Кільця нагрівають до 50<sup>0</sup>С, вміщують на стальну пластинку і заливають до країв розтопленим полімером. Після охолодження надлишок полімеру зрізають гарячим ножом і встановивши на цю поверхню кульку, кільця переносять на верхню пластинку приладу. Прилад ставлять на сітку і ведуть нагрівання за допомогою пальника із швидкістю 1<sup>0</sup>С за хвилину.

За точку розм'якшення приймається температура, за якої кулька, що провисає у шарі полімеру, торкнеться нижньої платівки.



## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАВДАНЬ.

1. Слід пам'ятати, що фенол отруйний, тому при роботі з ним, особливо при подрібненні фенолу, необхідно надягати гумові рукавиці, обличчя захищати маскою з органічного скла. Якщо фенол потрапляє на шкіру, його потрібно ретельно змити, використовуючи тампон вати, змочений у спирті.
2. Формальдегід діє на слизові оболонки, дихальні шляхи і викликає подразнення шкіри, тому вражені місця на тілі слід промити водою, 2%-ним розчином соди і знову водою.
3. Кислоту, що потрапила на шкіру, необхідно витерти сухою ганчіркою, а потім промити сильним струменем води і розчином бікарбонату натрію.

При підготовці до виконання лабораторних завдань студент повинен засвоїти наступні питання:

1. Поняття про поліконденсацію. Основні закономірності процесу поліконденсації.
2. Вплив різних факторів на процес поліконденсації.
3. Способи проведення поліконденсації.
4. Методика проведення синтезу поліконденсаційних смол, умови та хімізм цих реакцій.
5. Методи визначення важливих температурних характеристик полімерів.
6. Засоби передостороги при виконанні лабораторних завдань.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

### «МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ»

#### Теоретичні основи методу

Механічні властивості полімерів – це комплекс властивостей, що визначають їх поведінку при дії механічних сил.

Під дією механічних сил всі полімери деформуються, а при прикладенні достатньо великих сил чи при довготривалій дії вони можуть руйнуватися. В зв'язку з цим розрізняють деформаційні властивості і характеристики міцності. Механічні властивості полімерів залежать від їх фізичного стану.

Високомолекулярні сполуки можуть існувати у двох фазових станах: аморфному (невпорядкованому) та кристалічному (упорядкованому).

Для полімерів характерні лише два агрегатних стани: твердий і рідкий.

Аморфні полімери мають таку особливість, що можуть знаходитися у трьох різних фізичних станах: склоподібному, високоеластичному, в'язкотекучому (рідкому).

Перехід з одного стану в інший характеризується температурою склування ( $T_c$ ) та температурою текучості ( $T_m$ ). Фактично, це інтервали температури, і тому можна говорити лише про середні  $T_c$  і  $T_m$ .

Деформація полімерів – це здатність полімерних матеріалів змінювати свою форму чи об'єм під дією зовнішніх сил. При прикладенні зовнішньої сили в склоподібних високомолекулярних сполуках можливі лише невеликі зміни міжатомних та міжмолекулярних відстаней та валентних кутів, для чого потребується велика енергія. У високомолекулярних сполук основний вид руху – зміна конформації молекул, що не потребують затрат великих енергій. У в'язкотекучому стані з'являється можливість взаємного переміщення молекул. У високомолекулярних сполук проявляються наступні види деформації: пружна, високоеластична, пластична.

Пружна (або зворотна) деформація пов'язана зі здатністю повністю відновлювати вихідну форму відразу після зняття навантаження та підпорядковується закону Гука. За законом Гука залежність між напругою  $\sigma$  (кг/см<sup>2</sup>) та відносною деформацією  $\epsilon$  виражається прямою лінією:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4.1)$$

де  $\varepsilon = \Delta x/x$  – відносна деформація, тангенс кута нахилу якої повинен бути постійним у всьому діапазоні напружень та деформацій; він рівний модулю пружності  $E$ .

Модуль пружності  $E$  (кг/см<sup>2</sup>) представляє собою напругу, яку необхідно прикласти до тіла для того, щоб відносна деформація дорівнювала одиниці. Чим менше модуль пружності  $E$ , тим більша деформація полімеру при даній напрузі.

Висока еластичність характерна лише для високомолекулярних сполук та обумовлена гнучкістю в ланцюгах макромолекул. Вона спостерігається у полімерів різної хімічної природи, наприклад, у поліетилену, поліізопрену (натурального каучуку) поліізобутилену, кремнійорганічних канчуків, у деяких неорганічних полімерів та ін.

При розтягненні високоеластичного каучуку залежність  $\sigma = f(\varepsilon)$  виражається  $S$  - подібною кривою деформації (рис 3.1.). На першій ділянці цієї кривої при малих напруженнях виконується закон Гука. Проте, при збільшенні напруги малим змінам  $\sigma$  відповідають великі зміни величини  $\varepsilon$  (друга ділянка кривої). Тут модуль високоеластичності малий. Наприклад, для каучуку  $E \sim 0,2 - 0,7$ , тобто майже близько до пружності газу ( $E \sim 0,1$ ), в той час як для сталі  $E = 216000$  мн/м<sup>2</sup>. Третя ділянка кривої відображає найбільшу зміну величини деформації при великих змінах напруги  $\sigma$ . Це відбувається внаслідок орієнтації макромолекул вдовж прикладеної сили та їх взаємної впорядкованості. При цьому зразок сильно деформуватися не може, модуль пружності зростає.

Для характеристики процесу деформації полімерів у високоеластичному стані використовують рівняння 2 закону термодинаміки:

$$dE = dU - TdS$$

Зміна вільної енергії  $dF$  дорівнює роботі деформації:

$$dF = dA = fdl$$

де  $f$  – сила;  $dl$  – зміна довжини зразка. Тоді:

$$fdl = dU - TdS,$$

звідки

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_T - T \left( \frac{dS}{dl} \right)_T$$

Оскільки при високоеластичній деформації внутрішня енергія системи змінюється незначно, тобто  $\frac{dU}{dl} = 0$ , то

$$f = -T \left( \frac{dS}{dl} \right)_T$$

Таким чином, робота деформації пов'язана зі зміною ентропії  $S$ . Під дією деформаційної сили макромолекули випрямляються, що супроводжується зменшенням числа можливих конформацій та призводить до зниження термодинамічної ймовірності чи ентропії. Після зняття сили макромолекули повертаються у вихідний звернутий стан, ентропія зростає, вільна енергія зменшується і зразок скорочується.

Високоеластична деформація спостерігається в області

$$T_c < T < T_m$$

Важливою особливістю деформації полімерів є її загальмованість, тобто відставання розвитку деформації в часі після прикладення сили (релаксація деформації). Початкова форма полімерного зразку, що зазнав зворотного розтягнення, відновлюється після спливу деякого часу після зняття навантаження.

Пластична (незворотна) деформація полімерів спостерігається при  $T > T_m$ . Вона обумовлена незворотним переміщенням макромолекул та їх сегментів. Незворотна деформація розвивається при будь-якій напрузі. Для твердих тіл потребується деяка найменша напруга, яка називається межею текучості.

Таким чином, на відміну від інших тіл, для полімерів характерні:

- 1) здатність до великих зворотних (високоеластичних) деформацій, що виникають під дією зовнішніх механічних сил;
- 2) яскраво виражені релаксаційні властивості;
- 3) залежність між загальним характером механічних властивостей та фізичним станом полімеру.

*Завдання 3.1. Вивчення залежності модуля еластичності полімерних матеріалів від величини навантаження.*

*Мета роботи:* провести виміри подовження кількох однакових зразків полімеру при різному навантаженні протягом певного часу; обчислити модуль еластичності  $E$  (кг/см<sup>2</sup>) за формулою:

$$E = P \cdot l_0 / \{b_0 h_0 (l_i - l_0)\}, \quad (3.1)$$

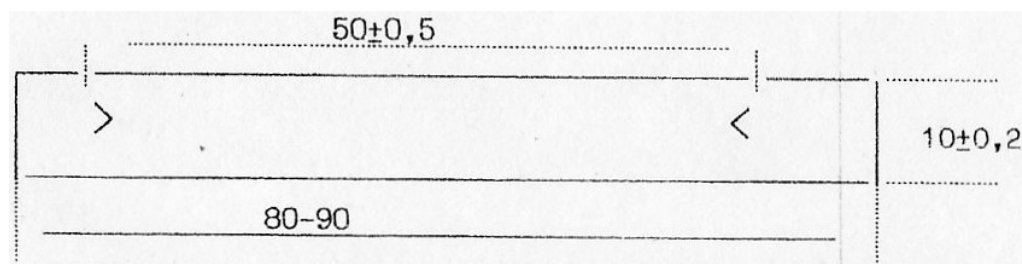
де  $l_0$  – довжина робочої ділянки до випробування (см);  $l_i$  – довжина робочої ділянки після певного часу навантаження (см),  $b_0$  – ширина зразка до випробування (см),  $h_0$  – товщина зразка до випробування, (см),  $P$  - навантаження, що діє на зразок (кг).

Модульний прилад представляє собою рамку, що складається з двох нерухомих планок, сполучених між собою поперечинами. На верхній поперечині закріплені нерухомі затискувачі, в яких з боків розташовані вимірюючі лінійки. Нижні затискувачі підвішуються до зразків. А до нижніх затискачів підвішуються стержні, необхідні для підтримки вантажу, що застосовується для розтягування досліджуваних зразків.

#### Методика виконання

Зразки полімерного матеріалу, що вивчаються, у вигляді смужок вміщують у затискувачі строго по місцям робочої ділянки. Кількість зразків повинна бути не менше трьох. Товщину зразка вимірюють з точністю до 0,01 мм мікрометром і за товщину зразка приймають середнє арифметичне з трьох показань.

#### Форма зразка полімеру



На чашку приладу в певній послідовності ставиться вантаж (необхідно враховувати вагу чашки зі стержнем).

Тривалість дії вантажу на зразок 15 хвилин, після перебігу цього часу з початку дії вантажу, вимірюють довжину зразків на лінійці приладу. У випадку виповзання зразків із затискувачів за довжину зразка приймають не відстань між затискувачами, а відстань між помітками робочої ділянки зразка. Після

”відпочинку” зразка протягом 5 хвилин досліджують дію наступного навантаження.

Величини наступних навантажень можуть бути наступними: (137,0; 157,0; 167,0; 177,0; 197,0) г.

За результатами досліду обчислюють модуль еластичності за формулою (3.1) і будують графік залежності в координатах  $E - P$ . Необхідно пояснити хід отриманої залежності, звернувши увагу при цьому на виконання закону Гука.

*Завдання 3.2. Вивчення залежності модуля еластичності полімерних матеріалів від природи матеріалу.*

*Мета роботи:* провести виміри подовження полімерних зразків різної хімічної природи під дією вантажу протягом певного часу.

#### Методика виконання.

Зразки 2-3 полімерів, що вивчаються за методикою, описаною в завданні 3.1, повинні мати форму смужок певних розмірів (див. рис в завданні 3.1). Їх вміщують в затискувачі модульного приладу строго на місця робочої ділянки. Кількість зразків для кожного з полімерів повинна бути не меншою трьох.

Вантаж ставиться на шальку приладу, при цьому враховується вага шальки зі стержнем. Величина вантажу в цілому не повинна перевищувати 200 г. Тривалість дії вантажу на зразок 10 хвилин, після чого вимірюють довжину зразка на лінійці приладу. При необхідності дію навантаження повторюють після ”відпочинку” зразка протягом 5 хвилин. Для кожного з полімерів обчислюють модуль еластичності  $E$ . Необхідно зіставити і пояснити результати, одержані для полімерних зразків різної хімічної природи.

При підготовці до виконання лабораторних завдань з розділу студент повинен засвоїти наступні питання:

1. Поняття про фазовий та агрегатний стан високомолекулярних сполук.
2. Особливості механічних властивостей полімерів.
3. Види деформації, їх коротка характеристика
4. Методика виконання лабораторних завдань.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

### «ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ МАС ПОЛІМЕРІВ»

#### Теоретичні основи методу

Молекулярна маса високомолекулярних сполук – одна з важливіших характеристик полімеру, що визначає його хімічні, фізичні та технологічні властивості. Так як під час синтезу полімерів завжди отримується суміш макромолекул різної молекулярної маси (різного ступеня полімеризації), то говорять про середнє значення молекулярної маси. Середня молекулярна маса  $\bar{M}$  являє собою масу всіх макромолекул, усереднена або за їх числом (середньочислова молекулярна маса  $\bar{M}_n$ ) або за масою окремих фракцій (середньомасова молекулярна маса  $\bar{M}_w$ ).

Наряду з середньою молекулярною масою, іншою важливою характеристикою полімерів є розподілення за молекулярними масами (молекулярно-масове розподілення – ММР) фракцій полімеру. Відклавши числову долю  $dN/dM$  або масову долю  $dY/dM$  макромолекул в залежності від їх молекулярних мас  $M_i$ , отримаємо наступні криві (рис. 4.1):

#### **Рисунок**

Півширина кривої характеризує діапазон молекулярних мас макромолекул, тобто ступінь полідисперсності.

Визначення полідисперсності полягає в розділенні полімеру на фракції, що містять макромолекули близькі за молекулярною масою, у встановленні маси кожної фракції в полімері та у визначенні середньої молекулярної маси цих фракцій. Фракціонування здійснюють на основі різної здатності макромолекул різних розмірів до розчинення або осадженню з розчинів.

Для визначення середніх молекулярних мас полімерів використовують різноманітні методи.

Для визначення середньочислових молекулярних мас використовують ті методи, які базуються на визначенні числа молекул в розбавлених розчинах полімерів, а саме: кріоскопія, ебуліоскопія, визначення кінцевих груп в макромолекулах, осмометрія.

Середньочислова молекулярна маса  $\bar{M}_n$  являє собою сумарну масу всіх молекул у зразку полімеру, віднесена до однієї молекули:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x},$$

де  $N_x$  - число молекул з молекулярною масою  $M_x$ .

Для визначення середньомасових молекулярних мас використовують ті методи, які базуються на застосуванні властивостей розчинів, що залежать від маси окремих макромолекул, наприклад, дифузії, седиментації, світлорозсіювання та ін.

Середньомасова молекулярна маса  $\bar{M}_w$  являє собою добуток маси всіх фракцій полімеру на молекулярну масу фракції:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_x M_x}{\sum W_x} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x},$$

де  $W_x$  - маса фракції з молекулярною масою  $M_x$  (тобто  $W_x = N_x M_x$ );  $N_x$  - число молекул з молекулярною масою  $M_x$ .

Як видно з рис. 4.1,  $\bar{M}_x < \bar{M}_w$ , причому відношення  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  звичайно більше 1 і є мірою полідисперсності полімеру.

Серед різних методів визначення молекулярних мас полімерів широко використовується віскозиметричний метод. Середньов'язкісна молекулярна маса  $\bar{M}_\eta$ , яка отримується за допомогою цього методу, близька до середньомасової молекулярної маси полімеру  $\bar{M}_w$ .

При використанні в'язкості для визначення  $\bar{M}_\eta$  використовують наступні поняття:

1) відносна в'язкість ( $\eta_{відн}$ ) – відношення часу витікання розчину ( $t$ ) до часу витікання розчинника ( $t_0$ ):

$$\eta_{відн} = \frac{t}{t_0} \quad (4.1)$$

2) питома в'язкість

$$\eta_{пит} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{відн} - 1 \quad (4.2)$$

3) приведена в'язкість ( $\eta_{пр}$ )



$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{num}}{c} \quad (4.3)$$

4) характеристична в'язкість

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{num}}{c} \quad (4.4)$$

Характеристичну в'язкість визначають графічною екстраполяцією значень  $\frac{\eta_{num}}{c}$ , отриманих для декількох концентрацій, до нульової концентрації.

Відносна ти питома в'язкості – величини, що не мають розміру, зворотні концентраціям.

Молекулярну масу полімеру віскозиметричним методом знаходять за рівнянням Марка-Хувинка:

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

де  $K$  – константа, що залежить від природи розчинника та полімеру,  $\alpha$  – константа, що характеризує форму макромолекул, може змінюватися від 0 (полімерна молекула має форму глобули) до 2 (для абсолютно жорсткої макромолекули).

Величини  $K$  та  $\alpha$  для полімерів у різних розчинниках визначають попередньо та наводять у довідникових таблицях.

У розчинах полімерів макромолекули постійно змінюють свою конформацію, що пов'язано з обертанням навколо одинарних зв'язків  $C - C$ , що здійснюється за рахунок теплової енергії. Середню конформацію полімерних ланцюгів можна вирахувати за допомогою статистичних методів. Зручною мірою середньої відстані між кінцями звернутої макромолекули є середньоквадратична відстань:

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{n} \cdot l,$$

де  $n$  – число сегментів ланцюга,  $l$  – довжина сегменту.

В розбавлених розчинах ізольовані макромолекули, внаслідок своєї здатності згинатися, набувають клубкоподібної форми. Під час обертання клубкоподібних молекул та їх поступальному пересуванню відбувається тертя сегментів макромолекул об молекули розчинника, що проявляється у збільшенні в'язкості розчину у порівнянні з в'язкістю чистого розчинника та оцінюється величиною  $[\eta]$ . Чим більше розмір клубка, тим більше сила тертя і тим більша величина  $[\eta]$ .

Таким чином, змінюючи характеристичну в'язкість розчинів полімеру в різних розчинниках, можна встановити, є розчинник хорошим чи поганим: в'язкість розчину полімеру в хорошому розчиннику буде більша, ніж в поганому.

Вивчаючи в'язкість розчинів полімерів, можна визначити молекулярну масу полімеру, а також характер взаємодії полімеру з розчинником.

*Мета роботи:* провести вимірювання в'язкості розчинів полімерів за одним із запропонованих нижче варіантів з використанням віскозиметру Оствальда або віскозиметру Уббелюде. Провести обробку експериментальних даних за методом найменших квадратів і обчислити молекулярну масу полімеру.

*Необхідні реактиви:* зразки полімерів (полістирол, поліметилметакрилат, полівінілхлорид, поліакрилонітрил, полівінілацетат); розчинники (бензол, толуол, ацетон, метиловий спирт, хлороформ, циклогексан, диметилформаїд).

*Обладнання:* віскозиметр Оствальда, віскозиметр Уббелюде, секундомір, колби конічні ємністю 50 мл, піпетки ємністю 10 мл, піпетки градуйовані ємністю 5 мл і 10 мл, скляні фільтри № 1 і № 2.

Правила роботи з віскозиметрами Оствальда і Уббелюде.

Віскозиметр Оствальда застосовується для визначення в'язкості при одній концентрації. При його використанні необхідно заливати у віскозиметр однакові кількості розчинника і розчинів, так, щоб рівень їх у кульці був завжди однаковий.

Віскозиметр Уббелюде застосовується у тому випадку, коли встановлюються значення в'язкості при різних концентраціях через розведення в ньому вихідного розчину полімеру. При цьому висота стовпа рідини, що створює тиск, не залежить від об'єму досліджуваного розчину, оскільки введення третьої трубки перериває потік розчину в кінці капіляра, створюючи так званий "підвісний" рівень.

Віскозиметри перед вимірюванням слід ретельно вимити та висушити. Після проведення вимірювання необхідно кілька разів промити віскозиметр чистим розчинником, який використовувався для приготування розчину досліджуваного полімеру, обов'язково прополіскуючи капіляр і вимірювальну кульку. Розчини полімерів, що використовуються, не повинні містити зважених частинок, які

можуть засмітити капіляр, тому необхідно проводити фільтрування розчинів через скляний фільтр № 1 або № 2. Розчинники повніші бути висушені та перегнані.

#### Методика виконання

Для визначення молекулярної маси полімерів (конкретно зразок вказує викладач) за допомогою віскозиметру Оствальда необхідно приготувати розчин концентрації 1 г /100 мл розчинника.

Приготування розчину полімеру провести на попередньому занятті, при цьому пам'ятати про те, що наважку полімеру вміщують у суху колбу і, доливаючи необхідну кількість розчинника, розчин не перемішують.

Потім розведенням вихідного розчину готують 4 розчини по 15 мл таких концентрацій: (0,2; 0,4; 0,6; 0,8) г/100 мл розчинника. (За вказівкою викладача можливий інший спосіб приготування цих розчинів - з окремих наважок полімеру).

Спочатку вимірюють час витікання розчинника ( $t_0$ ). Для цього через широку трубку віскозиметру заливають 10 мл розчинника. За допомогою груші медичної затягують розчинник по капіляру вище верхньої позначки, включають секундомір і відмічають час, за який рідина дійде до нижньої відмітки. Час витікання визначають не менше трьох разів і беруть середнє значення як час витікання розчинника.

Після повторного сушіння віскозиметру аналогічно вимірюють час витікання розчину полімеру, починаючи з розчину з найменшою концентрацією, і одержують результати  $t_1, t_2, t_3, t_4$ .

Результати вимірювань записують за формою, наведеною в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Форма представлення результатів вимірювань.

№ з/п	$t_0, c$	$t_1, c$	$t_2, c$	$t_3, c$	$t_4, c$
1					
2					
3					
середнє значення					

За одержаними даними обчислюють відносну, питому і наведену величини в'язкості за формулами:

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**  
(4.1)

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**  
(4.2)

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**  
(4.3)

де  $t_i$  – час витікання  $i$ -го розчину полімеру;  $c$ -концентрація розчину (г/100 мл розчинника).

Результати розрахунків записують до таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Форма представлення результатів розрахунків.

Концентрація розчину $c$ (г/100мл розчинника)	$t$ (с), середнє значення	<b>Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.</b>	<b>Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.</b>	<b>Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.</b>

Потім будують графік залежності наведеної в'язкості від концентрації розчину і екстраполяцією одержаної залежності до нульової концентрації знаходять величину характеристичної в'язкості  $[\eta]$  як відрізок, що відтинається прямою на осі ординат (рис 4.1.)

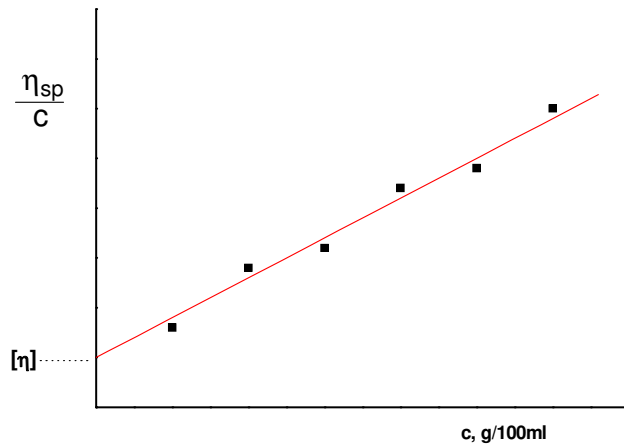


Рис 4.1 Залежність питомої в'язкості від концентрації

Точніше  $[\eta]$  розраховується за допомогою методу найменших квадратів як вільний член рівняння:

$$\frac{[\eta]_{num}}{c} = [\eta] + a \cdot c, \quad (4.4)$$

де  $a$  - числовий коефіцієнт (тангенс куту нахилу прямої).

Використовуючи величину  $[\eta]$  і дані  $K$  та  $\alpha$  (табл. 4.3), обчислюють молекулярну масу за рівнянням Марка-Хувінка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (4.5)$$

де  $M$  - молекулярна маса:

$$M = \exp\{(\ln[\eta] - \ln K)/\alpha\}. \quad (4.6)$$

Для визначення молекулярної маси полімерів за допомогою віскозиметру Уббелодє готують розчин концентрації 1 г/100 мл розчинника (полімер і розчинник вказуються викладачем).

Як і в попередньому варіанті, спочатку вимірюють час витікання розчинника -  $t_0$ , розчин студенти готують заздалегідь.

Після цього в сухий віскозиметр вміщують 10 мл вихідного розчину полімеру, спочатку ретельно змішаного, і вимірюють час його витікання. Оскільки віскозиметр такої конструкції дає можливість розводити розчин прямо у віскозиметрі, відпадає необхідність заздалегідь готувати розчин різної концентрації. Розведення проводять не менш чотирьох разів, кожен раз перемішуючи розчини обертальним рухом і витримуючи їх близько 10 хвилин.

Розведення розчинів полімерів проводять послідовно таким чином:

- 1) 10 мл розчину полістиролу + 4, 2, 4 мл бензолу (толуолу);
- 2) 10 мл розчину поліметілметакрилату + 4, 2, 4 мл бензолу (толуолу);
- 3) 10 мл розчину поліакрилонітрилу + 4, 2, 4 мл диметилформаміду;
- 4) 10 мл розчину полівінілхлориду + 3, 2, 3 мл циклогексанолу;
- 5) 10 мл розчину полівінілацетату + 4, 4, 2 мл метанолу (ацетону).

Після кожного розведення виміряють час витікання розчину полімеру не менше трьох разів і отримують середнє значення  $t_i$ , записуючи у журнал за належною формою (таблиця 4.1).

Використовуючи отримані результати, обчислюють величини відповідних значень в'язкості за формулами (4.1) - (4.3) і заносять до таблиці 4.2.

Концентрацію розчину (г /100 мл розчинника) обчислюють за формулою:

$$c = \frac{m \cdot V_1 \cdot 100}{V(V_1 + V_2) \cdot d_1/d_2}, \quad (4.7)$$

де  $m$  - наважа полімеру (г);  $v, v_1, v_2$  - об'єми (мл) відповідно розчинника, вихідного розчину, вміщеного у віскозиметр, і розчинника, доданого до віскозиметра для розведення розчину;  $d_1/d_2$  - відношення густини розчинника при різних температурах; якщо температура не змінюється, то приймається рівним одиниці.

За одержаними даними обчислюють  $[\eta]$  і розраховують молекулярну масу  $M$ .

#### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАВДАНЬ

1. Слід обережно поводитись з розчинниками (бензол, толуол та ін.), оскільки вони вогнебезпечні, легко спалахують.
2. При набиранні піпеткою розчинників і розчинів полімерів необхідно користуватись медичною грушею.
3. Проводити експерименти у віддаленні від нагрівальних приладів і газу.

При підготовці до виконання лабораторних завдань студент повинен засвоїти наступні питання:

1. Поняття про середню молекулярну масу і молекулярно-масовий розподіл полімеру.
2. Методи визначення молекулярних мас полімерів.

3. В'язкість розчинів полімерів. Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси полімерів.

4. Визначення молекулярної маси полімерів за вмістом кінцевих груп.

5. Методика виконання лабораторних завдань. Порядок роботи і обробка експериментальних даних.

6. Засоби безпеки при виконанні роботи.

Таблиця 4.4  
Значення констант  $K$  і  $\alpha$  для деяких полімерів

Полімер	Розчинник	Температура °C	$K, 10^{-4}$	$\alpha$
полістирол	бензол	20	1,23	0,72
полістирол	толуол	25	1,34	0,71
полівінілхлорид	циклогексанол	25	0,20	0,56
поліметилакрилат	бензол	30	0,45	0,78
поліметилакрилат	толуол	30	0,31	0,58
поліметилметакрилат	ацетон	25	0,75	0,70
поліметилметакрилат	хлороформ	25	0,48	0,80
поліметилметакрилат	толуол	25	0,71	0,73
поліметилметакрилат	бензол	25	0,94	0,76
поліакриламід	вода	25	0,63	0,80
поліакрилонітрил	диметилформаїд	25	2,33	0,75
полівініловий спирт	вода	25	3,00	0,50
полівінілацетат	ацетон	20	1,02	0,72
полівінілацетат	хлороформ	20	1,58	0,74
ацетат целюлози	ацетон	25	1,49	0,82
каучук	толуол	25	500	0,67

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

### «ІОНООБМІННІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ СІТЧАТОЇ БУДОВИ»

#### Теоретичні основи методу

Поліелектроліти сітчатої будови – іоніти отримали широке практичне застосування в аналітичній хімії, водопідготовці, гідрометалургії та інших галузях промисловості.

Іоніт можна представити у вигляді макромолекулярного каркасу, що містить функціональні угруповання, які здатні дисоціювати на іони. В силу цього в каркасі з'являться позитивні чи негативні фіксовані заряди, які компенсуються зарядами іонів протилежного знаку, так що в цілому іоніт залишається нейтральним. Іони, що компенсують заряд каркасу, носять назву протиіон.

#### **РИСУНОК**

Якщо іоніт, що містить протиіони виду А, помістити в розчин, в якому знаходяться іони іншого виду В, то іони А будуть залишати іоніт і переходити в розчин, а іони В будуть в еквівалентній кількості переходити в іоніт. При досягненні рівноваги іоніт і розчин будуть містити іони А та В у певному співвідношенні, що визначається константою іонообмінної рівноваги. При обміні іонів відбувається також набухання іоніту, що викликане поглиненням молекул розчинника, а також молекулярна адсорбція розчинених солей, при поглиненні яких разом з протиіонами в іоніт може проникнути певна кількість рухливих іонів одного і того ж знаку, що і заряд каркасу. Такі іони мають назву коіонів.

З електрохімічної точки зору іоніт являє собою нерозчинний полівалентний іон з негативним чи позитивним зарядом, оточений рухливими іонами протилежного знаку. Якщо високомолекулярний каркас іоніту має негативно заряджені фіксовані заряди, він здатен адсорбувати з розчину та обмінювати катіони. Такий іоніт називається катіонітом. Він має кислотні властивості. Навпаки, в аніонітах на високомолекулярному каркасі фіксовані позитивні заряди, а такий іоніт може брати участь в процесах обміну аніонів. Аніоніти мають основні властивості.

В залежності від хімічного складу та ступеня дисоціації іоногенних груп іоніти поділяють на чотири групи:

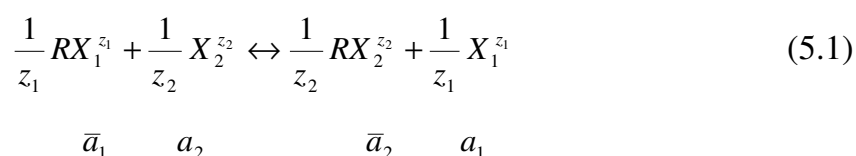


- 1) сильнокислотні катіоніти, що містять в основному сульфогрупи чи фосфорнокислі групи ( -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>);
- 2) слабокислотні катіоніти, що містять в основному карбоксильні групи (-COOH);
- 3) сильно основні аніоніти, що містять активні групи чотиривалентної амонійної основи або піридинові групи (≡N<sup>+</sup>);
- 4) слабоосновні аніоніти, що містять вторичні та третичні аміногрупи (>NH; ≡N).

Синтетичні іонообмінні смоли отримують шляхом полімеризації та поліконденсації.

Асортимент іонів щорічно збільшується, оскільки для вирішення численних практичних питань неможливо застосовувати іонообмінні смоли одних і тих видів. У ряді випадків створюються спеціальні іонообмінні смоли з особливими властивостями, з урахуванням умов їх конкретного застосування, наприклад, селективні смоли, що здатні вибірково поглинати іони або теплостійкі іоніти, що застосовуються при високих температурах.

Запропоновані різні рівняння для опису іонообмінних рівноваг. Одним з таких рівнянь є рівняння Б. П. Нікольського, засновані на законі дії мас. Для реакції іонного обміну, записаної у вигляді:



воно має вигляд:

$$K = \frac{\bar{a}_1^{1/z_1} \cdot a_2^{1/z_2}}{\bar{a}_2^{1/z_2} \cdot a_1^{1/z_1}} \quad (5.2)$$

де  $\bar{a}_1$  та  $\bar{a}_2$  - активності іонів, що обмінюються, які знаходяться в іоніті;  $a_1$  та  $a_2$  - активності цих іонів в об'ємі розчину;  $z_1$  та  $z_2$  їх валентності (заряди).

Константа рівноваги  $K$  називається термодинамічною константою іонного обміну. На практиці звичайно використовують концентраційними константами іонного обміну. Константи іонного обміну дозволяють кількісно характеризувати здатність іонітів до обміну іонів. З рівняння (5.2) видно, що чим менше величина константи іонного обміну, тим більше рівновага (5.2) зміщена вправо.

Важливою характеристикою іонітів є їх повна об'ємна ємність (ПОЄ), яка визначається кількістю активних іоногенних груп, які входять в склад іоніту, і є постійною величиною, що відповідає стану граничного насичення всіх здатних до іонного обміну груп іоніту. Вона показує кількість міліграм-еквівалентів іонів, поглинених 1 грамом сухого іоніту чи 1 см<sup>3</sup> набухлого іоніту.

Для визначення об'ємної ємності іонітів існує два основних методи: статичний та динамічний. Звичайно іоніти застосовують у водневій та гідроксильній формах. Обмінна ємність, визначена в статичних умовах, може відрізнитися від величини, отриманої в динамічних умовах.

Обмінна ємність в динамічних умовах характеризується двома показниками: динамічною обмінною ємністю (ДОЄ) та повною динамічною обмінною ємністю (ПДОЄ). Динамічна обмінна ємність до проскоку являє собою ємність іоніту, що визначається за появою даного іона у розчині, що витікає з колонки. Повна динамічна об'ємна ємність визначається за повним припиненням вилучення даного іону з розчину. Цю різницю можна представити у графічному вигляді (рис 5.2)

#### Рисунок

ДОЄ визначається площею прямокутника (рис.5.2,а), основою якого є об'єм (в літрах) розчину, що витікає з колонки до настання проскоку, а висота – вихідна концентрація іону, що обмінюється. ПДОЄ виражається площею над вихідною хроматографічною кривою (рис. 5.2, б) і може бути визначена як інтеграл

$$S_{\text{амбN}} = \int_a^b y dx.$$

*Завдання 5.1. Визначення повної ємності катіонів.*

*Мета роботи:* провести визначення повної обмінної ємності катіонів за лугом в статистичних умовах (марку катіоніту вказує викладач).

Величину повної обмінної ємності виражають в *ммоль еквівалентів на г іоніту* або (застарілий спосіб) в *мг-екв/г* і визначають за формулою:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \tag{5.1}$$

де  $V$  – об'єм розчину лугу (мл), яким заливається наважка іоніту;  $N_1$  – молярна концентрація еквівалентів (нормальність) вихідного розчину лугу;  $N_2$  – молярна концентрація еквівалентів (нормальність) розчину лугу після контакту з наважкою іоніту;  $m$  – наважка іоніту (г).

*Необхідні реактиви:* розчин NaOH з концентрацією 0,1 моль/л, розчин HCl з концентрацією 0,1 моль/л, метилоранж, катіоніти КУ-1, КУ-2, КБ-4, КФУ, КФ-1 та інші.

*Обладнання:* колби конічної ємністю 100 мл, бюретка ємністю 25 мл, піпетка ємністю 10 мл, лійки.

#### Методика виконання.

Дві наважки катіоніту у водневій формі по 0,1 г вміщують в плоскодонні колбочки і заливають точно відміреною кількістю (по 25 мл) розчину лугу і залишають до наступного заняття. Потім катіоніт відділяють від розчину фільтруванням і аліквотну частину (звичайно по 10 мл) розчину титрують розчином соляної кислоти в присутності метилоранжу. Величину повної обмінної ємності катіоніту обчислюють за формулою (5.1).

#### *Завдання 5.2. Визначення повної обмінної ємності аніонітів.*

*Мета роботи:* провести визначення повної обмінної ємності аніонітів за кислотою в статичних умовах (марку аніоніту вказує викладач).

*Необхідні реактиви:* розчин NaOH з концентрацією 0,1 моль/л, розчин HCl з концентрацією 0,1 моль/л, метилоранж, аніоніти АВ-15, АВ-17, ЗАЗ-10П, АН-2Ф, АН-15 та інші.

*Обладнання:* колби конічні ємністю 100 мл, бюретка ємністю 25 мл, піпетка ємністю 10 мл, лійки.

#### Методика виконання.

Дві наважки аніоніту у гідроксильній формі по 0,1 г вміщують в плоскодонні колбочки і заливають точно відміреною кількістю (по 25 мл) розчину HCl і залишають до наступного заняття. Потім аніоніт відділяють від розчину фільтруванням і аліквотну частину (звичайно по 10 мл) розчину титрують

розчином NaOH в присутності метилоранжу. Величину повної обмінної ємності катіоніту обчислюю за формулою:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.}, \quad (4.2)$$

де  $V$  – об'єм розчину соляної кислоти (мл), яким заливається наважка іоніту;  $N_1$  – молярна концентрація еквівалентів (нормальність) вихідного розчину кислоти;  $N_2$  – молярна концентрація еквівалентів (нормальність) розчину кислоти після контакту з наважкою іоніту;  $m$  – наважка іоніту (г).

*Завдання 5.3. Визначення обмінної ємності катіонітів за металом в статичних умовах.*

*Мета роботи:* провести визначення обмінної ємності катіоніту у водневій або натрієвій формах за розчином солі металу (кальцію, магнію, купруму, нікелю, цинку, кадмію) в статичних умовах (марку іоніту і сіль металу вказує викладач).

*Необхідні реактиви:* розчин солей з визначеною концентрацією 0,01 – 0,05 моль еквівалентів/л (0,01 – 0,05 н), розчин трилону Б (0,05 н), аміачний буферний розчин, аміак концентрований, аміак розведений 1:1, розчин NaOH, комплексометричні індикатори мурексид, хром темносиній, катіоніти.

*Обладнання:* колби конічні ємністю 100 мл, бюретка ємністю 25 мл, піпетка ємністю 10 мл, лійки, циліндри ємністю 5 – 10 мл.

#### Методика виконання.

Дві наважки іоніту в  $H^+$  - формі по 0,1 г вміщують в плоскодонні колбочки і заливають точно відміреною кількістю (по 25 мл) розчину солі металу і залишають до наступного заняття. Потім іоніт відділяють від розчину фільтруванням і аліквотну частину (звичайно по 10 мл) розчину титрують розчином трилону Б за нижчеописаними методиками.

Величину обмінної ємності визначають за формулою:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.}, \quad (5.3)$$

де  $V$  – об'єм розчину металу (мл), яким заливається наважка іоніту,  $N_1$  – молярна концентрація еквівалентів (нормальність) вихідного розчину солі,  $N_2$  – молярна концентрація еквівалентів (нормальність) розчину солі після контакту з наважкою іоніту,  $m$  – наважка іоніту (г).

Методика тригонометричного визначення концентрацій іонів металів в розчинах.

$\text{Ca}^{2+}$ : до 10 мл розчину солі, вміщених в колбу, додати 2 мл розчину  $\text{NaOH}$  з концентрацією 2 моль/л, мурексид на кінчику шпателя і титрувати розчином трилону Б до світло-фіолетового забарвлення розчину.

$\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ : до 10 мл розчину солі, вміщених в конус, додати 2-5 мл аміачного буферного розчину, 20-30 мл дистильованої води, крихітку хромтемносинього і титрувати розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину з фіолетового до яскраво-синього.

$\text{Ni}^{2+}$ : до 10 мл розчину солі, вміщених в колбу, додати 5-10 мл концентрованого аміаку і невелику кількість мурексиду, титрувати розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину з яскраво-жовтого до фіолетового.

$\text{Cu}^{2+}$ : до 10 мл розчину солі, вміщених в конус, додати 20-30 мл дистильованої води, невелику кількість мурексиду. В результаті розчин набуває блідо-жовте забарвлення. Його повільно титрують розчином трилону Б, в кінці титрування додають 6-7 крапель розчину аміаку 1:1, що приводить до появи зеленуватого забарвлення. Продовжують титрувати до синьо-фіолетового забарвлення.

*Завдання 5.4. Визначення повної обмінної ємності катіонів за металом в динамічних умовах.*

*Мета роботи:* провести визначення повної обмінної ємності катіоніту у водневій або натрієвій формах за розчином солі металу (кальцію, магнію, купрум, нікелю, цинку, кадмію) в динамічних умовах (марка іоніту, сіль металу і концентрація розчину солі вказується викладачем).

*Необхідні реактиви:* розчини солей з визначеною концентрацією 0,01-0,05 моль еквівалентів/л (0,01- 0,05 н), розчин трилону Б (0,01 і 0,05 н), аміачний буферний розчин, аміак концентрований, аміак розведений 1:1, розчин  $\text{NaOH}$

(2 моль/л), комплексометричні індикатори мурексид, хром темно-синій, катіоніти.

*Обладнання:* хроматографічна скляна колонка, краплинна лійка, бюретки ємністю 25 мл, піпетки ємністю 10 мл, лійки, градуйовані пробірки ємністю 25 мл, колби конічні ємністю 100 мл, стакан ємністю 50 мл.

#### Методика виконання

Наважку катіоніту 1 г вміщують в стакан ємністю 50 мл, заливають довільним об'ємом дистильованої води і залишають для набухання до наступного заняття. Потім катіоніт разом з водою переносять до раніш підготовленої колонки.

Лабораторна колонка являє собою скляну трубку, в якій іоніт утримується скляною ватою або поруватим скляним диском з внутрішнім діаметром 8-15 мм (рис.5.3). Оптимальне відношення висоти шару іоніту до діаметру колонки лежить в інтервалі 10:1—20:1.

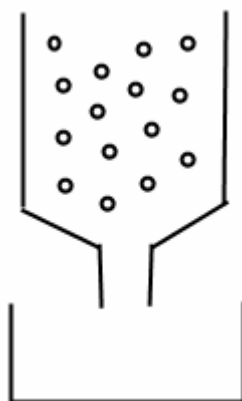


Рис.5.3 Хроматографічна колонка

Перед заповненням набухлим іонітом порожню колонку заливають водою і дають воді стекти так, щоб утримуючий матеріал був нею покритий. Після того, як наважка іоніту перенесено до колонки, відкривають отвір колонки і випускають воду доти, доки рівень води буде вищим іоніту на 1-3 см. При потраплянні у шар іоніту повітря необхідно заповнення колонки повторити заново.

Колонку закріплюють в штативі, потім до неї приєднують краплинну лійку, в якій знаходиться розчин солі металу. Під колонку підставляють мірчий циліндр або градуйовану пробірку і починають відбір розчину, що витікає з колонки. За допомогою затискувача встановлюють необхідну швидкість витікання (3-4 мл за



де  $c$  — концентрація іонів металу в порціях фільтрату, моль еквівалентів/л(н),  $X$  – концентрація іонів металу у вихідному розчині, моль еквівалентів/л(н),  $\epsilon_1$  дорівнює добутку  $V_1 \cdot X$  (площа прямокутника I),  $\epsilon_2$  дорівнює сумарній площі фігур I і II.

При підготовці до виконання лабораторних завдань студент повинен засвоїти наступні питання:

1. Природа поліелектролітів сітчастої будови.
2. Класифікація і методи синтезу іонітів.
3. Сутність іонообмінного процесу.
4. Обмінна ємність іонітів, методи її визначення.
5. Методика виконання лабораторних завдань.



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

### «ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ КИСЛОТНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ ЛІНІЙНОГО ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ»

#### Теоретичні основи методу

Поліелектроліти – це високомолекулярні сполуки, які містять функціональні групи, що здатні до електролітичної дисоціації (протонізації). В залежності від природи групи поліелектроліти можуть бути полікислотами, поліосновами або поліамфолітами. Прикладами полікислот слугують поліакрилова, поліметакрилова, поліоснов – полі-4-вінілпіридин, поліамфолітів – співполімер 2-метил-5-вілілпіридину та акрилової кислоти, а також білки та нуклеїнові кислоти. Поліелектроліти поєднують властивості незаряджених полімерів та низькомолекулярних електролітів та мають ряд специфічних особливостей, які виникають внаслідок взаємодії заряджених груп між собою та з оточуючими їх низькомолекулярними протонами.

Особливості електрохімічної поведінки розчинів поліелектролітів у порівнянні з розчинами низькомолекулярних електролітів наглядно проявляються при розгляді реакцій електролітичної дисоціації слабких електролітів. Варто пам'ятати, що в розчині низькомолекулярного електроліту, наприклад, слабкої кислоти, рівновага реакції електролітичної дисоціації описується рівнянням:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \rightleftharpoons \text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} + \text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (6.1)$$

де **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** - константа електролітичної дисоціації; **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** - ступінь дисоціації.

Для низькомолекулярних електролітів константа дисоціації характеристична і не залежить від концентрації, ступеня дисоціації електроліту. Вона пов'язана зі зміною стандартної енергії Гіббса дисоціації молекул **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** рівнянням:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} = \text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} + \text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.}$$

В розчині полімерної кислоти іонізаційна рівновага визначається кількістю функціональних груп в макромолекулі, що іонізуються. Тоді ступінь дисоціації такого поліелектроліту залежить від різних констант дисоціації. В розчині знаходяться молекули з усіма проміжними ступенями іонізації – від нейтральних до повністю іонізованих. Проте, зі збільшенням кількості іонізованих груп в макромолекулі їх розподілення звужується, і можна припустити, що кожна молекула має деякий середній заряд та середнім ступенем дисоціації. Варто звернути увагу на те, що для полімеру, який має велику кількість іоногенних груп, очевидно, не завжди можна встановити послідовні константи іонізації. Тому умовну константу дисоціації середньої іоногенної групи полііона визначають, як це прийнято в хімії низькомолекулярних сполук. В такому випадку буде, звичайно, змінюватися зі ступенем дисоціації, так як заряджений полімер буде взаємодіяти з іонами гідрогену. При цьому слід пам'ятати, що для іонізації кожної наступної групи необхідно здійснювати додаткову роботу проти сил електростатичного поля, що створюється макроіоном. Тому поліелектроліту на відміну від такої для низькомолекулярного електроліту буде залежати від ступеня його іонізації. Цю залежність можна врахувати виразивши рівняння (6.1) як суму та додаткового члена:

$$\text{Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.} \quad (6.2)$$

В цьому рівнянні характеризує енергію дисоціації ізольованої функціональної групи в умовах, коли електростатична взаємодія з іншими групами, що

іонізуються, відсутні, а **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** - це енергія, витрачена на видалення одного моля зарядів з моля частково ізольованих макромолекул, направлена проти електростатичних сил поля макроіона, яка може бути виражена як:

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

Тоді рівняння дисоціації для полі кислоти набуває вигляду:

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

(6.3)

Для знаходження значень **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** криву титрування будують в координатах **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** Екстраполяцією значень **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** на **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** знаходять **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** За площею, яка обмежується кривою (**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** - вісь ординат, **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** - вісь абсцис при **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**), знаходять електростатичну складову вільної енергії макроіона зі ступенем іонізації **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, що впливає з рівняння:

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

(6.4)

Величина **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** залежить від іонної сили розчину, підвищення якої приводить до послаблення електростатичних взаємодій в полімерному ланцюгу внаслідок часткового екранування зарядів, і відповідно, до зменшення **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** та зменшення **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** На криву титрування поліелектроліту значно впливає геометрія макромолекули, тобто мікроструктура ланцюга та форма, яку приймає макромолекула в розчині (глобула, рихлий клубок, спіраль і т.п.). Якщо під час іонізації змінюється тільки

електростатична взаємодія в макромолекулі, то в рівнянні (4) величина **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** електростатична складова вільної енергії. Проте, іонізація поліелектроліту може супроводжуватися кооперативним конформаційним переходом молекулярних ланцюгів, тобто достатньо різкою зміною форми макромолекул в розчині. В такому випадку величина **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** включає не тільки електростатичну складову вільної енергії поліелектроліту, але і вільну енергію конформаційного переходу. Часто ці дві складові розділити на вдається. Іноді конформаційний перехід проявляється в аномальній поведінці кривих титрування, на яких можна виділити ділянки, що відповідають титруванню груп в макромолекулі, яка знаходиться в глобулярному, а потім і внаслідок конформаційного переходу, в клубкоподібному стані. Тоді повна зміна вільної енергії при іонізації буде складатися з вільної енергії власне іонізації **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, тобто переходу від неіонізованих до іонізованих функціональних груп, вільної енергії електростатичної взаємодії заряджених груп в ланцюгу **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** та вільної енергії конформаційного переходу. Варто врахувати, що певний вклад в загальну зміну вільної енергії іонізації вносить вільна енергія сольватації, що залежить від природи розчинника:

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

На відміну від поліакрилової кислоти, макромолекулам поліметакрилової кислоти в водному розчині притаманна вторинна структура, що стабілізована неполярними взаємодіями бокових металних груп і водневими зв'язками, внаслідок чого при її іонізації відбувається руйнування цієї структури, тобто відбувається конформаційний перехід. На кривій титрування структурованої полікислоти, представленої в координатах **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** (рис.6.1) можна виділити три ділянки:

- 1) початкове різке збільшення **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, що відповідає титруванню структурованої форми поліметакрилової кислоти;
- 2) горизонтальна ділянка, що відповідає конформаційному переходу;

3) полога ділянка підйому кривої, що відповідає іонізації макромолекули в неструктурованій формі.

Повна зміна енергії Гіббса, що припадає на моль ланок макромолекули, при повній іонізації можна визначити за рівнянням (6.4), по площі **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, обмеженою цією кривою при зміні **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** від 0 до 1.

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

Воно складається з вільної енергії (зміни енергії Гіббса) при іонізації карбоксильних груп **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, зміна енергії Гіббса за рахунок електростатичної взаємодії цих іонізованих груп **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** та енергії конформаційного переходу (зміни енергії Гіббса) **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** Якщо третя ділянка кривої, що відповідає іонізації неструктурованої форми полікислоти, екстрапольовати в область малих **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**, то площа **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** під екстрапольованою кривою дасть зміну енергії Гіббса гіпотетичного ланцюга, що знаходиться при всіх **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** в неструктурованій формі **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** Ця величина включає лише **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** та **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** По різниці площ **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** знаходять зміну енергії Гіббса при конформаційному переході в незарядженій молекулі полікислоти:

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

Виконавши потенціометричне титрування поліелектроліту при різних температурах, можна знайти термодинамічні характеристики відповідного конформаційного переходу.

Лінійні поліелектроліти, макромолекули яких зшиті за рахунок утворення хімічних зв'язків один з одним, являють собою просторово зшиті поліелектроліти,

не розчинні ні в якому розчиннику, але здатні до набухання в воді та інших полярних розчинниках завдяки наявності великої кількості полярних груп. Такі поліелектроліти називають іонітами, характерною їх властивістю є здатність до обміну іонів в розчині. Кількісною характеристикою здатності іоніту до іонного обміну є величина його обмінної ємності. Обмінну ємність іоніту найчастіше виражають в мг-екв поглинутого іону на 1 г сухого іоніту. Повна об'ємна ємність визначається кількістю іоногенних груп, що входять до складу іоніту, і є постійною величиною. Вона може бути визначена з кривої потенціометричного титрування.

Необхідно пам'ятати, що хоча іоніт представляє собою нерозчинний поліелектроліт, в набухломому стані він знаходиться в рівновазі з розчином, його функціональні групи здатні дисоціювати та можуть бути відтитровані звичайними кислотами чи основами. Показник константи дисоціації для зшитих поліелектролітів можна визначити за формулою:

**Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**

**(6.6)**

На відміну від рівняння (6.3) тут додатково виникають два останніх доданки, що пов'язано з розподіленням іонів між фазами внаслідок гетерогенності системи та набухання полімеру. Другий доданок не завжди можливо врахувати, і якщо катіон гранильного типу, то ступінь їх набухання не враховується, так як вона невелика. Передостанній доданок рівняння (6.6) враховує відмінності в концентрації іонів гідрогену в розчині та в фазі іоніту, внаслідок чого виникає потенціал між іонітом та розчином (доннановський потенціал).

Варто звернути увагу на те, що важливим методом визначення констант кислотної дисоціації полімерів є спектрофотометричний метод.

*Мета роботи:* отримання кривих потенціометричного титрування поліакрилової кислоти в присутності та відсутності фонового електроліту, побудова залежності рК від  $\alpha$  та знаходження значень рК поліакрилової кислоти.

*Необхідні реактиви:* водний розчин поліакрилової кислоти, водний розчин NaOH 0,1 н, суха сіль NaCl.

Методика виконання

Потенціометричне титрування проводять у термостатованій комірці при 25 С. 20 мл розчину ПАК (концентрація 0,1 г/дл) титрують 0,1 н розчином NaOH, додаючи титрант по 0,5 мл з одночасним контролем рН. Потім проводять титрування ПАК в присутності різних концентрацій NaCl (0,02н, 0,05н, 0,1н, 0,2н). Вимірювання рН проводять через кожні 0,5 мл добавленого лугу. Результати оформлюють у вигляді табл..6.3

Таблиця 6.3

№ проби	Об'єм розчину 0,1 н NaOH, мл	рН	$\alpha$	1- $\alpha$	Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.	Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.	Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.	Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

За одержаними результатами вимірювань будують криві потенціометричного титрування ПАК в присутності NaCl та без неї. Для знаходження  $\alpha$  приймають, що у відсутності лугу  $\alpha = 0$ , а у точці повної нейтралізації  $\alpha = 1$  і між кількістю добавленого лугу та  $\alpha$  пряма залежність. Розрахунок константи дисоціації ПАК в наявності NaCl та без неї проводять по рівнянню (6.3). Визначивши таким чином

$$pK_{\alpha} = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

будують залежність  $pK_{\alpha}$  від  $\alpha$ . Екстраполяцією залежності  $pK_{\alpha}$

від  $\alpha$  до  $\alpha = 0$  визначають константи дисоціації ПАК  $pK_0$  в наявності солі та без неї.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

### «ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ»

#### Теоретичні основи методу

Макромолекули високомолекулярних сполук складаються з багаторазово повторюваних ланок. Склад ланок залежить від вихідних молекул (мономерів), з яких утворені макромолекули, та від методу отримання макромолекул.

Хімічна класифікація визначається складом ланок та особливістю складу основного ланцюга макромолекули.

I клас. Карболанцюгові високомолекулярні сполуки:

- 1) насичені  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$ ;
- 2) ненасичені  $\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_n$  (полібутадієн);
- 3) ароматичні **рисунок** (поліфенілени).

II клас. Гетероциклічні високомолекулярні сполуки:

- 1) кисневмісні  $\text{-(CH}_2\text{-O)}_n$  (поліефіри);
- 2) нітрогеновмісні  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CO-NH}_n$  (поліаміди);
- 3) сульфуровмісні  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-S-S}_n$

III клас. Елементорганічні високомолекулярні сполуки:

- 1) полісиланоли **рисунок**
- 2) полі **рисунок**

IV клас. Неорганічні високомолекулярні сполуки. До них відносяться полі фосфати, карбон, сульфур, поліхелати, наприклад:

**рисунок**

V клас. Високомолекулярні сполуки з системою сполучених зв'язків:

полііни  $\text{-(C}\equiv\text{C-R-C}\equiv\text{C)}_n$

полінітрили  $\text{-(CR=N)}_n$

Ідентифікація – це встановлення ідентичності (тотожності) речовини, що досліджується з відомою високомолекулярною сполукою.

Характеристика та ідентифікація високомолекулярних сполук в основному здійснюється за допомогою хімічних реакцій, які можна поділити на дві групи. У першому випадку макромолекули піддаються руйнуванню і за отриманими продуктами деструкції, які вивчаються методами, відомими для



низькомолекулярних сполук, роблять висновки про будову молекул. У другому випадку контрольні реакції здійснюють за умови збереження структури макромолекул, при цьому утворюються похідні досліджуваних полімерів, які потім вивчаються певними методами.

У якісному аналізі полімерів використовується наявність у них певних атомів або груп атомів схильних до специфічних реакцій. Звичайно визначення властивостей для встановлення природи досліджуваної полімерної речовини проводять у певній послідовності: вивчають розчинність, поведінку полімеру у полум'ї і т.п.

Приклади ідентифікації:

1. Прозора пластмаса при внесенні в полум'я плавиться, полум'я коптить, відчувається солодкуватий запах, що нагадує запах гіацинтів. Під час пролізу виділяються пари мономеру. Реакція Шторха-Моравського негативна. Добре розчиняється при кімнатній температурі в бензолі та хлороформі, не розчиняються в спирті та бензолі.

Висновок: зразок – полістирол.

2. Шматочок смоли при внесенні в полум'я не загорається, відчувається запах фенолу та формальдегіду. Реакція продуктів пролізу лужна; реакція на азот позитивна. Розчиняється в ацетоні та спиртах; під час реакції Шторха-Моравського проявляється червоно-фіолетове забарвлення.

Висновок: зразок – феноло-формальдегідна смола.

Для більш повної характеристики проводять якісний елементний аналіз, а також реакції, що дозволяють встановити будову досліджуваної речовини: визначають молекулярну масу, фракційний склад і т.п.

*Мета роботи:* використовуючи якісні дані по розчинності, характеру специфічних реакцій, про поведінку в полум'ї та інші ознаки, ідентифікувати невідомий полімерний зразок.

#### Методика виконання

1. **Визначення розчинності.** 1 г досліджуваного полімеру (добре подрібненого) вміщують у пробірку з притертим корком, приливають 10 мл

розчинника (перелік розчинників див. у табл. 7.1) і залишають стояти 2 години при кімнатній температурі, час від часу струшуючи вміст пробірки. Через 2 години відмічають характер розчинності полімеру (розчиняється, нерозчинний та ін.).

2. **Реакція Шторха-Моравського.** Невеликий шматочок полімеру вміщують у суху пробірку, додають 2 мл оцтового ангідриду, нагрівають, потім охолоджують і приливають 3 краплини концентрованої сірчаної кислоти. Відмічають забарвлення розчину, що виникло, і спостерігають за послідовністю зміни забарвлення на протязі 30 хвилин (див. табл. 7.2).

3. **Горіння полімеру.** Невеличкий шматочок полімеру закріплюють на платиновому дроті і вносять у полум'я газового пальника на 5-10 хвилин. Відмічають забарвлення полум'я, ступінь горючості зразка, топиться чи ні, а також запах продуктів горіння (див. табл. 7. 2).

4. **Піроліз полімеру.** У суху тугоплавку пробірку з відводною трубкою вміщують 1-2 г полімеру і нагрівають полум'ям газового пальника (синім конусом). Газуваті продукти піролізу пропускають в пробірку, що містить 5-10 мл дистильованої води. Після закінчення піролізу стінки тугоплавкої пробірки обмивають кількома мл дистильованої води і приєднують цей розчин до дистилляту.

При проведенні піролізу визначають запах, характер забарвлення пари, появу дистилляту, реакцію розчину за лакмусом (див. табл. 7.2).

Одержаний розчин, що містить продукти піролізу, поділяють на кілька частин:

а) якщо реакція розчину кисла, то до однієї частини розчину додають 1 краплину 5 %-го розчину нітрату срібла. Утворення білого осаду буде свідчити про присутність хлору (можна говорити про наявність полівінілхлориду або його співполімерів);

б) якщо реакція розчину лужна, то його підкислюють 5 %-ою сірчаною кислотою (за лакмусом) і додають кілька крапель розчину фуксिनосірчистої кислоти. Поява синьо-фіолетового забарвлення свідчить про наявність формальдегіду;

в) до частини розчину додають Фелінгову рідтну. У випадку присутності альдегіду випадає червоний  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Реакцію на альдегіди дають продукти

конденсації альдегідів з фенолами, амінами, амідами, продукти поліконденсації альдегідів, полівінілацеталі та ін.;

г) до частини розчину додають кілька мл 1%-го розчину  $\text{FeCl}_3$ . У присутності фенолу розчин забарвлюється у фіолетовий колір;

д) якщо до частини розчину додати подвійну кількість за об'ємом етилового спирту і 2-3 краплини концентрованої сірчаної кислоти, то в присутності оцтової кислоти з'являється характерний запах оцтоетилового ефіру. Реакцію на оцтову кислоту дають полімери і співполімери вінілацетату і ацетилцелюлози.

**5. Відкриття ефірів карбонових кислот.** У пробірку вміщують шматочок полімеру і додають 1 мл спиртового розчину  $\text{NaOH}$ . Додають 1 краплину спиртового розчину солянокислого гідроксиламіну, струшують і залишають стояти протягом 5 хвилин, потім вміст пробірки кип'ятять півхвилини і додають 1 краплину розчину 1 %-го водного розчину  $\text{FeCl}_3$ .  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , що випадає в осад, розчиняють в 10 %-й соляній кислоті. Інтенсивне забарвлення вказує на присутність ефірів карбонових кислот. Забарвлення може бути дуже інтенсивним, тому для виявлення фіолетового кольору необхідне розведення водою. Таким методом можна ідентифікувати поліефірні смоли, полівінілацеталі, полівінілацетат.

**6. Відкриття полівінілового спирту.** Якщо до водного розчину полімеру додати кілька краплин розчину йоду в водному розчині йодиду калію і трохи підкислити соляною кислотою, то з'явиться синє забарвлення, що поступово темнішає при стоянні. Реакцію ведуть при кімнатній температурі, при нагріванні забарвлення зникає. У присутності соляної кислоти забарвлення зелене.

**7. Визначення фталевого ангідриду і фталатів.** Полімер у кількості до 1 г нагрівають в тугоплавкій пробірці на голому полум'ї з 2 г хімічно чистого фенолу і 1 мл сірчаної кислоти ( $\rho = 1,84$ ) до утворення коричневого стопу. Після охолодження вміст пробірки розбавляють дистильованою водою і нейтралізують розчином  $\text{NaOH}$  до слаболужної реакції. Внаслідок утворення фенолфталеїну спостерігається рожеве забарвлення.

**8. Відкриття поліамідів.** На шматочок полімеру діють лужним розчином фуксину. Поява червоного забарвлення при нагріванні свідчить про наявність поліаміду.

9. **Відкриття поліуретанів.** Приблизно 0,5 г полімерного зразка позчиняють в 5-10 мл льодяної оцтової кислоти при кімнатній температурі і додають 0,1 г п-диметиламінобензальдегіду. Якщо в зразку є ізоціанатна група  $-N=C=O$ , то через 20-30 хвилин з'являється інтенсивне жовте забарвлення.

10. **Відкриття епоксидної смоли.** У пробірку вміщують приблизно 30 мг п-фенілендіаміну і розчиняють у 8 мл дистильованої води, після чого в цей розчин додають 0,5-1 г тонко подрібненої полімерної проби. У присутності епоксидної смоли з'являється рожеве забарвлення, інтенсивність якого з плином часу поступово посилюється.

11. **Відкриття ацетату целюлози.** У присутності ацетату целюлози при омиленні зразка спиртовим розчином лугу при нагріванні виділяється осад гідратцелюлози, який при нагріванні з розведеним розчином соляної кислоти гідролізується у глюкозу, яку можна помітити при реакції з 2 %-м спиртовим розчином  $\alpha$ -нафтолу в присутності концентрованої сірчаної кислоти. Про наявність глюкози свідчить поява фіолетового кільця.

12. **Відкриття нітрогену, сульфур, галогенів.** Полімерну пробу (0,2-0,5 г) вміщують в суху пробірку з тугоплавкого скла і стоплюють з металічним натрієм (або калієм) при нагріванні до червоного жару. Гарячу пробірку обережно занурюють у фарфорову чашку з невеликою кількістю води (якщо при цьому пробірка не тріскається, її розбивають), топлень розчиняють у воді і після фільтрування одержаний розчин поділяють на декілька частин для відкриття відповідних елементів.

а) для відкриття нітрогену до розчину додають кілька крапель 5 %-го  $FeSO_4$  і декілька краплин свіже приготованого розчину  $FeCl_3$ , а потім підкислюють соляною кислотою. Після прогрівання пробірки пальником відбувається утворення берлінської блакиті;

б) для відкриття сульфур до розчину додають декілька краплин 1 %-го розчину нітропрусиду натрію. При наявності сульфур розчин набуває фіолетово-червоного забарвлення;

в) для відкриття галогенів частину фільтрату підкислюють 10 %-ою азотною кислотою і по краплинах до нього додають 5 %-ий розчин  $AgNO_3$ . Поява білого

осаду або помутніння свідчать про присутність хлору. Якщо осад слабо-жовтого кольору – присутній бром, яскраво-жовтий колір осаду вказує на наявність йоду;

г) частину фільтрату підкислюють оцтовою кислотою і додають насичений розчин хлориду кальцію. У присутності іонів фтору з'являються пластівці білого осаду  $\text{CaF}_2$ .

#### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАВДАНЬ.

1. При визначенні розчинності полімеру необхідну кількість розчинника наливати під тягою і спостереження проводити подалі від джерел вогню.
2. Деякі хімічні реакції відбуваються із розігріванням, тому при роботі слід бути обережним і уважним.
3. При проведенні піролізу, при роботі з металічним натрієм слід одягати окуляри або захисну маску.
4. При встановленні запаху пробірку не підносять близько до обличчя, запах визначають за допомогою легкого руху рукою.

При підготовці до виконання лабораторного завдання студент повинен засвоїти такі питання:

1. Основні поняття хімії високомолекулярних сполук.
2. Хімічна класифікація полімерів.
3. Поняття про ідентифікацію полімерів. Основні прийоми проведення ідентифікації.
4. Вимоги обережності при виконанні лабораторного завдання.

Таблиця 7.1

Розчинність полімерів. + – розчинний, \* – розчинний при нагріванні, х – набухає, – нерозчинний .

Речовина	Бензол	Ацетон	Етилацетат	Етанол	Вода	Цикло-гексанон
Полівінілхлорид	х	-	-	-	-	+
Полівініліденхлорид	-	-	-	-	-	-
Хлоропреновий каучук	-	-	-	-	-	-
Бутадієн-нітрильний каучук	х	х	х	-	-	-
Поліаміди	-	-	-	-	-	-
Сечовино-формальдегідна смола	-	-	-	-	+	-
Полівінілацетат	+	+	+	+	-	+
Ацетат целюлози	-	+	*	-	-	-
Поліефіри	+	+	+	+	-	+
Поліетилен	+	-	-	-	-	-
Поліметилакрилат	+	+	+	*	-	+
Поліметилметакрилат	+	+	+	-	-	+
Полівініловий спирт	-	-	-	-	+	-
Полівінілацеталі	+	+	+	+	+	-
Полістирол	+	х	х	-	-	-
Бутадієн-стирольний каучук	х	-	-	-	-	-
Політетрафторетилен	-	-	-	-	-	-
Феноло-формальдегідна смола	-	+	-	+	-	+
Епоксидна смола	+	+	+	+	-	+
Поліуретани	-	-	-	-	-	-

Продовження таблиці 7.1

Речовина	CCl4	CHCl3	Діоксан	Оцтова кислота	Піридин
Полівінілхлорид	+	+	-	-	-
Полівініліденхлорид	-	-	+	-	*
Хлоропреновий каучук	x	-	x	-	-
Бутадієн-нітрильний каучук	-	-	x	-	x
Поліаміди	-	-	-	+	-
Сечовино- формальдегідна смола	-	-	-	+	+
Полівінілацетат	+	+	+	+	+
Ацетат целюлози	+	+	+	+	+
Поліефіри	+	+	+	+	+
Поліетилен	*	*	-	-	*
Поліметилакрилат	x	+	+	+	+
Поліметилметакрилат	+	+	+	+	+
Полівініловий спирт	-	-	-	-	-
Полівінілацеталі	x	+	+	+	+
Полістирол	+	+	+	-	+
Бутадієн-стирольний каучук	x	x	x	-	x
Політетрафторетилен	-	-	-	-	-
Феноло-формальдегідна смола	+	+	-	-	+
Епоксидна смола	+	+	-	x	+
Поліуретани	-	-	-	+	-

Таблиця 7.2  
Ідентифікація полімерів.

Речовина	Поведінка при внесенні в полум'я
Полівінілхлорид	Горить, полум'я яскраво-зелене
Полівініліденхлорид	Горить, полум'я яскраво-зелене
Хлоропреновий каучук	Горить, обвуглюється з виділенням значних бурих парів
Бутадієн-нітрильний каучук	Горить, обвуглюється з виділенням значних жовтих парів
Поліаміди	При горінні топляться, полум'я синювате з жовтими краями
Сечовино-формальдегідна смола	Горить білим полум'ям, обвуглюється з білим нальотом
Полівінілацетат	Горит добре, полум'я світле
Ацетат целюлози	Горить погано, полум'я жовте з зеленим краєм, топиться
Полієфіри	Горить добре, полум'я світле
Поліетилен	Полум'я світле, при горінні топиться в в безбарвну рідину
Поліметилакрилат	Горить добре, полум'я світле, злегка кипить
Поліметилметакрилат	Горить добре, полум'я світле, злегка кипить
Полівініловий спирт	Горить добре, полум'я світле, синювате
Полівінілацеталі	Горять, при піролізі бурхливе виділення пари
Полістирол	Горить добре, полум'я коптяче
Бутадієн-стирольний каучук	Горить, полум'я коптяче
Політетрафторетилен	Майже не горить
Феноло-формальдегідна смола	Загорається важко
Епоксидна смола	Горить світлим полум'ям, при винесенні з полум'я гасне
Поліуретани	Горять добре, полум'я синювате з жовтими краями



Продовження таблиці 7.2

Речовина	Запах продуктів горіння	Діоксан	Реакція Шторха-Моравського
Полівінілхлорид	Хлору	Кисла	Повільно синіє
Полівініліденхлорид	Хлору	Кисла	Повільно жовтіє
Хлоропреновий каучук	Різкий запах хлору	Кисла	Червоно-коричневе забарвлення
Бутадієн-нітрильний каучук	Нагадує анілін	Кисла	Негативна
Поліаміди	Паленого рогу	Лужна	Негативна
Сечовино-формальдегідна смола	Аміаку і формальдегіду	Лужна	Негативна
Полівінілацетат	Оцтової кислоти	Кисла	Повільно зеленіє
Ацетат целюлози	Оцтової кислоти і паленого паперу	Кисла	Негативна
Полієфіри	Солодкуватий	Кисла	Коричнувате забарвлення
Поліетилен	Парафіну, що горить	Кисла	Негативна
Поліметилакрилат	Фруктовий	Кисла	Світло-коричневе забарвлення
Поліметилметакрилат	Гострий	Кисла	Негативна
Полівініловий спирт	Різкий	Кисла	Забарвлення від світло-зеленого до коричневого
Полівінілацеталі	Різкий	Кисла	Забарвлення від гарячого до коричневого
Полістирол	Гіацинтів	Кисла	Негативна
Бутадієн-стирольний каучук	Слабкий стиролу	Кисла	Забарвлення світло-блакитне, сіро-зелене
Політетрафторетилен	--	--	Негативна
Феноло-формальдегідна смола	Фенолу, формальдегіду	Лужна	Слабке рожеве забарвлення
Епоксидна смола	Фенолу	Лужна	Забарвлення жовте, переходить у червоно-коричневе
Поліуретани	Гострий	Лужна	

## Лабораторна робота №8

*Завдання 8.1* Оцінка полідисперсності макромолекул полімеру методом турбідиметричного титрування.

*Мета роботи:* Одержання інтегральної і диференціальної кривих турбідиметричного титрування розчину полімеру.

*Необхідні реактиви:* розчин ПММК в ацетоні з концентрацією 0,01%, вода, ацетон.

*Обладнання:* фотоелектричний колориметр (ФЕК), кювети - 3 шт, плоскодонна колба на 50 мл, магнітна мішалка, бюретка на 25 мл.

### Методика виконання

Турбідиметричне титрування розчину ПММК в ацетоні осаджувачем (водою) виконують за допомогою ФЕК при кімнатній температурі.

Спочатку проводять грубе титрування: в колбу наливають 15 мл розчину ПММК в ацетоні; в який занурюють стрижень магнітної мішалки. Колбу встановлюють на стіл магнітної мішалки і вміст колби (розчин) при перемішуванні титрують водою до виникнення ледь помітної для ока мутності. Об'єм осаджувача, витрачений за таких умов, треба зазначити.

Точне титрування проводять у кюветі. В кювету наливають 15 мл вихідного розчину полімеру, в який занурюють стрижень магнітної мішалки і при безперервному перемішуванні дуже швидко додають в кювету воду – на 2 мл менше, ніж витрачено на грубе титрування. Розчин перемішують, щоб не утворилося двох шарів. В інші дві кювети наливають до мітки чистий розчинник (ацетон). В усіх випадках слід стежити за тим, щоб стінки кювет були чистими. Для цього кювети поміщають в кюветоутримувач і проводять вимірювання оптичної густини робочого розчину на ФЕК. Подальші вимірювання виконують після повільного додавання осаджувача (по 0.3 мл) до робочого розчину полімера, контролюючи на приборі значення оптичної густини. Титрування закінчують за умов, коли величина оптичної густини набуває постійного значення. Одержані результати заносять в таблицю.

Таблиця 8.1 Форма запису результатів вимірювань і розрахунків

$V$ , мл	$w = \frac{V}{V_0 + V}$	$1 - w$	$D$	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - w}$

Умовні позначки:

$V$  – об’єм доданого осаджувача, мл;

$D$  - оптична густина розчину полімеру;

$D_0$  - оптична густина до порогу осадження, тобто вона відповідає прозору розчину до появи мутності;

$w$  - об’ємна частка осаджувача;

$D_1$  - оптична густина, обумовлена виділенням із розчину полімером;

$D_2$  - оптична густина з поправкою на розбавлення розчину осаджувачем.

#### ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ

За одержаними експериментальними даними будують інтегральну криву турбідиметричного титрування: відкладають на осі  $Y$  та  $X$  значення величин  $D_2$  і  $w$  відповідно. Графічним диференціюванням цієї кривої за величиною  $w$  одержують диференціальну криву титрування. Для цього на осі  $X$  вибирають точки на однаковій відстані одна від другої. Із них відновлюють перпендикуляр до перетину з кривою, і із цих точок перетину проводять прямі, які паралельні осі  $X$  до подальшого перетину з ординатою. За такими графіками розраховують відношення прирощень (збільшень)  $\Delta D_2 / \Delta w$  для кожної обраної точки і будують диференціальну криву: на осі  $Y$  відкладають  $\Delta D_2 / \Delta w$ , на осі  $X$  - значення величин  $w$ . Інтегральну і диференціальну криві доцільно представляти на одному графіку.

#### КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ.

1. Дайте поняття полідисперсності.
2. З’ясуйте, чи існує схожість одержаних кривих з інтегральною та диференціальною кривими ММР

3. Зазначте, за яких умов і як, використавши одержані експериментальні результати, можна (або ні ) перейти від кривих турбідиметричного титрування до кривих ММР?

*Завдання 8.2* Оцінка полі дисперсності макромолекул полімеру  
візкозиметричним методом

*Мета роботи:* визначення середньов'язкісних молекулярних мас полістиролу в доброму і поганому розчинниках і ступеню полідисперсності полімеру.

*Необхідні реактиви:* розчин полістиролу в толуолі з концентрацією 1г\дл, толуол, етанол.

*Обладнання:* віскозиметр Уббелодє або Оствальда, секундовимірювач, груша гумова, піпетки ємністю 10 мл, плоскодонна колба на 50 мл.

#### Методика виконання

Правила роботи з віскозиметром описані в роботі «Визначення молекулярних мас полімерів». Добрим розчинником полістиролу є толуол, поганим – суміш толуолу з етанолом, вміст якого складає 25% об. Вимірювання в'язкості виконують у віскозиметрі. Спочатку визначають характеристичну в'язкість  $[\eta]$  в доброму розчиннику за методикою, описаною в роботі «Визначення молекулярних мас полімерів». Подальші вимірювання в'язкості полістиролу виконують в поганому розчиннику. Для цього до 5 мл розчину полістиролу в толуолі з вихідною концентрацією 1 г\дл додають 2,5 мл толуолу і 2,5 мл етанолу. До того ж етанол додають при перемішуванні маленькими порціями, слідкуючи за тим, щоб розчин залишався прозорим. В результаті одержують 10 мл розчину полістиролу (концентрація 0.5 г\дл) в суміші толуолу і етанолу, який вважають вихідним в поганому розчиннику. При вимірюванні в'язкості для розведення вихідного розчину використовують попередньо приготовану суміш, яка містить 30 мл толуолу і 10 мл етанолу. Визначення величини  $[\eta]$  полістиролу в поганому розчиннику виконують за означеною вище методикою. Одержані результати заносять в таблицю 1.

Таблиця 8.2. Форма запису результатів вимірювань.

№ з/п	добрий розчинник				
	t, с розчинник	t, с с=0,5г\дл	t с с=	t, с с=	t, с с=
1					
2					
3					
середнє значення					

Аналогічну таблицю складають за результатами вимірювань у поганому розчиннику.

Розраховані за одержаними даними значення величин відносної ( $\eta_{відн}$ ), питомої ( $\eta_{пит}$ ) і наведеної в'язкості ( $\eta_{нав}$ ) заносять в таблицю 2. Розрахунки ведуть за формулами, які приведені в роботі «Визначення молекулярних мас полімерів».

Таблиця 8.3. Форма запису результатів розрахунків

Тип розчинника	Концентрація розчину с= г\100 мл	t, с середні значення	$\eta_{відн}$	$\eta_{пит}$	$\eta_{нав}$
добрий					
поганий					

За результатами розрахунків величин  $\eta_{нав}$  будують графік концентраційної залежності  $\eta_{нав} = f(c)$  для розчинів полістиролу в доброму і поганому розчинниках. Екстраполяцією цих залежностей до нульової концентрації одержують значення величин  $[\eta]$  в доброму  $[\eta_1]$  і поганому  $[\eta_2]$  розчинниках, а за формулою Марка-Куна-Хаувінка ( $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ ) відповідні значення молекулярних мас –  $\bar{M}_{\eta_1}$  і  $\bar{M}_{\eta_2}$ . Константи  $K$  і  $\alpha$  в формулі мають такі значення: для системи полістирол-толуол  $K = 1.18 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.72$ ; в системі полістирол-толуол (75%) + етанол (25%)

$K = 10.8 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.50$ . Ступінь полідисперсності  $w$  визначають із співвідношення  $w = \bar{M}_{\eta_1} / \bar{M}_{\eta_2}$ .

### КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Наведіть загальні формули для обчислення молекулярних мас полімерів:  $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_\eta, \bar{M}_z$
2. З'ясуйте, яку молекулярну масу можна визначити в даній лабораторній роботі і як вона пов'язана з полідисперсністю полімеру?
3. З'ясуйте можливість визначення (на якісному або кількісному рівнях ) ступеня полідисперсності полімерів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
2. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – 650 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ.. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
5. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л.: Наука, 1965. – 508 с.
6. Анохін В.В. Хімія і фізико-хімія полімерів. – Київ: Вища школа, 1971. – 370 с.
7. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа А.В. Макромолекулярные реакции. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
8. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
9. Моравец Г. Макромолекулы в растворе: Пер. с англ. – М.: Химия, 1967. – 398 с.
10. Гельферих Ф. Иониты. – М.: ИЛ, 1962. – 490 с.
11. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Пер. с англ.; Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. Ч. 1. С. 229 – 262.
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
13. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.