

**Е.М. Березина, Г.И. Волкова,
В.Н. Манжай, А.С. Кучевская**

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Химический факультет

**Е.М. Березина, Г.И. Волкова,
В.Н. Манжай, А.С. Кучевская**

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

Томск
2010

УДК 678.5.02
ББК Г 7; Г 22

Березина Е.М., Волкова Г.И., Манжай В.Н., Кучевская А.С.
Химические реакции полимеров: Учебно-методическое пособие. –
Томск: Томский государственный университет, 2010. – 160 с.

Учебно-методическое пособие содержит материал для изучения спецкурсов «Методы синтеза полимеров», «Химическая модификация полимеров» и «Полимеры для нужд нефтехимии», а также общего курса ВМС. В краткой форме рассмотрены основные специфические особенности реакций полимеров, под которыми понимаются все химические превращения заранее образовавшихся макромолекул. Эти реакции могут протекать с сохранением, увеличением или уменьшением средней степени полимеризации. Представлены описания лабораторных работ, примеры тестовых заданий, словарь полимерных терминов, вопросы для самоконтроля.

Для студентов химических специальностей, магистрантов, аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся в области химии ВМС.

УДК 678.5.02
ББК Г 7; Г 22

Работа выполнена в рамках Госконтракта № П 1345
от 02 сентября 2009 г.
(ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры
инновационной России»)

Введение

Химические превращения полимеров дают возможность создавать многочисленные новые классы высокомолекулярных соединений и в широком диапазоне изменять свойства и области применения готовых полимеров.

Лучше всего изучены химические свойства природных высокомолекулярных соединений (целлюлозы, крахмала, белков), которые были известны за много десятков лет до появления синтетических полимеров. Особое внимание уделялось химическим превращениям целлюлозы, обладающей ценными техническими свойствами и являющейся наиболее широко распространенным природным органическим полимером. Путем химических превращений целлюлозы получают ацетаты целлюлозы, применяемые для производства волокон, лаков, пленок, пластмасс; нитраты целлюлозы для производства пластмасс, пленок, лаков и бездымного пороха; многочисленные простые эфиры целлюлозы, имеющие весьма разнообразное применение для производства лаков, пленок, электроизоляционных материалов, в качестве отделочных средств в текстильной промышленности, полимерных композиций, используемых при бурении нефтяных скважин и для увеличения нефтеотдачи пластов.

Когда появились синтетические полимеры, единственным способом изменения их состава и свойств был подбор новых исходных мономеров. Однако, как выяснилось впоследствии, некоторые полимеры нельзя получить непосредственным синтезом из низкомолекулярных соединений вследствие неустойчивости этих

мономеров. Так, например, поливиниловый спирт, используемый для производства синтетического волокна, а также в качестве эмульгатора, для шпиктовки тканей и в пищевой промышленности, не может быть получен полимеризацией мономера. Его получают омылением готового полимера поливинилацетата (ПВА). Ацеталированием поливинилового спирта получают различные поливинилацетали, используемые в производстве лаков и покрытий. Только путем взаимодействия природных и синтетических каучуков с серой и другими полифункциональными соединениями (вулканизация) могут быть получены различные сорта резины и эбонита. Дубление белков, обеспечивающее возможность их технического использования, также основано на химическом взаимодействии белков с альдегидами или другими бифункциональными соединениями. Наконец, к химическим превращениям относится направленная деструкция полимеров, часто применяемая для регулирования молекулярной массы полимеров, перерабатываемых в различных отраслях промышленности. На полном гидролизе целлюлозы основан процесс получения гидролизного спирта. Механическая деструкция полимеров используется в промышленном масштабе для изменения физико-химических свойств полимеров, а также для синтеза новых типов сополимеров.

Несмотря на широкое промышленное использование химических превращений полимеров в химии высокомолекулярных соединений главное внимание уделялось методам синтеза полимеров. Лишь в последние годы реакции высокомолекулярных соединений становятся предметом большого числа исследований,

которые должны открыть новые возможности для получения полимеров с ценными свойствами, а также помочь в выяснении механизма превращений высокомолекулярных соединений в живой природе.

Среди многочисленных способов модифицирования структуры и свойств полимеров химическая модификация занимает особое место. Как путь создания материалов с улучшенным комплексом свойств этот способ чрезвычайно перспективен. Успехи в этой области, в первую очередь, должны быть связаны с физико-химическим подходом к оценке полимерной природы реагирующих частиц и учетом таких важнейших факторов, как межмолекулярные взаимодействия, конкуренция между внутримолекулярными и межмолекулярными превращениями, реальные форма и размеры макромолекулярных клубков и разного рода конформационные и надмолекулярные эффекты.

I Химические реакции макромолекул

Химические превращения полимеров (реакции химической модификации) позволяют создавать многочисленные новые классы высокомолекулярных соединений и в широких пределах изменять их свойства и области применения. Как уже отмечалось, некоторые полимеры вообще нельзя получить непосредственным синтезом из низкомолекулярных соединений.

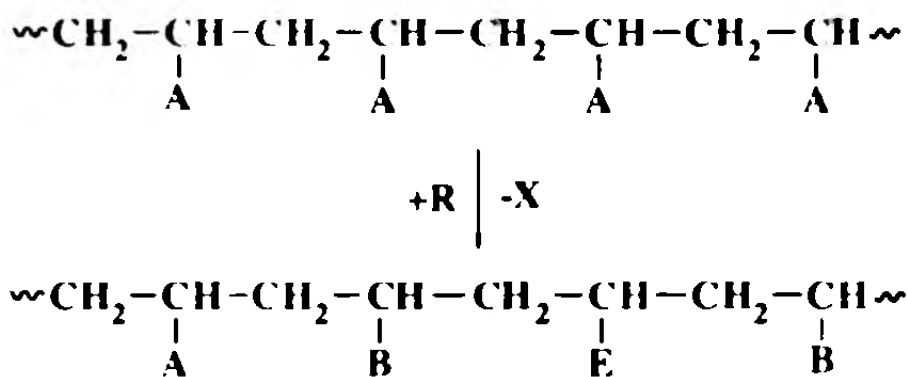
В химии высокомолекулярных соединений различают реакции звеньев полимерной цепи (*полимераналогичные реакции*), идущие без изменения средней степени полимеризации, и макромолекулярные реакции. *Макромолекулярные реакции* приводят к изменению средней степени полимеризации, а иногда и строения основной цепи полимера. К этим реакциям относятся *реакции деструкции полимеров*, сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы, и *межмолекулярные реакции*, в результате которых образуются пространственные структуры и возрастает молекулярная масса полимера.

1.1 Особенности химических реакций полимеров

Химические реакции высокомолекулярных соединений в принципе не отличаются от реакций классической органической химии, но большие размеры и сложность строения макромолекул обуславливают специфические особенности этих реакций. Для полимеров возможны реакции, вообще не имеющие прямых аналогов с реакциями низкомолекулярных соединений. Эти ре-

акции, например, цепная деполимеризация, обусловлены наличием достаточно длинной цепочки однородных звеньев.

При химических превращениях как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений, конверсия редко достигает 100%. В реакциях низкомолекулярных соединений конечные и промежуточные продукты реакции можно отделить от исходных веществ. У высокомолекулярных соединений звенья, по-разному затронутые данной химической реакцией, входят в состав одной и той же макромолекулы и при одном и том же их среднем содержании в образце могут располагаться по цепи различным образом:



Характер распределения звеньев по цепи в пределах одной макромолекулы и композиционная неоднородность полимера в пределах разных макромолекул влияют на такие практически важные свойства полимера, как растворимость, температуры плавления и стеклования, степень кристалличности, плотность, прочность и др. Направление и механизм любых химических реакций определяются законами химической термодинамики, условиями процесса. Однако, в отличие от свойств низкомолекулярных соединений, химические свойства полимеров зависят не только от этих факторов, но и от особенностей строения:

- распределения звеньев в цепи,
- композиционной неоднородности полимеров,
- конфигурационных и конформационных эффектов, электростатических взаимодействий,
- взаимного влияния функциональных групп на их реакционную способность,
- физического состояния полимера,
- характера надмолекулярных структур,
- сегментальной подвижности макромолекул и т. д.

До недавнего времени, в соответствии с принципом Флори, считалось, что реакционная способность функциональной группы не зависит от того, присоединена ли она к длинной цепочке или нет. Однако, по мере расширения круга полимерных объектов при изучении химических превращений полимеров накапливалось все больше сведений о том, что реакционная способность функциональных групп макромолекул отличается от таковой для низкомолекулярных аналогов и причиной этого является длинноцепная природа полимера. Можно сформулировать основные отличия в химическом поведении макромолекул по сравнению с соответствующими низкомолекулярными аналогами (так называемые *полимерные эффекты*):

Конфигурационные эффекты, включающие: изменение направленности и степени завершенности реакции благодаря наличию соседнего звена той же или иной химической или пространственной конфигурации, и создаваемым из-за этого стерическим затруднениям; изменение кинетики и механизма

реакции с низкомолекулярным реагентом из-за различного окружения данной функциональной группы или звена в начале и в конце реакции, и связанного с этим изменения реакционной способности функциональных групп с изменением конверсии (так называемый «*эффект соседа*»).

Конформационные эффекты, связанные с изменением конформации макромолекулы в процессе превращения.

Концентрационные эффекты, связанные с изменением локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению со средней концентрацией в объеме и, связанное с этим, изменение скорости реакции.

Эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием заряженной макромолекулы с реагирующими частицами; оно может изменяться с глубиной конверсии, приводя к изменению конформации макромолекулы и скорости реакции.

Надмолекулярные эффекты, связанные с ассоциацией и агрегацией реагирующих частиц и приводящие к композиционной неоднородности и изменению химического строения продуктов реакции и скорости процесса.

Рассмотрим более детально влияние различных факторов на реакционную способность полимеров.

Конфигурационные эффекты. Любой тип стереоизомерии оказывает влияние на реакционную способность при химических превращениях. Примером влияния стереохимии на механизм внутримолекулярной реакции может служить циклизация полиакриловой кислоты с образованием полиангидрида. При обработке тионилхлоридом полиакриловой кислоты

синдиотактического строения ангидридных звеньев не образуется, тогда как изотактическая полиакриловая кислота легко дегидратируется, давая соответствующий полиангидрид.

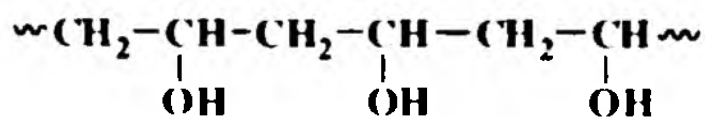
Реакционная способность функциональной группы может меняться в зависимости от того, в какую последовательность звеньев — изо-, гетеро- или синдиотактическую — она входит. Факт влияния стереоизомерии на кинетику полимераналогичных реакций установлен при исследовании гидролиза полиметилакрилата (ПМА) различной микроструктуры и модельного соединения — метилового эфира изомасляной кислоты, для которых определены следующие константы скорости (k , л/моль с):

Атактический ПМА	5,4
Синдиотактический ПМА	102
Метилловый эфир изомасляной кислоты	72 - 168

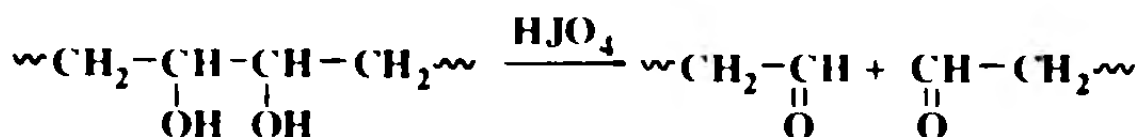
Дегидрохлорирование поливинилхлорида и циклизация полиакрилонитрила при нагревании, а также гидролиз поливинилацетата происходят легче в синдиотактических полимерах. Цис- и транс-изомеры тоже могут проявлять различную реакционную способность при химических превращениях. Наличие рядом с реагирующим звеном другого звена той же химической природы, но иной пространственной конфигурации также влияет на его реакционную способность.

Расположение функциональных групп по длине макромолекулы влияет на их химические свойства. В частности, стойкость карбоцепных полимеров к деструкции зависит от расположения функциональных групп: она ниже, если группы расположены

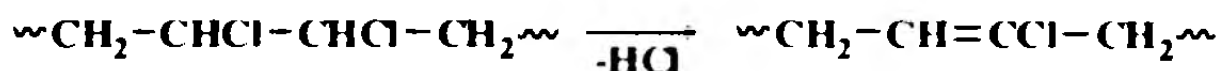
рядом. Например, макромолекулы поливинилового спирта (ПВС) нормального строения



не деструктируют под действием йодной кислоты HIO_4 и кислорода воздуха, тогда как макромолекулы, содержащие α -гликолевые группировки $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$, в этих условиях деструктируют:



Скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида также зависит от порядка расположения в макромолекуле повторяющихся звеньев $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$. При обычном расположении звеньев «голова к хвосту» $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ термический распад и дегидрохлорирование поливинилхлорида протекают медленно и по иному механизму, чем при строении звеньев «голова к голове» $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$. В этом случае дегидрохлорирование сопровождается образованием из двух соседних звеньев хлористого винила одного звена хлоропрена:



Влияние заместителей, создающих пространственные затруднения при химических реакциях, электронные эффекты, обусловленные полярностью атомов и подвижностью электронных пар, так называемое ориентирующее влияние заместителей в

бензольных и нафталиновых циклах — все эти факторы хорошо известны в классической органической химии. В полимерах такой фактор, как влияние «соседей», приобретает специфические особенности. «Эффект соседа» (под этим термином обычно понимают изменение реакционной способности данной функциональной группы или звена под влиянием уже прореагировавшей группы, расположенной по соседству с данной) вызывает изменение скорости и механизма реакции в полимерах. В ряде случаев скорость реакции при появлении рядом уже прореагировавших групп может повышаться в 10^3 – 10^4 раз. Прореагировавшие соседние группы могут оказывать и ингибирующее влияние на реакционную способность данной группы.

Конформационные эффекты. Эффекты первого типа обусловлены необходимостью сближения удаленных вдоль цепи функциональных групп для осуществления реакции между ними. Такие эффекты способны изменять скорость реакции в 10^4 – 10^6 раз и проявляются при химических взаимодействиях ферментов. Процесс химического превращения макромолекулы одного типа и строения в молекулу другого типа и строения обязательно связан с изменением формы макромолекулы в растворе, поскольку меняются ее химический состав, характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры вращения и т. д. Если для осуществления той или иной реакции необходимо сближение на определенное расстояние функциональных групп макромолекулы, разделенных десятками звеньев, то произойдет реакция или нет,

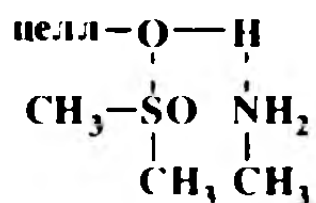
будет зависеть от того, реализуется ли необходимая для этого сближения конформация.

Эффекты второго типа связаны с изменением конформации цепей в ходе химического превращения. При этом может изменяться доступность реагента к функциональным группам макромолекулы. Например, реакция гидролиза ПВА ускоряется за счёт разворачивания цепи в ходе реакции. По мере накопления в цепи гидроксильных групп растворимость полимера и скорость реакции возрастают. Конформация и степень свернутости макромолекулярного клубка определяют, с одной стороны, скорость, с которой низкомолекулярный реагент достигнет реакционноспособных групп полимера, а с другой — равновесную концентрацию этого реагента вблизи активных групп. Конформация цепи, обеспечивающая доступность реагента к функциональным группам в начале процесса, может уже не реализоваться на более поздних стадиях, и реакция замедлится. Возможны и обратные случаи — ускорение реакции за счёт разворачивания цепи.

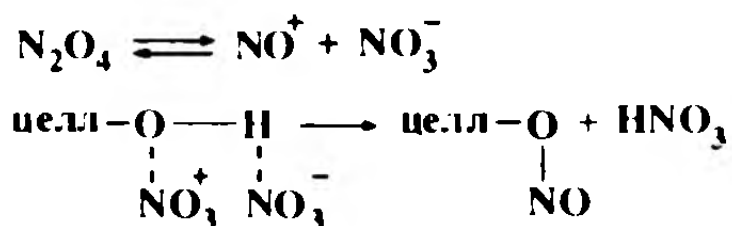
Надмолекулярные эффекты, как правило, тесно связаны с конформационными, и разделить их чрезвычайно трудно. Однако их необходимо учитывать при изучении реакций полимеров не только в твердой фазе, но и в растворе, особенно в гетерогенных реакциях.

Надмолекулярной структурой называется физическая структура полимеров, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул. Наличие надмолекулярных образований приводит к уменьшению скорости диффузии низкомолекулярного реагента к функциональным группам полимера.

Процесс растворения целлюлозы, при котором происходит образование отдельных макромолекулярных агрегатов, является гетерогенным. Активные компоненты растворителя разрушают при этом систему водородных связей между цепями целлюлозы, происходит сольватация аддукта растворителем и образование комплексов. Этот процесс идет с помощью системы, состоящей из двух или трех растворителей. На первой стадии происходит взаимодействие между кислородом и водородом гидроксильной группы и акцепторным или донорным центром активного растворителя. Подобный комплекс при растворении целлюлозы в системе растворителей диметилсульфоксид (ДМСО) – метиламин можно представить в следующем виде:



Эта стадия взаимодействия может быть также исходной стадией образования производных целлюлозы, как это видно на примере электронодонорного восстановительного комплекса целлюлозы в системе растворителей N_2O_4 – диметилформамид (ДМФА):



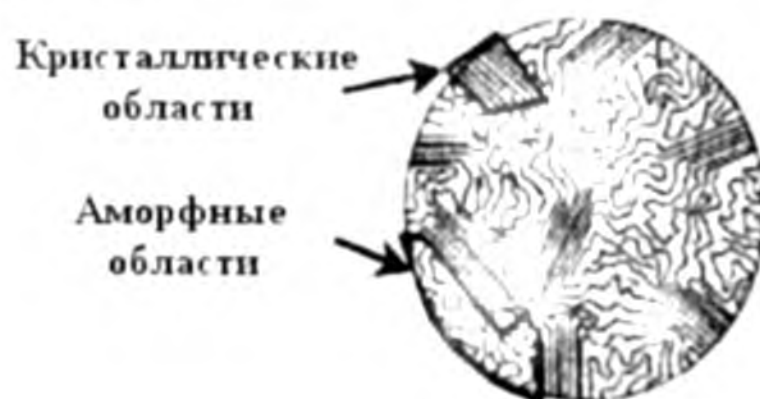
Примером влияния морфологии полимеров на их химические свойства может служить снижение скорости окисления кристаллизующихся полимеров при их ориентации и

кристаллизации при растяжении. В качестве примера зависимости кинетики реакции от наличия надмолекулярных образований можно привести термоокислительную деструкцию полипропилена. Эта реакция идет преимущественно в аморфных областях. Если же сравнивать кинетику реакций в образцах с разной кристаллической структурой, то оказывается, что крупносферолитный полипропилен окисляется медленнее, чем мелкосферолитный.

В качестве примера влияния надмолекулярных образований на химические свойства можно также привести реакцию хлорирования полиэтилена (ПЭ). Реакция преимущественно идет в аморфных областях полимера и протекает быстрее, чем в кристаллических. Другая реакция – термоокислительная деструкция полипропилена (ПП) также преимущественно идет в аморфных областях полимера. По сравнению с кристаллическими в аморфных областях более рыхлая упаковка макромолекул, поэтому в аморфных областях доступность функциональных групп или их звеньев для реакции с низкомолекулярными реагентами больше, чем в кристаллических. Еще одним примером влияния надмолекулярных эффектов на химические превращения полимера является уменьшение скорости окисления ПЭ после предварительной ориентации полимерных образцов. Причина этого явления - увеличение упорядоченности и, следовательно, плотности упаковки макромолекул полимера в результате ориентации полимера.

При контакте низкомолекулярного реагента с полимером в реакцию сразу вступают только функциональные группы, расположенные на поверхности. К функциональным группам, расположенным в глубине образца полимера, реагент должен

предварительно продиффундировать сквозь слой полимера. Продолжительность диффузии определяется не только условиями реакции, химическим строением полимера и низкомолекулярного реагента, но и плотностью упаковки макромолекул полимера. Так как в аморфных областях упаковка макромолекул более рыхлая, чем в кристаллических, продолжительность контакта и полнота реакции низкомолекулярного реагента с макромолекулами, расположенными в аморфных областях выше, чем с макромолекулами в кристаллических областях. Различная доступность для реагентов функциональных групп макромолекул или их звеньев, расположенных в аморфных и кристаллических областях и в надмолекулярных образованиях с различной плотностью упаковки, является одной из важнейших причин неоднородности продуктов реакций в полимерах, находящихся в стеклообразном или кристаллическом состоянии.



При растворении полимеров или повышении температуры и переходе полимеров в вязкотекучее состояние возрастает сегментальная подвижность, крупные надмолекулярные образования разрушаются и функциональные группы становятся более доступными для низкомолекулярного реагента. Вероятность

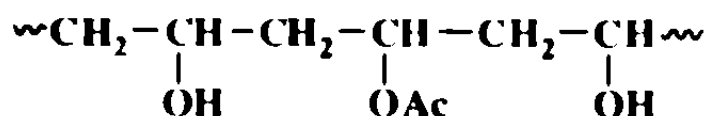
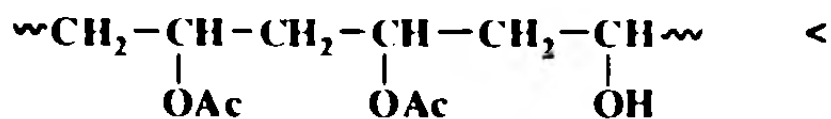
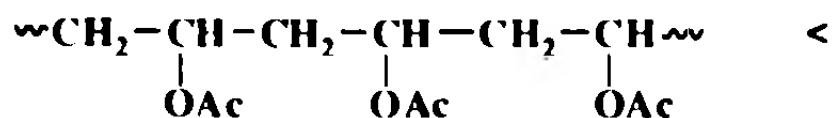
взаимодействия реагента с любой макромолекулой значительно возрастает, поэтому продукты реакций в растворах или расплавах при температуре текучести или плавления значительно однороднее, чем полученные при температуре стеклования. Однако и в этом случае колебания концентрации растворов или температуры процесса вызывают существенные нарушения протекания химических реакций, особенно в высоковязких средах. Это объясняется тем, что из-за высокой вязкости расплавов или концентрированных растворов замедляется диффузия реагентов к функциональным группам полимеров, что обуславливает неоднородность продуктов реакций. В реакциях растворенных полимеров помимо реагентов обычно принимают участие и молекулы растворителя и их ассоциаты. Поэтому при определении скорости и других параметров химических реакций в растворах необходимо учитывать молекулярные взаимодействия исходных частиц, промежуточных комплексов, продуктов реакции с молекулами среды.

Природа реакционной среды наименьшее влияние оказывает на гомолитические реакции и очень существенное — на гетеролитические. В гомолитических реакциях, как правило, активными центрами являются свободные радикалы, в гетеролитических — ионы. В гомолитических реакциях образование активированных комплексов не сопровождается значительным перераспределением электрических зарядов между реагирующими частицами. Следовательно, при этих реакциях не происходит существенного изменения межмолекулярных взаимодействий реагирующих частиц с молекулами растворителя, скорость реакции

мало зависит от природы растворителя.

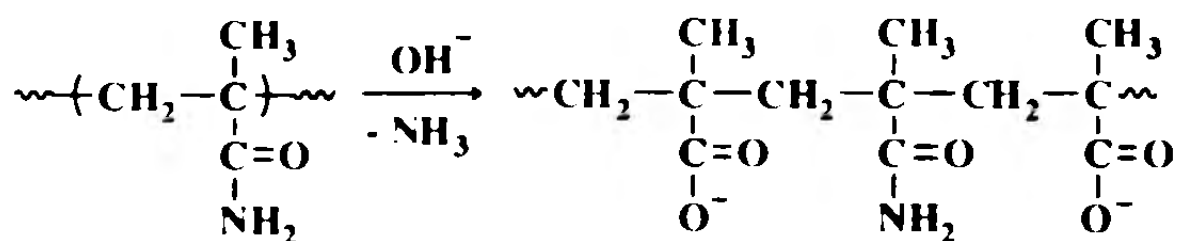
При гетеролитических реакциях происходит перераспределение электрических зарядов между реагирующими частицами. Изменение зарядов ионов вызывает изменение ориентирующего и поляризующего действия электромагнитных полей ионов или диполей на молекулы растворителя, что приводит к существенной перестройке сольватных оболочек реагирующих частиц в процессе реакции. Поэтому скорость гетеролитических реакций очень сильно зависит от строения молекул растворителя (иногда она изменяется на 9 порядков). Например, для растворителей одного гомологического ряда или смесей, приготовленных из двух определенных растворителей, установлено, что скорость реакции с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя растет, если взаимодействуют одноименно заряженные ионы, и снижается при реакциях разноименно заряженных частиц.

В полимерах изменение реакционной способности функциональных групп или звеньев под влиянием группы, расположенной по соседству с данной называется "эффектом соседа". Эффект соседних групп является наиболее часто наблюдаемым в реакциях полимеров, при этом надо учитывать не только соседние группы, непосредственно граничащие с реакционным центром, но и сближающиеся с этим центром вследствие изгиба цепи. Эффект соседних групп может приводить как к увеличению, так и к уменьшению скорости полимераналогичных превращений. При исследовании щелочного гидролиза поливинилацетата (ПВА) установлено повышение скорости в ряду групп:



Ацетатная группа, расположенная между двумя OH-группами, омыляется в 100 раз быстрее, чем стоящая между двумя ацетатными. Это явление объясняется адсорбцией каталитически активных ионов OH⁻ на образующихся гидроксильных группах, что повышает локальную концентрацию щелочи в области омыляемой группы и ускоряет реакцию.

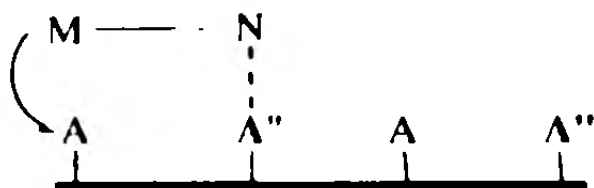
Примером замедляющего влияния соседней группы может служить гидролиз полиметакриламида в щелочных средах:



Появление рядом с амидной группой одной, а тем более двух карбоксилатных групп, препятствует подходу к амидной группе гидроксиданиона. Степень завершенности этой реакции не превышает 70 %.

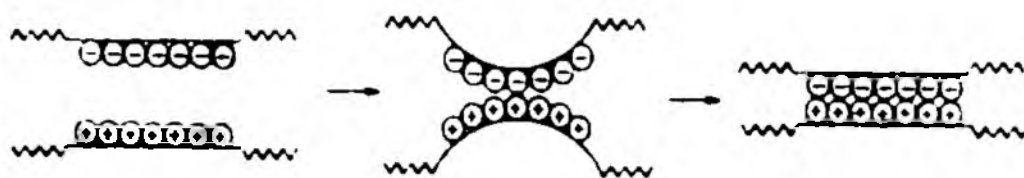
Кооперативный эффект обусловлен вторичными

взаимодействиями между участками макромолекул субстрата с фрагментами молекул реагента, не участвующими в основном химическом взаимодействии. Схематично это представлено ниже:



Функциональная группа A полимерной цепи является реакционным центром и взаимодействует с функциональной группой M реагента. Одновременно взаимодействуют между собой группа A'' полимера и вторая функциональная группа реагента N (это может быть кулоновское взаимодействие разноименно заряженных ионов или диполей, образование водородных связей или гидрофобное взаимодействие). Вторичное взаимодействие между группами A'' и N стабилизирует переходное состояние, образованное группами A и M , и ускоряет тем самым основную реакцию.

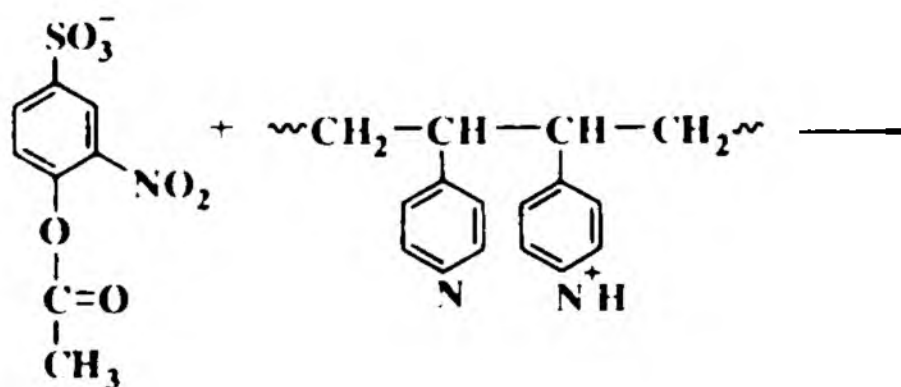
Примером кооперативных реакций противоположно заряженных полиионов может служить образование интерполиэлектrolитных комплексов:

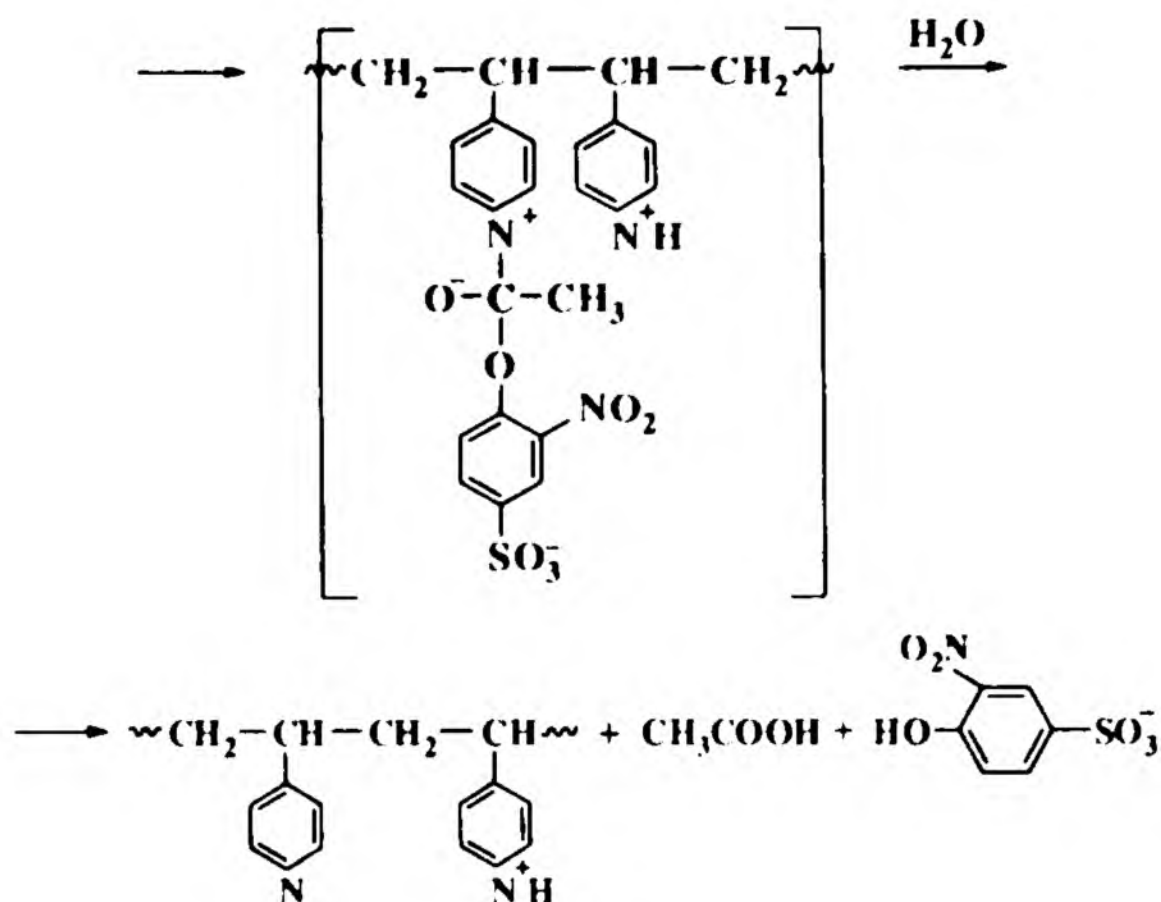


Случайные столкновения полиионов приводят к возникновению точечных контактов в виде солевых связей, вслед за которыми

возникают солевые связи соседних ионных пар, подобно сцеплению застежки «молния». Это процесс идет с большой скоростью, но не мгновенно, несмотря на кооперативный характер. Медленная стадия обусловлена необходимостью соответствующей ориентации в пространстве участков цепей полиионов, участвующих в реакции. Кооперативные эффекты имеют важное значение в ферментативных процессах.

Электростатический эффект Такие эффекты проявляются при взаимодействии заряженной макромолекулы с заряженным низкомолекулярным реагентом. Скорость реакции возрастает при взаимодействии разноименно заряженных реагентов и уменьшается для одноименно заряженных реагентов. Примером влияния электростатического эффекта на скорость реакции является гидролиз 3-нитро-4-ацетоксибензолсульфоната под действием катализатора поли-4-винилпиридина:





В приведенной выше реакции электростатическое притяжение отрицательно заряженного сульфонаг-аниона к поликатиону частично ионизированного поливинилпиридина ускоряет реакцию. Скорость реакции в зависимости от доли ионизированных звеньев пиридина проходит через максимум, соответствующий 75% неионизированных групп.

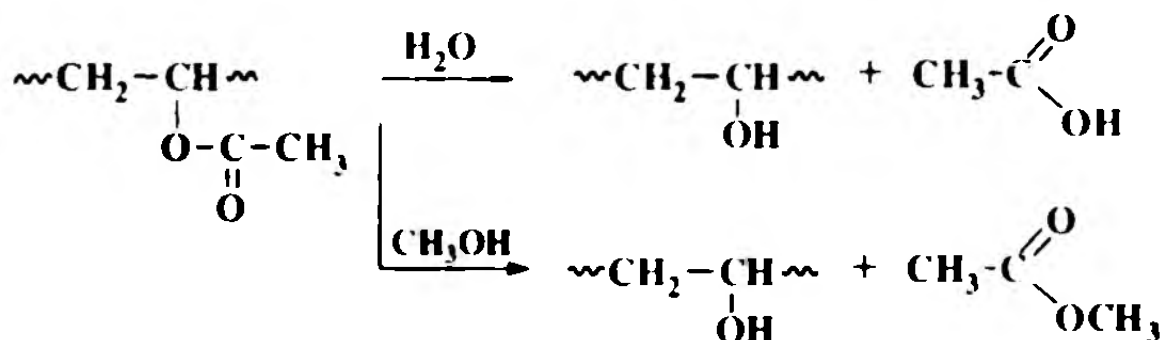
В заключение отметим, что все вышеперечисленные эффекты редко проявляются раздельно, в чистом виде. Поэтому чаще наблюдается суммарное, совокупное (или кооперативное) проявление нескольких эффектов в конкретных химических реакциях, при этом осложняется изучение кинетики и механизма химических превращений полимеров.

1.2 Химические превращения полимеров без изменения средней степени полимеризации

1.2.1 Полимераналогичные превращения

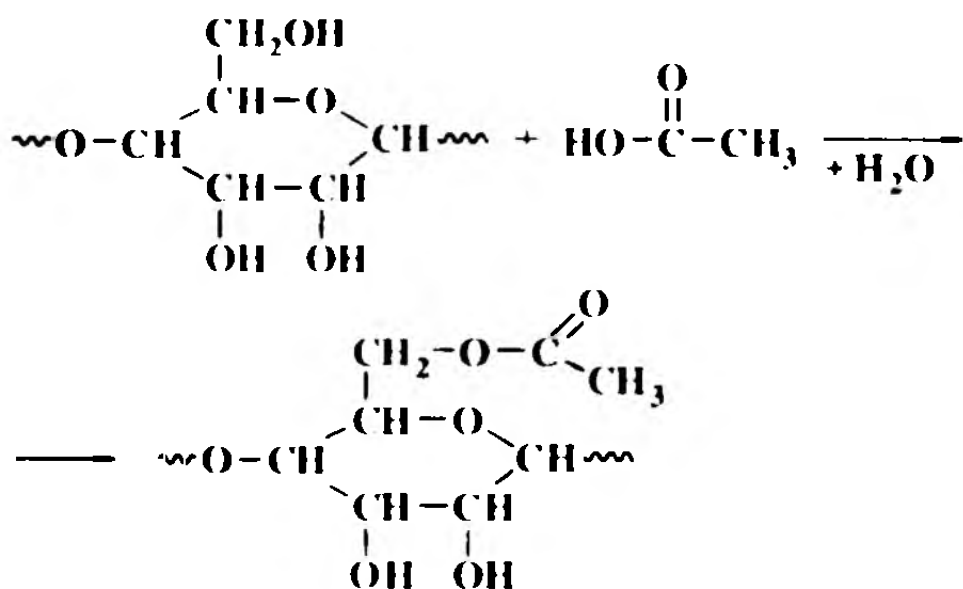
Полимераналогичные превращения – это химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, которые не изменяют длины и строения основной цепи, но изменяют природу функциональных групп. Основными назначениями полимераналогичных превращений являются:

1) получение полимеров, которые невозможно синтезировать из мономеров, если они не известны, трудно синтезируемы, не способны полимеризоваться или плохо полимеризуются. В этом случае полимераналогичные превращения являются единственным методом получения желаемого продукта. Например, ПВС получают гидролизом ПВА, потому что мономер для синтеза ПВС – виниловый спирт не существует в свободном виде, а в результате изомеризации превращается в уксусный альдегид. Поэтому ПВС получают гидролизом или метанолизом ПВА:



2) получение полимеров с новыми свойствами, например, получение производных целлюлозы (нитрата и ацетата целлюлозы). Из продуктов модификации целлюлозы получают бумагу,

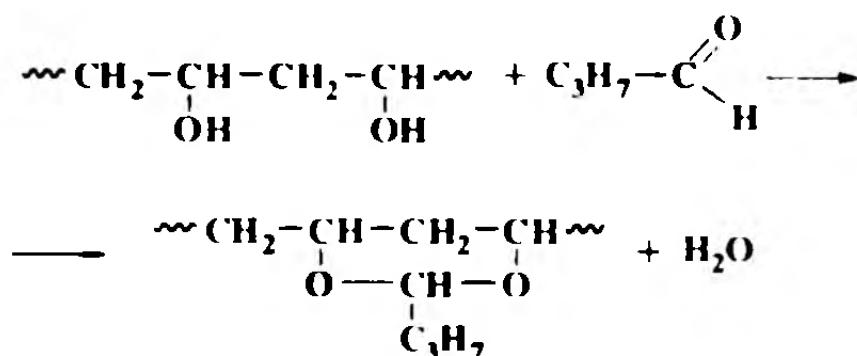
взрывчатые вещества, пластмассы, искусственный шелк, штапельное волокно. Целлюлоза является полициклическим полимером, содержащим большое число полярных гидроксильных групп. Эти группы обуславливают образование межмолекулярных H-связей, прочно соединяющих цепи между собой. Вследствие этого целлюлоза отличается низкой растворимостью и не плавится (разлагается до достижения температуры плавления), что не позволяет перерабатывать полимер из растворов и расплавов. При замещении атома H гидроксильных групп в результате этерификации под действием уксусного ангидрида в присутствии катализаторов (серной и хлорной кислоты) получают более растворимые и плавкие продукты, которые легко перерабатываются.



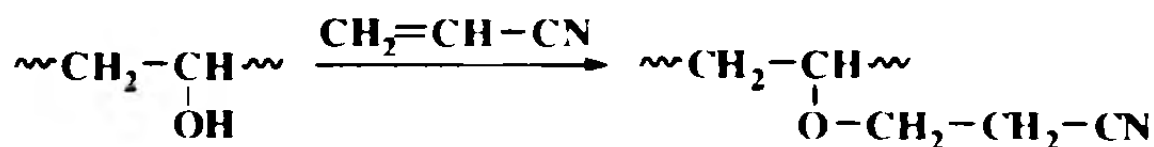
При обработке целлюлозы смесью азотной и серной кислот и небольшого количества воды в зависимости от условий нитрования можно получить продукты с различной степенью этерификации, имеющие различное применение. Нитрат с высокой степенью этерификации - пироксилин - применяется при производстве

пороха, нитрат с меньшей степенью этерификации - коллоксилин - применяется для производства пленки, лаков и пластмасс.

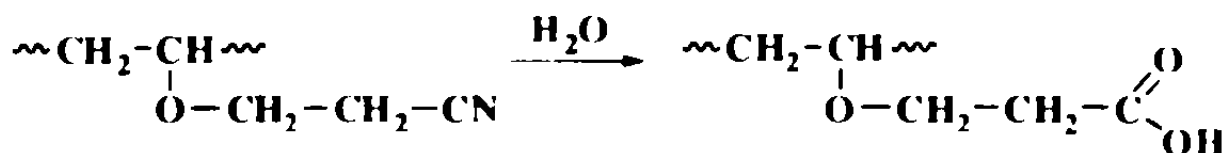
ПВА и ПВС могут участвовать во многих реакциях химической модификации, которые относятся к полимераналогичным превращениям. Например, реакции с альдегидами позволяют получать пленочные материалы (поливинилбутираль используют для изготовления многослойных стекол «триплекс»):



Примером полимераналогичной реакции является получение цианэтиловых эфиров ПВС в целях повышения его стойкости к воде:

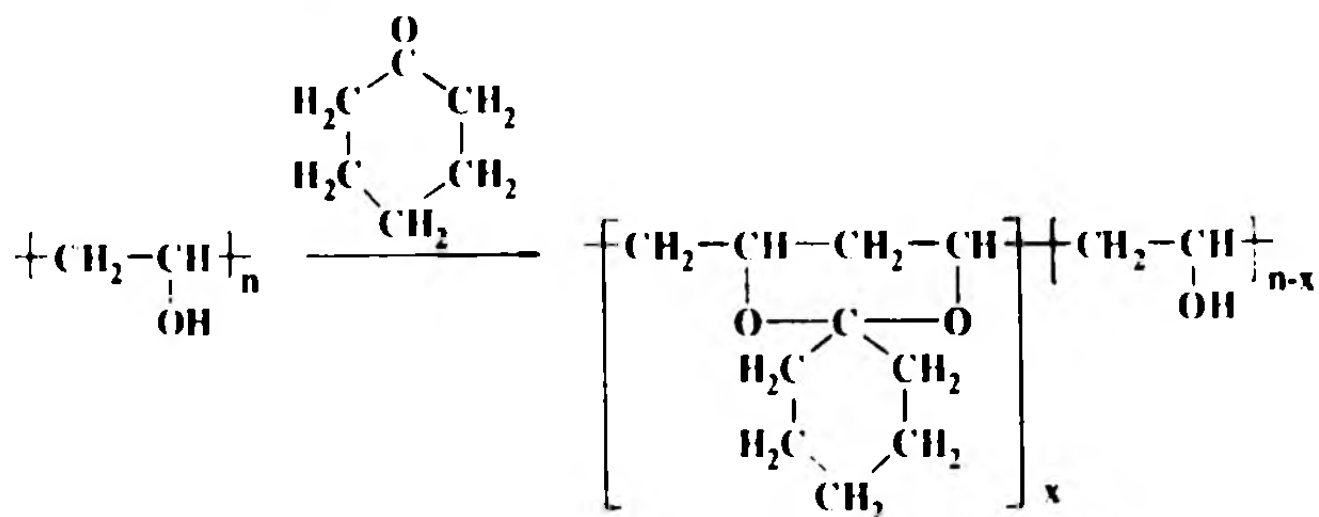


Эти эфиры при гидролизе дают полимерные кислоты:



Реакцией кеталирования ПВС циклогексаноном получают

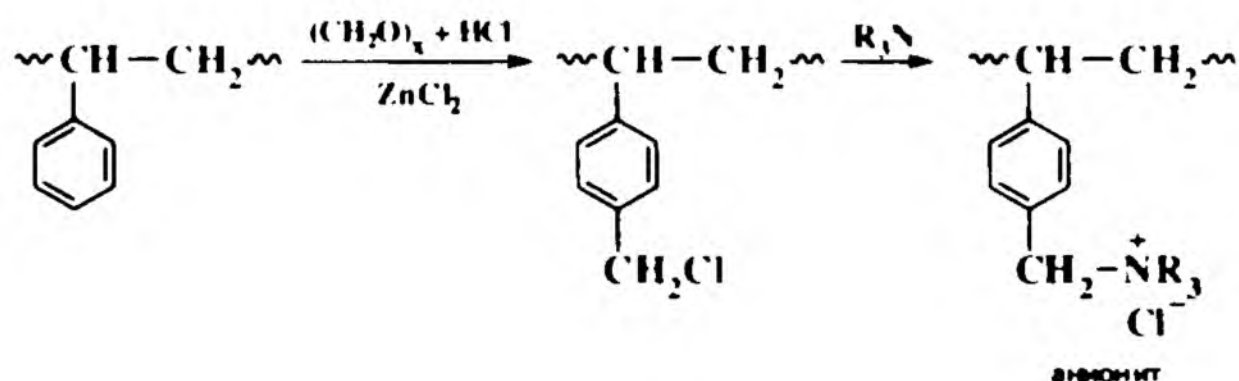
поливинилкетали:

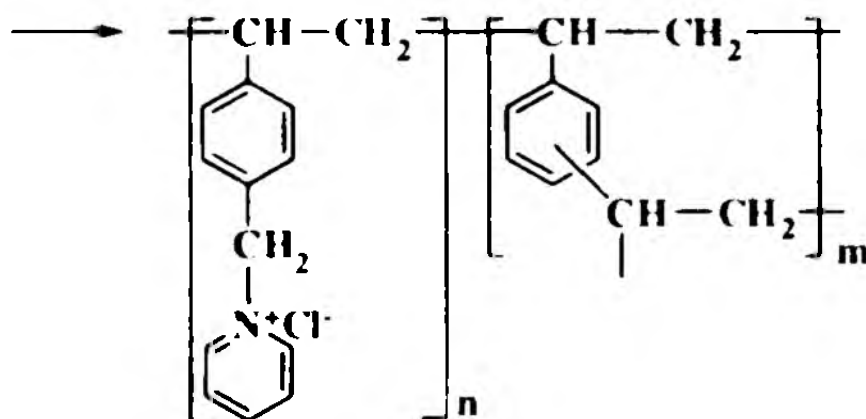
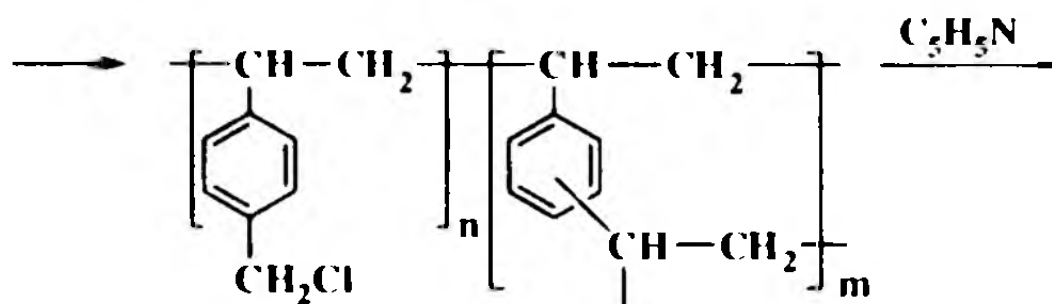
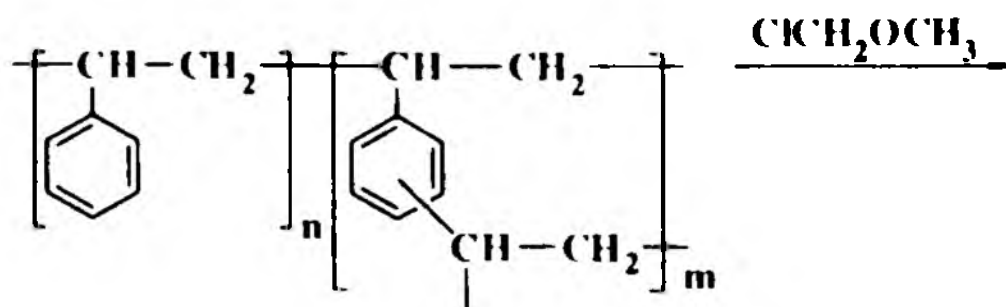


Таким образом, серией полимераналогичных превращений из одного полимера можно получить ряд ценных продуктов.

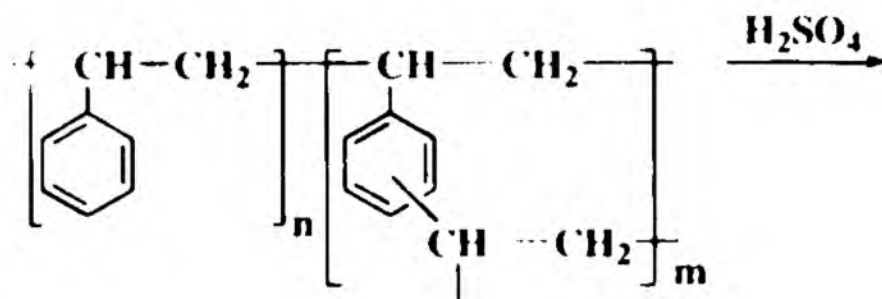
Реакция хлорметилирования полистирола (ПС) или сополимера стирола с дивинилбензолом используется для получения ионитов.

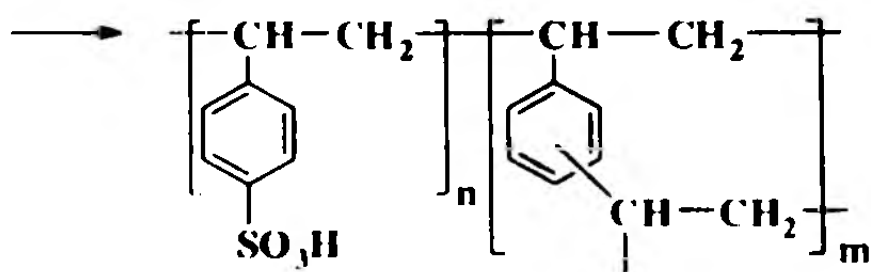
Аниониты:



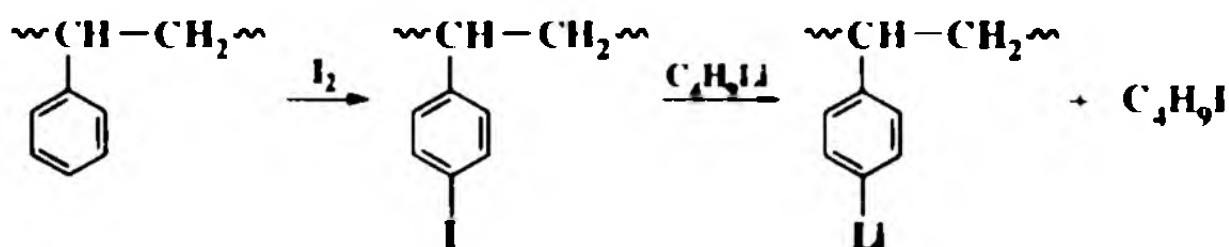


Катиониты:

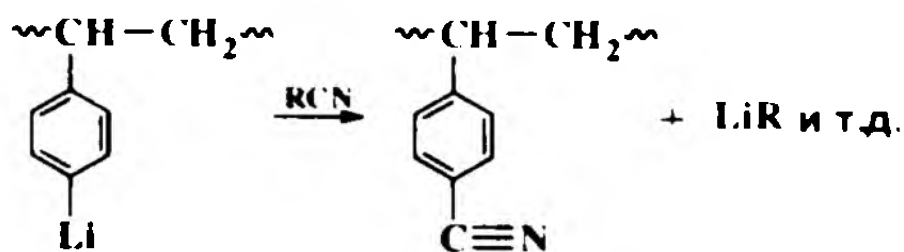
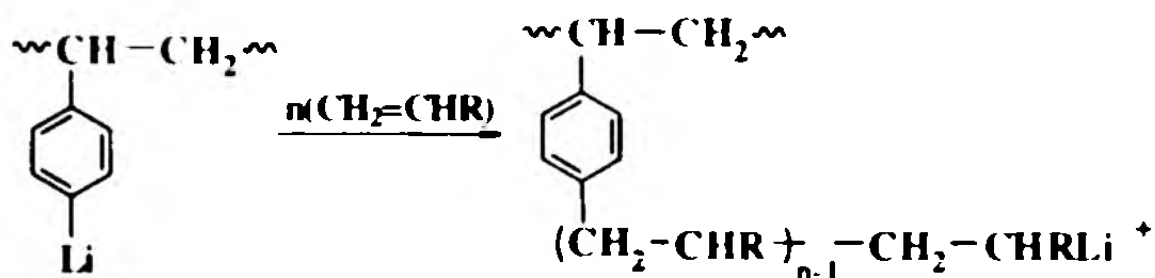




Можно увеличить реакционную способность промышленных полимеров, не имеющих функциональных групп, путем введения в их структуру атомов металлов (металлирование полимеров):



Наличие связи C-Li в полистироле позволяет затем проводить прививку на него другого мономера или вводить химически активные функциональные группы:



1.2.2 Внутримолекулярные превращения

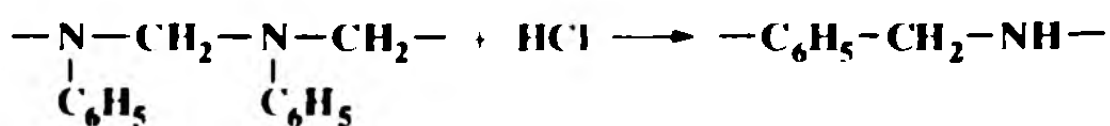
Внутримолекулярные превращения - это реакции функциональных групп или атомов одной макромолекулы между собой, которые приводят к изменению строения макромолекул. Внутримолекулярные превращения осуществляются под действием химических реагентов, тепла, света, излучений высокой энергии. Внутримолекулярные превращения влияют на механизм синтеза полимеров, зачастую приводят к получению полимеров нежелательного строения, но, в некоторых случаях, и нужного строения. Различают несколько типов внутримолекулярных превращений: перегруппировка боковых групп, перегруппировка в основных цепях, изомерные превращения (циклизация, цис-транс-изомеризация, миграция двойных связей в основной цепи, образование ненасыщенных связей, сложные превращения).

Перегруппировка боковых групп. Может происходить при синтезе полимеров. Например, при полимеризации акриламида при повышенной температуре и низких pH происходит имидизация.

Внутримолекулярная циклизация возможна под действием на полимер низкомолекулярного реагента. Например, при нагреве ПВХ в присутствии цинка образуются трёхчленные циклы:



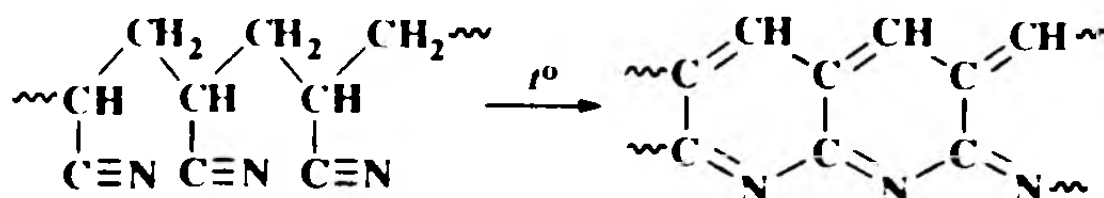
Перегруппировки в основных цепях. Примером является превращение полиангидроформальдегиданилина в кислой среде в поли-N-бензиламин:



Изомерные превращения. Характерны для полимеров, содержащих ненасыщенные связи в основной цепи и в боковых группах. В результате изомерных превращений элементный состав полимера не меняется.

- Циклизация

Циклизация полиакрилонитрила (ПАН) при нагреве при 200 °С в отсутствии воздуха:



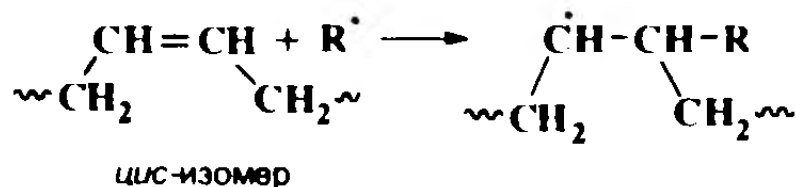
Полученный циклический полимер обладает высокой термостойкостью и полупроводниковыми свойствами. Его применяют для производства волокон и пленок, устойчивых до 800 °С. Полимер известен под названием «черный орлон».

- Цис-транс-изомеризация

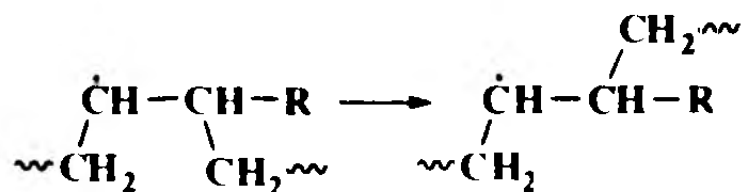
Наблюдается при облучении растворов каучуков УФ-светом, γ -излучением или нагревом в присутствии сенсibilизаторов (веществ, образующих радикалы при действии света).

Изомеризация протекает в три этапа:

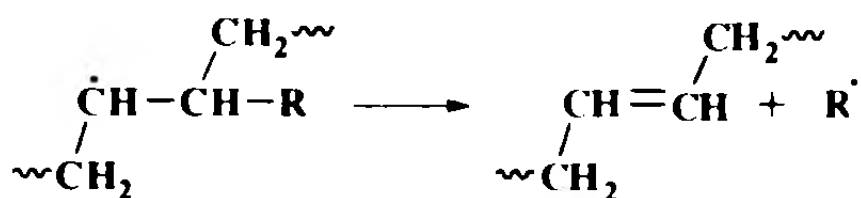
присоединение радикала $R^\bullet$ с разрывом двойной связи:



- конформационное превращение радикала:

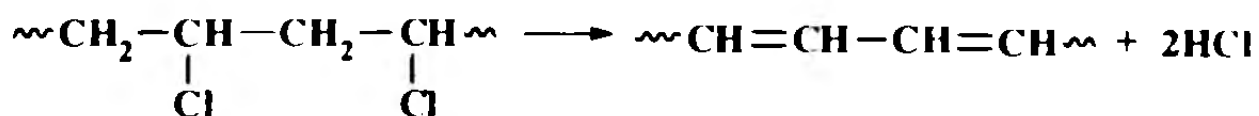


- отщепление радикала с образованием транс-изомера:



- Образование ненасыщенных связей

Происходит путем отщепления низкомолекулярных соединений от полимеров при действии света, тепла, излучений высокой энергии, в присутствии кислот и оснований. Например, при действии на ПВХ алкоголятами щелочных металлов (NaOR) получается поливинилен, обладающий полупроводниковыми свойствами вследствие наличия системы полисопряженных связей:



1.2.3 Некоторые подходы к анализу кинетики полимераналогичных реакций

Кооперативное влияние различных эффектов и факторов на протекание большинства, в том числе простейших по химизму, реакций в полимерах приводит к затруднению их количественного описания. Углубленное количественное описание проведено на примерах реакций термической деструкции, окисления полимеров, ряда полимераналогичных реакций с учетом влияния соседних групп и формирующейся композиционной неоднородности продуктов, реакций по типу полимер-полимер, образования сетчатых структур. Чисто химические аспекты изучены значительно больше в реакциях типа полимер - низкомолекулярный реагент, чем в реакциях типа полимер - полимер. Следует иметь в виду, что получаемые при количественном описании химических реакций полимеров константы скорости часто зависят от условий проведения реакций (тип растворителя, температура и др.), так как эти условия влияют на конформационные, надмолекулярные и другие эффекты, которые, как было показано, определяют возможность и степень протекания той или иной реакции.

В большинстве случаев изучение кинетических закономерностей полимераналогичных превращений основано на кинетических измерениях превращений полимера в сравнении с соответствующим низкомолекулярным аналогом. Большое значение имеют работы Платэ, который создал кинетическую модель полимераналогичных реакций, в соответствии с которой экспериментальные данные

хорошо совпадали с теоретическими расчетами, особенно для эффекта соседних групп.

Чтобы контролировать реакцию кинетически, нужно исключить все другие факторы, т.е. проводить процесс в сильно разбавленном и инертном растворителе. Если рассматривать *A*, как исходную функциональную группу, а *B*, как прореагировавшую группу, то с учетом соседних членов существуют 3 различных типа группировок: *A.A.A*, *B.A.A* (или *A.A.B*) и *B.A.B*. Реакционная способность *A* во всех трех группировках различна и ее можно охарактеризовать константами скоростей: k_0 (нет прореагировавших соседних групп), k_1 (одна прореагировавшая группа) и k_2 (одна непрореагировавшая соседняя группа).

При ускорении реакции $k_0 < k_1 < k_2$, а при замедлении превращения $k_0 > k_1 > k_2$. Далее описывают кинетику реакции, распределение кинетических ступеней N_0 , N_1 и N_2 (содержание групп *A* в центре приведенных триад) и композиционную неоднородность продуктов как функцию константы скорости. Для установления распределения фрагментов цепи необходимы сложные математические расчеты, поэтому используют различные методы приближения.

Методы, разработанные Платэ для теоретического описания полимераналогичных превращений при наличии «эффекта соседа», могут служить для объяснения механизма реакции и распределения фрагментов цепи и продуктов реакции в тех случаях, когда их нельзя измерить экспериментально.

Одним из проверенных способов определения констант скоростей реакций является применение низкомолекулярных моделей.

1.3 Макромолекулярные реакции в полимерах

1.3.1 Химические превращения с увеличением степени полимеризации. Формирование сетчатых структур

Среди химических реакций полимеров реакции между разными макромолекулами занимают особое место. Полимераналогичные и внутримолекулярные реакции хотя и могут в сильной степени изменять химическую природу полимеров (введение новых функциональных групп, образование циклических структур), но при этом остается неизменной индивидуальность макромолекулы. Это значит, что полимер сохраняет способность растворяться (хотя природа растворителя может измениться), способность к пластическим деформациям и течению при повышенных температурах или механических напряжениях. Если же между собой реагируют разные макромолекулы — по функциональным группам или через посредство би- и более функциональных низкомолекулярных веществ, то возникают химические связи в структурах между разными макромолекулами. В результате создается новая система химически связанных друг с другом макромолекул, которые теряют способность растворяться и необратимо проскальзывать друг относительно друга, т. е. теряют способность к необратимым пластическим деформациям. Как

правило, в образовавшихся при этом сетчатых структурах резко улучшаются механические свойства.

Межмакромолекулярные реакции могут приводить к образованию сетчатых структур за счет соединения исходных линейных или разветвленных макромолекул полимеров. Они могут протекать по двум направлениям:

1. реакции функциональных групп разных макромолекул друг с другом с образованием устойчивых химических связей между макромолекулами;
2. реакции низкомолекулярных веществ с реакционноспособными по отношению к ним участками разных макромолекул полимера.

И в том, и в другом случае подобные реакции могут протекать внутри одной макромолекулы, что приводит к образованию циклов в макромолекулах, сильно меняющих структуру и основные свойства как исходных макромолекул, так и сеток на их основе. Существует несколько теоретических подходов к описанию этих явлений и количественного учета образования циклов и сетчатых структур при химических реакциях в полимерах.

Сетчатые структуры в полимерах могут образовываться и принципиально иным путем, без предварительного получения не связанных друг с другом макромолекул. Этот путь заключается в образовании разветвленных, а затем сетчатых структур при ступенчатых реакциях синтеза полимеров из мономеров или олигомеров с концевыми функциональными группами при их содержании не менее трех хотя бы в одной из реагирующих молекул мономера или олигомера. Получающиеся при этом

сетчатые структуры, как правило, являются более совершенными и лучше описываемыми количественно по сравнению с сетками, образующимися при соединении друг с другом (сшивании) макромолекул полимера. Сетка может образоваться и из олигомеров с концевыми двойными связями по цепной реакции с развитием полимеризационных процессов.

Принципиальная разница между этими путями формирования сетчатых структур состоит в том, что при их образовании из исходных молекул полимера мы имеем дело с превращением полимера одного качества в полимер другого качества. Исходный полимер характеризуется определенными механическими и другими свойствами и до образования в нем сетчатой структуры. Сетчатая структура качественно изменяет этот комплекс свойств: повышаются механические показатели, устойчивость к повышенным температурам, действию растворителей, агрессивных сред и др. Если же сетчатая структура формируется из исходных молекул мономеров (в случае фенолоформальдегидных и глифталевых смол) или олигомеров (в случае полиэфируретанов и полиэфиракрилатов), то превращение исходных мономеров или олигомеров в полимеры сетчатой структуры осуществляется минуя стадию образования из них линейных макромолекул. В этом случае происходит превращение исходных низкомолекулярных веществ, не имеющих каких-либо существенно ценных механических свойств, сразу в полимерные сетчатые структуры с высокими механическими и другими показателями. В соответствии с этими различиями технологические процессы изготовления изделий, когда требуется применение полимеров сетчатой структуры, также

принципиально различаются для изделий, изготавливаемых путем сшивания полимерных макромолекул и путем химических реакций концевых групп мономерных или олигомерных молекул.

Классификацию межмакромолекулярных реакций можно провести отдельно по каждому из двух указанных путей формирования этих структур.

Реакции сшивания исходных макромолекул полимеров можно разделить на следующие основные типы:

- реакции функциональных групп исходных макромолекул друг с другом и реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам, расположенным вдоль макромолекулярных цепей;
- сшивание насыщенных и ненасыщенных полимеров пероксидами и излучениями высоких энергий (пероксидное и радиационное сшивание);
- сшивание ненасыщенных эластомеров серой и ускорителями (вулканизация).

Реакции формирования сетчатых структур из мономеров и олигомеров с концевыми функциональными группами можно классифицировать следующим образом:

- пространственная поликонденсация или полиприсоединение олигомеров или мономеров с двумя, тремя и более функциональными группами, способными реагировать друг с другом или с функциональными группами низкомолекулярных соединений в качестве сшивающих агентов. Эти реакции протекают по механизму ступенчатого синтеза, но вследствие образования сетчатых структур реакция становится необратимой, является

неравновесной или равновесие сильно сдвинуто в сторону образования конечного продукта (сетчатый полимер);

- пространственная полимеризация олигомеров с концевыми двойными связями, раскрытие которых при облучении или в реакции с пероксидами приводит к образованию единой сетчатой структуры.

В первом случае речь идет о конденсационноспособных олигомерах или мономерах, во втором — о полимеризационноспособных олигомерах.

Предложенная классификация межмакромолекулярных реакций, приводящих к формированию сетчатых структур в полимерах, не является исчерпывающей, однако охватывает основные направления образования полимерных сетчатых структур.

1.3.1.1 Основные параметры и характеристики сетчатых структур в полимерах

Сетчатые структуры отличаются от несвязанных между собой химическими связями макромолекул, прежде всего, отсутствием способности к необратимым перемещениям при действии теплоты, механических напряжений, растворителей. Если полимерные молекулы построены регулярно, то они способны образовывать кристаллические структуры. Последние могут придавать те же свойства полимерам, т. е. выполнять роль своеобразных участков связывания многих макромолекул в устойчивые образования, что увеличивает стойкость полимеров к действию повышенных температур, механических напряжений, растворителей. Однако при длительном действии этих факторов кристаллические структуры

разрушаются, и полимер снова приобретает способность к необратимым деформациям. В сетчатых же структурах такая способность может появиться лишь при химическом распаде поперечных связей или макромолекулярных цепей, т. е. предел эксплуатационной устойчивости полимера возрастает до температур его химического разложения. В этом состоит принципиальное отличие сетки химических связей в структуре полимера от флуктуационной сетки физических связей между макромолекулами.

1.3.1.2 Примеры химических реакций синтеза сетчатых структур полимеров

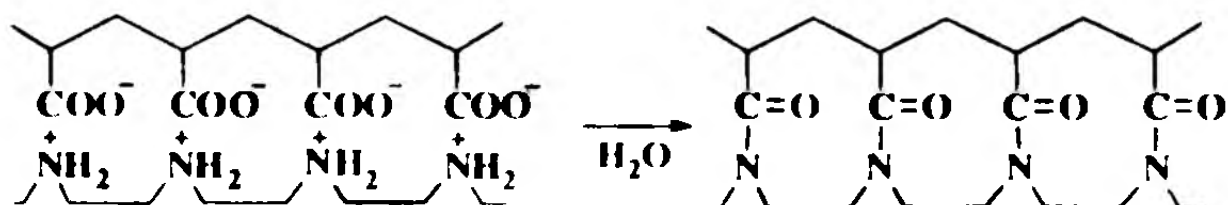
Приведем в качестве примеров некоторые реакции формирования сетчатых структур в полимерах по предложенной выше классификации.

Реакции сшивания по функциональным группам в исходных макромолекулах. К этому типу реакций относятся следующие:

- межмакромолекулярные реакции функциональных групп макромолекул друг с другом

Такие реакции могут протекать между полимерными электролитами в растворах или в массе. Некоторые из них приводят к образованию ионных или водородных связей между звеньями макромолекул, некоторые - к образованию ковалентных связей. Такие поперечные связи могут образоваться между каждым из звеньев макромолекул, способных к химическому взаимодействию со звеном другой химической природы, что может привести к

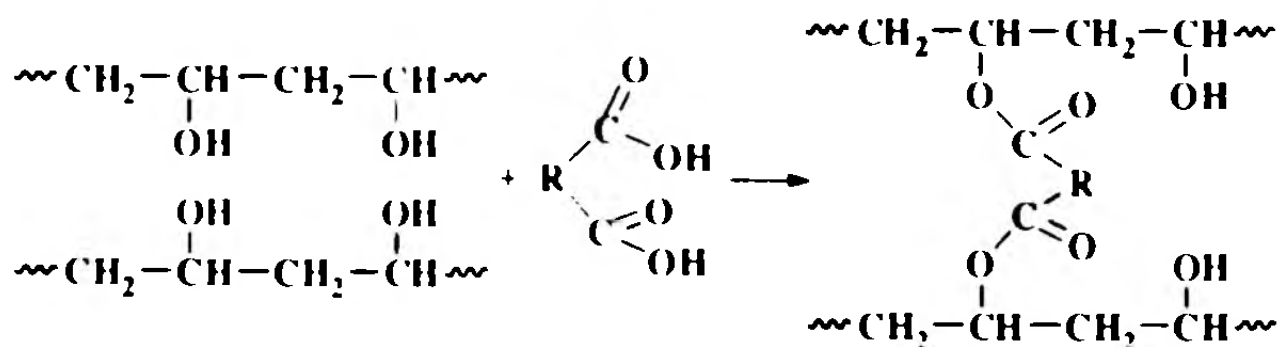
образованию макромолекулярных структур лестничного типа. Примером может служить реакция полиакриловой кислоты (ПАК) с полиэтиленимином в виде их полиэлектролитных комплексов:



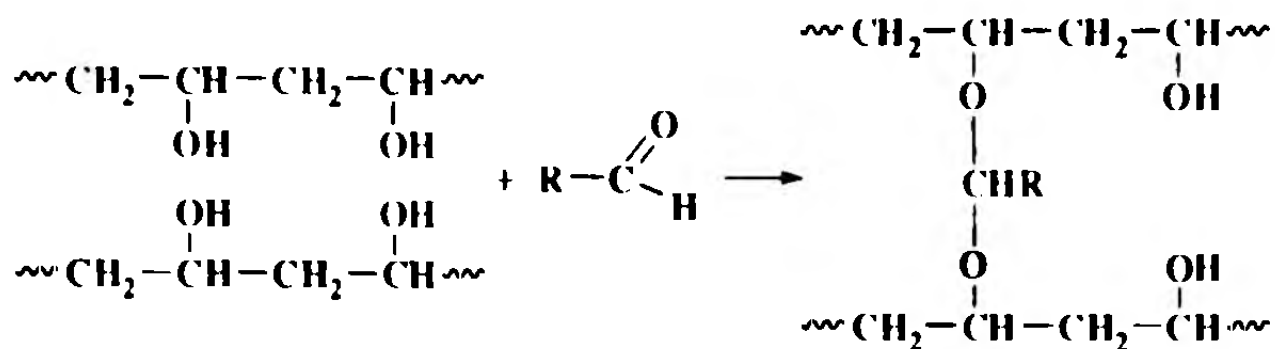
Эта реакция протекает между двумя полимерами в твердой фазе. Однако, получающаяся структура не может быть названа сетчатой, так как химически связываются в ней лишь две соседние макромолекулы при условии их полного структурного соответствия:

- реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам макромолекулярных цепей

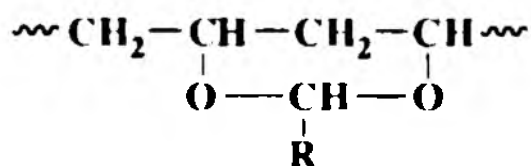
Этот тип может быть представлен реакцией ПВС с двухосновными низкомолекулярными кислотами или реакцией полиакриловой кислоты с низкомолекулярными гликолями:



ПВС может быть сшит с помощью низкомолекулярных альдегидов:



Конкурирующей реакцией здесь может быть реакция между гидроксильными группами соседних звеньев одной макромолекулы, приводящая к образованию циклических структур типа:



В зависимости от глубины превращения гидроксильных групп, которая определяется количеством низкомолекулярного реагента, образуются сетчатые структуры с большим или меньшим количеством поперечных связей между макромолекулами, что скажется на свойствах таких систем.

Отверждение — это процесс необратимого превращения жидких реакционноспособных олигомеров в твёрдые, нерастворимые и неплавкие трёхмерные полимеры. Отверждение широко используется для получения густосетчатых полимеров в производстве пластиков, лаков, термостиков, клеев. Образование сшитых и отвержденных полимеров приводит к существенному увеличению степени полимеризации, т.к. образуется гигантская макромолекула.

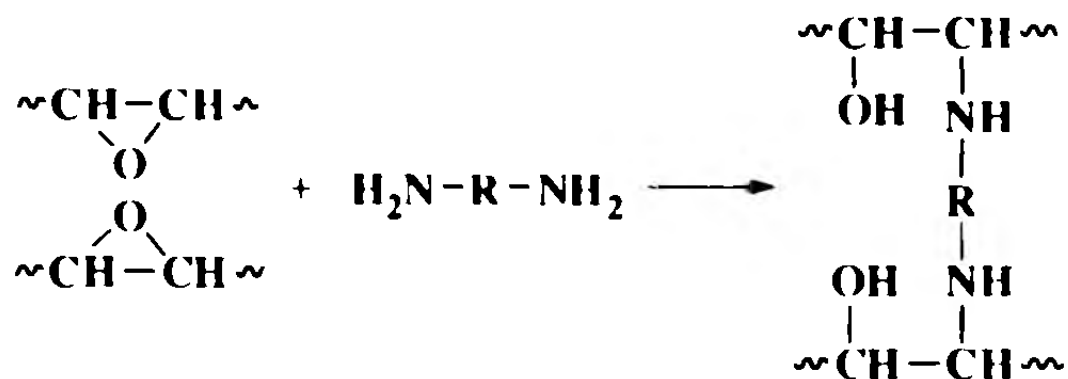
Отверждение проводят путем взаимодействия жидких смол, имеющих невысокие молекулярные массы с отвердителями, в

качестве которых используются низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения. Сшивка макромолекул резко меняет свойства полимеров. Так при переходе от линейных к сечатым полимерам утрачивается растворимость и плавкость полимера. Чем выше густота пространственной сетки, тем больше твердость, плотность, предел прочности на растяжение, меньше относительное удлинение, меняются диэлектрические свойства полимера.

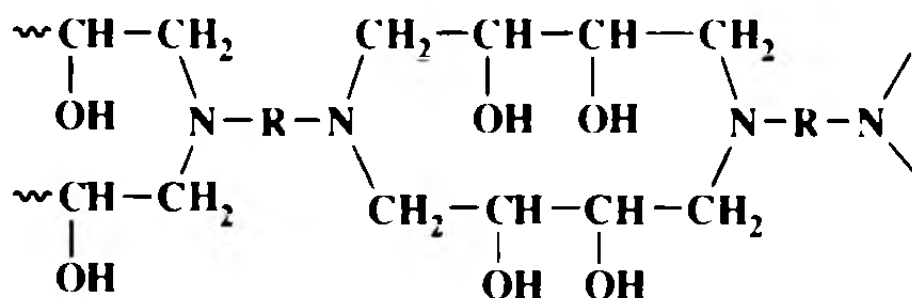
Отверждение происходит за счёт реакций между функциональными группами отвердителя и функциональными группами или двойными связями преполимера (олигомера, способного образовывать полимер). Для осуществления отверждения необходимо, чтобы функциональность компонентов была как минимум равна двум и один или оба компонента содержали некоторое количество трехфункциональных молекул. Степень сшивания определяется соотношением двух- и трехфункциональных соединений. Для получения отвержденного полимера необходимо небольшое количество отвердителя (0.1-1.0 % от массы полимера). Рассмотрим различные примеры реакций отверждения преполимеров:

- реакции эпоксидных групп с диаминами с формированием сечатых структур в полиэпоксидах (*отверждение эпоксидных смол*); отвердитель $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -алифатический амин.

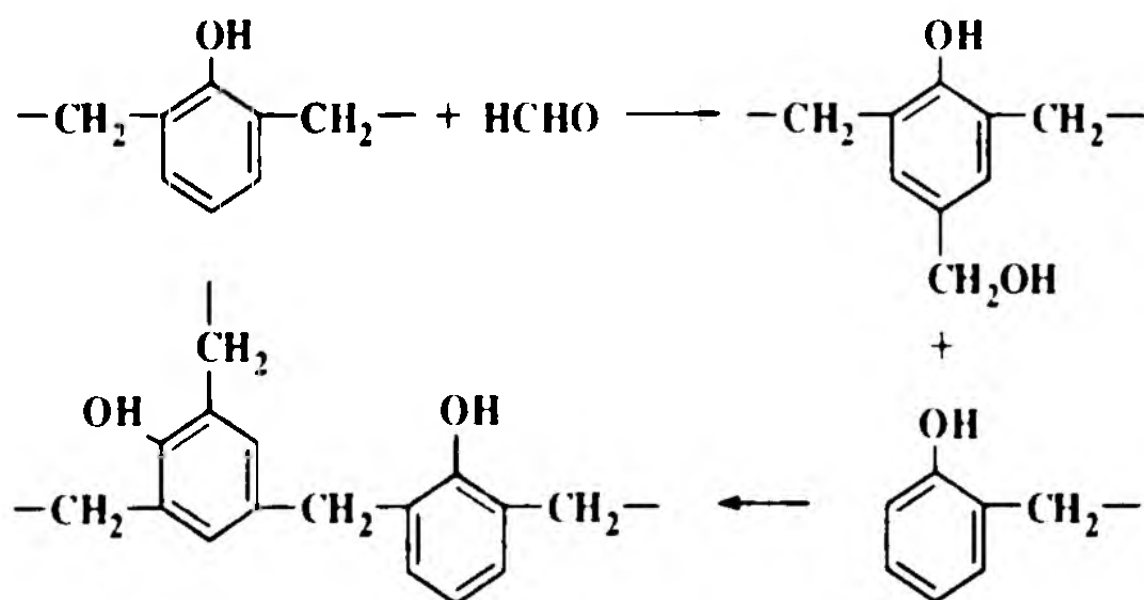
Реакция отверждения:

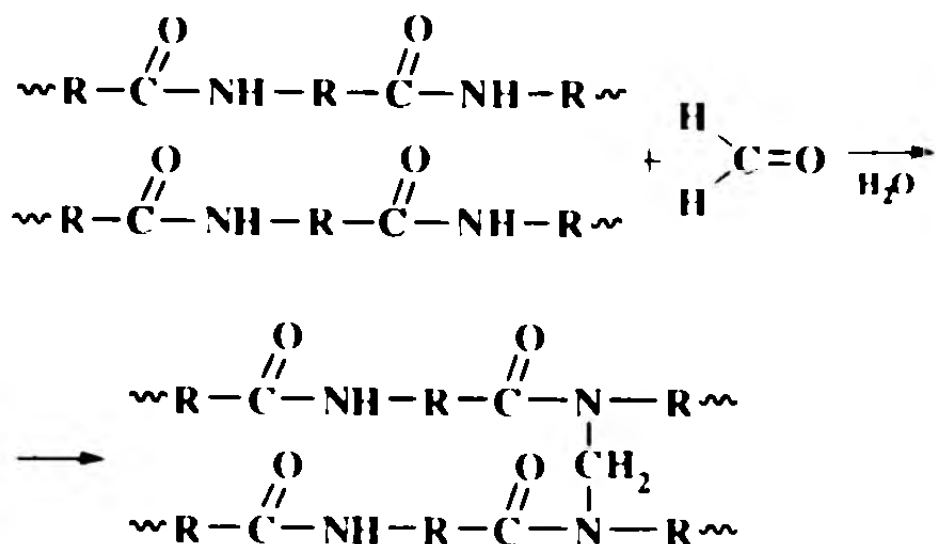


Формирование сшитой сетчатой структуры:

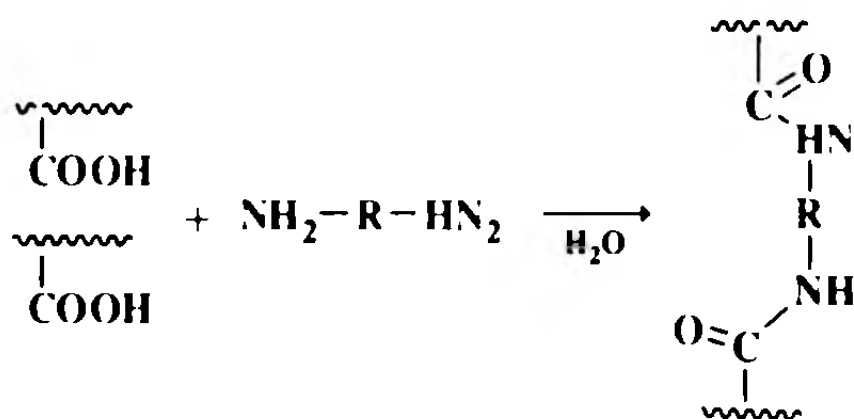


- отверждение новолачных феноло-формальдегидных смол под действием формальдегида:





- реакции карбоксилсодержащих эластомеров, в которых небольшое количество карбоксильных групп распределено в пределах основной структуры полидиеновых макромолекул, с низкомолекулярными диаминами позволяют формировать эластомерные сетчатые структуры:

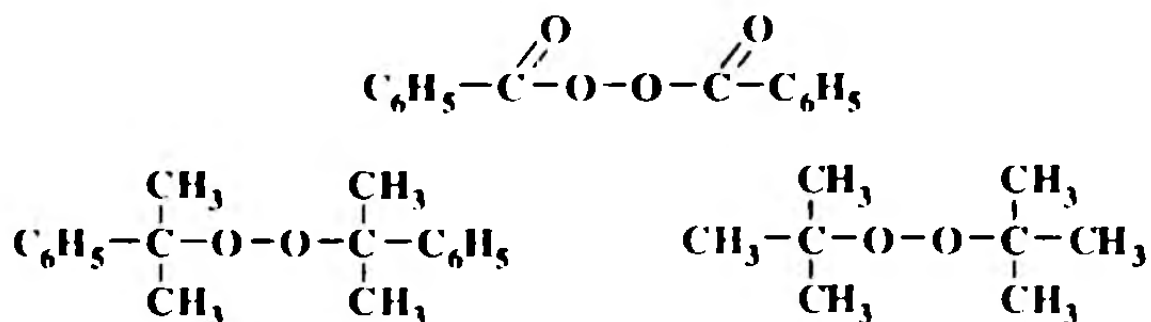


Реакции сшивания полимеров пероксидами и излучениями высоких энергий.

Сшивка пероксидами и излучением характерна, в основном, для

полидиеновых эластомеров (полиизопрен).

Похожие реакции протекают при нагреве углеводородных полимеров с органическими пероксидами:



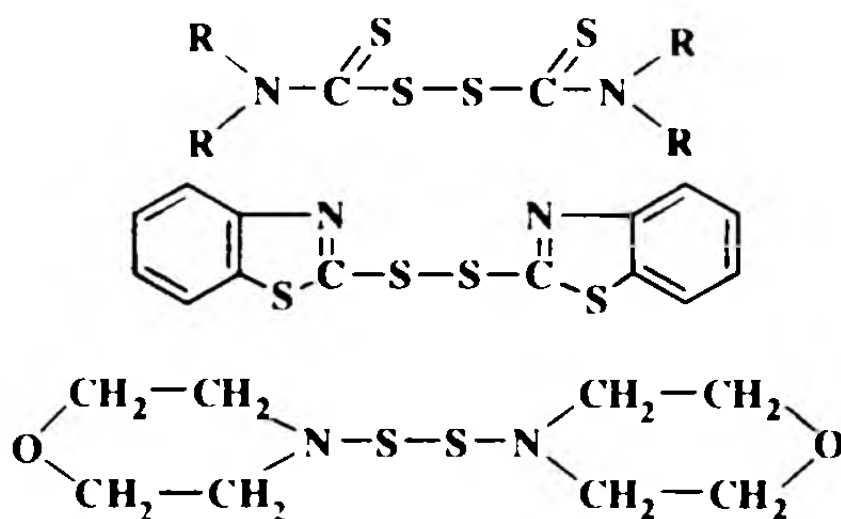
Реакции сшивания ненасыщенных эластомеров серой и серой с ускорителями, а также под действием излучений и радикалов.

Эти способы сшивания представляют большой практический интерес, так как на них основан процесс вулканизации эластомеров, являющийся завершающим и наиболее ответственным этапом технологии производства практически всех резиновых изделий. В результате такого сшивания осуществляется переход растворимой, пластичной, механически непрочной резиновой композиции в нерастворимый высокоэластичный материал с уникальным комплексом свойств, в котором сочетаются способность к большим обратимым деформациям с высокой прочностью и долговечностью.

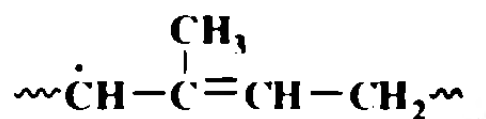
Резиновая смесь является многокомпонентной системой, содержащей вулканизирующие (сшивающие) агенты, ускорители и активаторы их реакций с полимером, а в ряде случаев еще и ингибиторы таких реакций. Системы из серы с ускорителями являются преобладающими сшивающими системами для

углеводородных ненасыщенных эластомеров, составляющих основную массу промышленных эластомеров массового применения.

Рассмотрим кратко механизм реакций сшивания на примере некоторых распространенных вулканизирующих систем. В качестве агентов вулканизации широко используются дисульфиды, которые способны сшивать макромолекулы эластомеров при нагревании в присутствии элементарной серы и без нее. Такими дисульфидами являются, например, тетраалкилтиурамдисульфид, бензтиазилдисульфид и дитиодиморфолин:

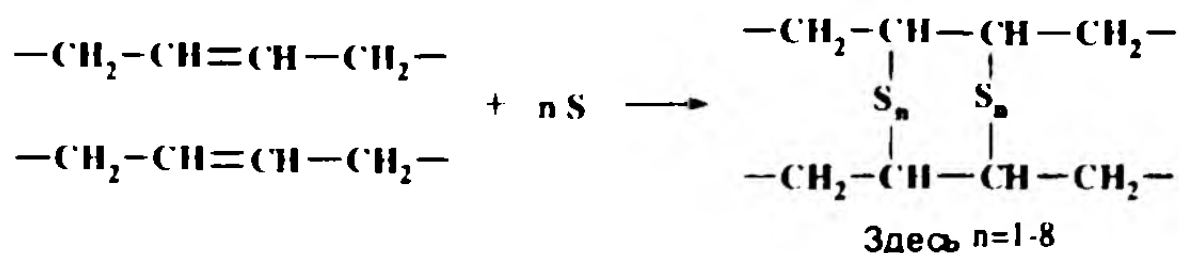


Обычно реакции сшивания эластомеров типа полиизопрена или полибутадиена развиваются по α-метиленовым группам, имеющим один более подвижный атом водорода. После его отрыва образуются достаточно стабильные свободные радикалы аллильного типа

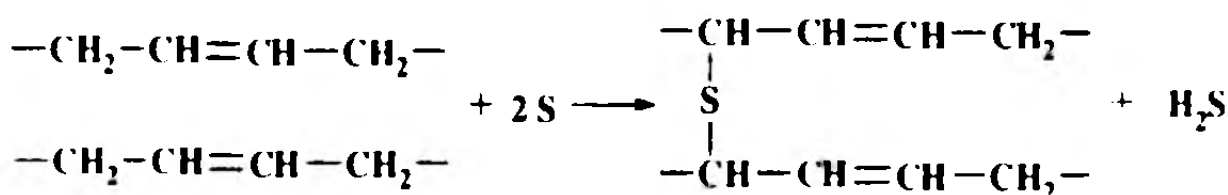


Именно они в макромолекуле эластомера участвуют в серии реакций, приводящих к сшиванию.

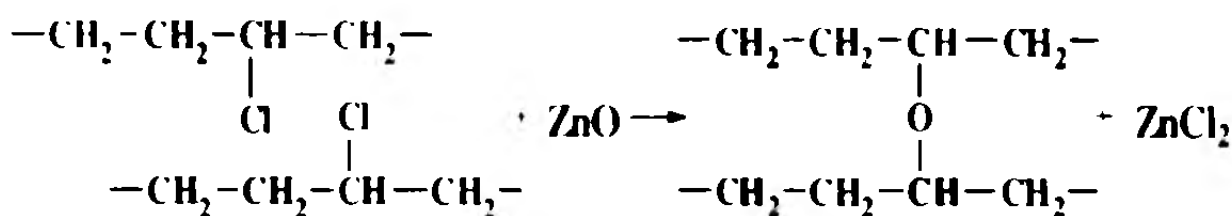
Серная вулканизация. Серную вулканизацию проводят при нагревании смеси каучука, содержащего двойные связи, с серой при 130-160 °С. Реакция вулканизации полибутадиена протекает по следующей схеме:



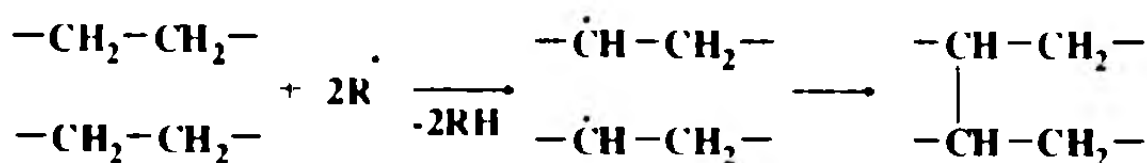
Возможно взаимодействие серы с подвижным атомом водорода в α -положении к двойной связи:



Бессерная вулканизация. Пример - вулканизация хлорированного полиэтилена в присутствии оксидов металлов:



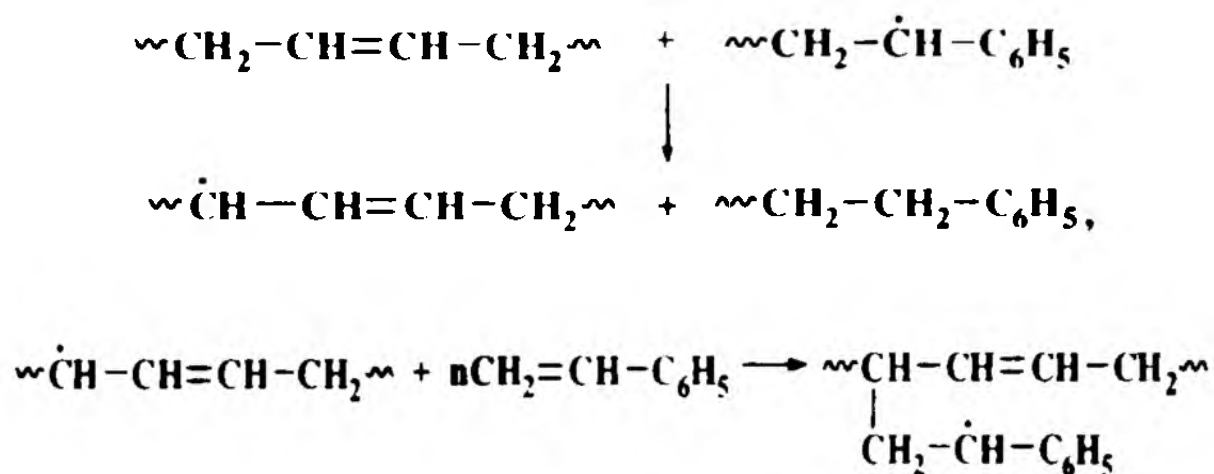
Вулканизация под действием радикальных инициаторов или γ -излучения. Механизм реакции заключается в отрыве подвижного атома (например, водорода) от макромолекулы с образованием макрорадикала. Дальнейшая рекомбинация макрорадикалов приводит к сшитым структурам:



Привитая сополимеризация.

Для получения привитого сополимера необходимо в присутствии полимеризующегося мономера создать в макромолекуле реакционноспособный центр. Большинство методов образования привитых сополимеров основано на радикальной полимеризации, ионная сополимеризация распространена значительно меньше.

При радикальной полимеризации мономера в присутствии полимера прививка может идти в результате образования радикала в основной полимерной цепи за счет реакции передачи цепи от полимеризующегося мономера. В большинстве случаев передача предполагает отрыв атома водорода. Так, например, идет прививка полимеризующегося стирола к полибутадиену:



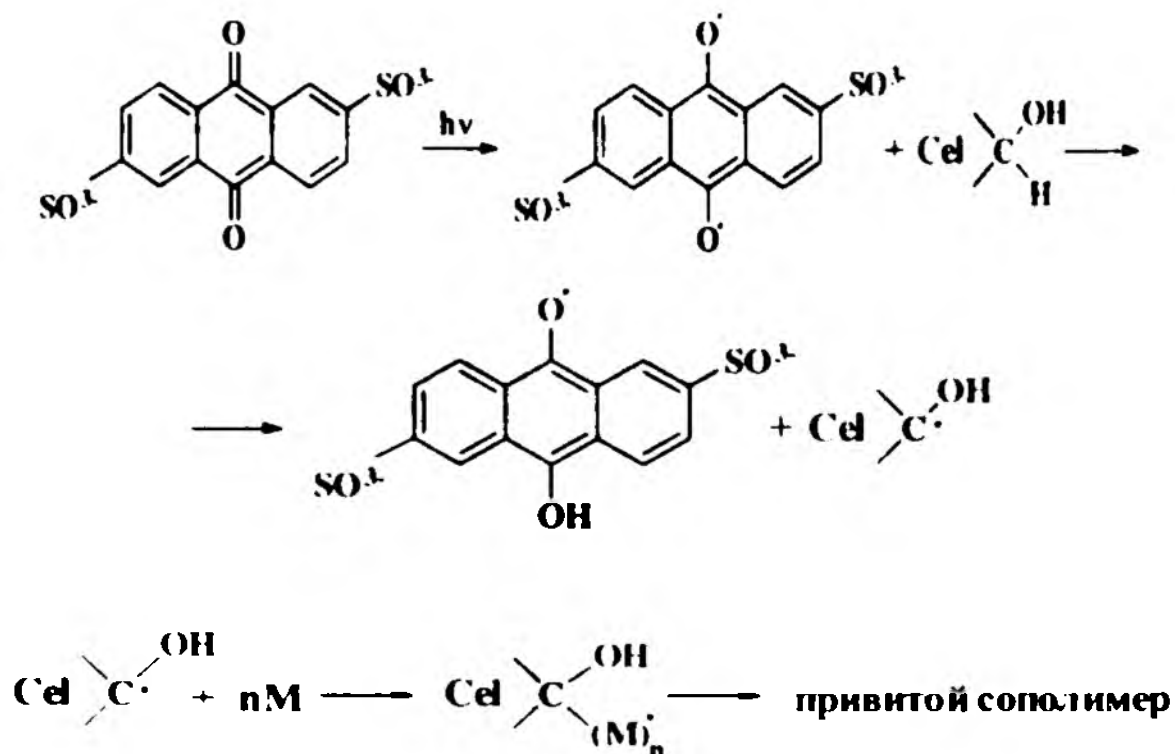
Этот процесс нашел широкое практическое применение для модификации свойств полибутадиена.

Полимерные радикалы образуются также при облучении системы *полимер – мономер* ультрафиолетовым светом или ионизирующей радиацией. Привитую сополимеризацию, особенно при иницировании облучением, проводят, как правило, в

гетерогенных условиях, когда твердый полимер находится в жидком мономере в набухшем состоянии. От соотношения скоростей прививки и диффузии зависит, идет ли реакция с поверхности полимера или во всем его объеме.

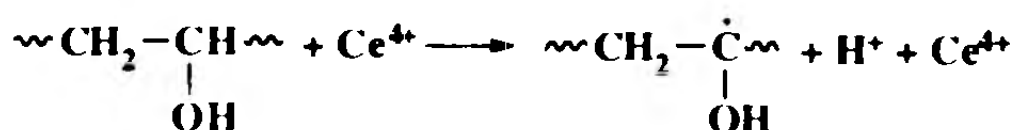
При получении привитых сополимеров в результате реакций с передачей цепи и методами, основанными на облучении, образуется смесь продуктов, состоящая из привитого сополимера, исходного полимера и гомополимера прививаемого мономера. Относительное содержание этих трех продуктов определяется природой мономера, полимера и условиями реакции. При реакции с передачей цепи эффективность прививки (доля привитой сополимеризации по отношению к гомополимеризации) зависит от того, насколько предпочтительнее участие данного радикала в передаче цепи, чем в его росте. Эффективность прививки для данной системы полимер – мономер можно оценить исходя из констант скоростей реакций роста цепи мономера и передачи цепи на полимер. Последнюю определить бывает довольно трудно, но можно воспользоваться соответствующей константой скорости передачи цепи для соответствующего модельного соединения (например, этилбензола вместо полистирола).

Привитые сополимеры получают путем ультрафиолетового облучения целлюфановой пленки в присутствии акриламида и красителя антрахинонового ряда. Антрахиноновые красители, адсорбированные на целлюлозе (целюфане), под действием УФ-света вступают в реакцию с целлюлозой с отрывом атома водорода от целлюлозы (Cel). Свободные радикалы, образованные таким образом, инициируют привитую сополимеризацию:



Монорадикалы красителя, образованные из возбужденных молекул, диспропорционируют с образованием неактивных молекул.

Иницирование окислительно-восстановительными системами может быть наиболее эффективным методом проведения привитой сополимеризации. Полимеры с гидроксильными группами, например поливиниловый спирт и целлюлоза, подвергают окислительно-восстановительной реакции с ионом церия или другими окислителями, в результате чего образуются полимерные радикалы, способные иницировать полимеризацию:



При такой прививке гомополимеры не образуются, так как большинство мономеров не реагирует с ионом церия. Однако

применение окислительно-восстановительного инициирования ограничено небольшим кругом полимеров, содержащих специфические функциональные группы.

1.3.2 Химические превращения, приводящие к уменьшению средней степени полимеризации

Реакции деструкции относятся к химическим превращениям полимеров, приводящим к уменьшению степени полимеризации. Полимеры при переработке, хранении и эксплуатации подвергаются совместному действию тепла, света, кислорода воздуха, механических воздействий, в результате которых в полимерах развиваются физические и химические процессы, приводящие к ухудшению физико-механических свойств вследствие деструкции полимеров.

Деструкция – это разрушение макромолекул под действием физических и химических агентов. Деструкция может играть положительную роль, т.к. используется в следующих целях:

- получение ценных низкомолекулярных веществ (например, аминокислот из белков и глюкозы из крахмала);
- частичное снижение молекулярной массы полимеров с целью облегчения их переработки и применения (например, за счет снижения вязкости при переходе от высокомолекулярных соединений к низкомолекулярным соединениям);
- определение строения полимеров по продуктам их деструкции (например, в цепях натурального каучука звенья соединяются по типу «голова к хвосту», что было подтверждено по

образованию левулинового ангидрида (или кислоты); в случае сочетания звеньев по типу «голова к голове» следовало ожидать продукта деструкции – янтарного ангидрида;

- получение блок- и привитых сополимеров.

Однако, в большинстве случаев, деструкция полимеров является нежелательным процессом, т.к. ухудшает физико-механические и другие свойства полимеров. В противоположность реакциям сшивания, которые приводят к образованию пространственно-сшитых структур в полимерах, отличающихся значительно более высокими механическими характеристиками и повышенной термостойкостью, реакции деструкции, наряду с образованием молекул полимера меньшей молекулярной массы, способствуют резкому ухудшению механических свойств и появлению текучести при низких температурах.

Знание закономерностей и механизма деструкции позволяет её интенсифицировать, когда она желательна, и подавлять её или сводить к минимуму, когда она нежелательна.

В зависимости от механизма различают деструкцию по закону случая и цепную деструкцию.

Деструкция по закону случая протекает путем независимых разрывов основной цепи с образованием макромолекул меньшей длины. Этот вид деструкции характерен для поликонденсационных полимеров (например, для полиамидов, полисахаридов). По закону случая деструкция осуществляется под действием химических реагентов – кислот, щелочей.

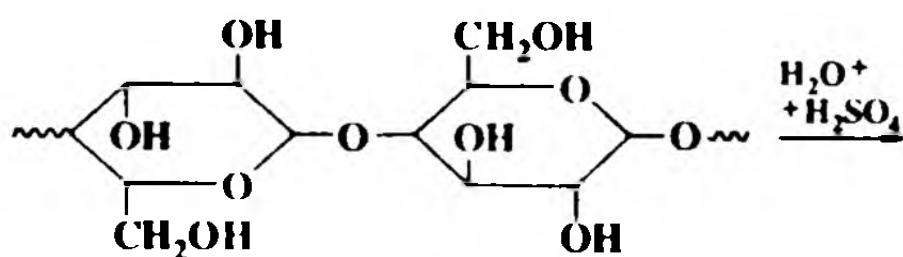
Цепная деструкция осуществляется под действием активных центров радикального типа, тепла, света, радиации. Деструкция

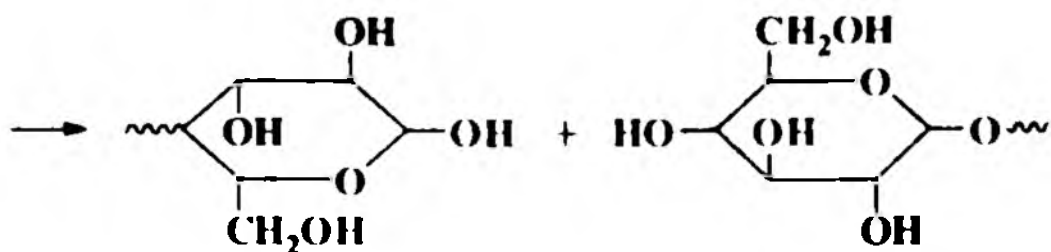
может протекать глубоко, вплоть до образования мономеров.

Деполимеризация – это частный случай деструкции – процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от цепи. Деполимеризация характерна для полимеров, содержащих четвертичный атом углерода и невысокую теплоту полимеризации (50-60 кДж/моль).

1.3.2.1 Деструкция под действием химических реагентов

Деструкция по закону случая наблюдается при действии химических реагентов на гетероцепные полимеры, содержащие в цепях функциональные группы, способные подвергаться гидролизу, ацидолизу, аминоллизу и другим химическим превращениям. Эти реакции, протекая по случайному закону, приводят к беспорядочному расщеплению макромолекул полимеров и ухудшению их свойств. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярного реагента и времени его воздействия. Такая деструкция может быть остановлена на любой стадии путем снижения температуры, удаления реагента. Ее также можно довести до предела – до образования молекул мономера. Примером таких превращений является распад молекул целлюлозы при каталитическом воздействии кислот:

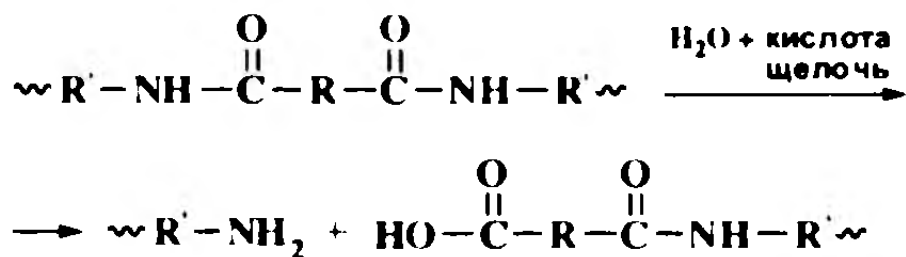




Реакция может пройти до образования мономеров (глюкоза) и далее:



Аналогичным образом идет деструкция белков и полиамидов под действием кислот и щелочей:



Химическое взаимодействие полимеров с кислородом лежит в основе реакций окисления и окислительного разрушения органических полимеров. Сам процесс окисления может ускоряться и активнее развиваться под действием многих факторов: теплоты, солнечного света, различного рода излучений, солей металлов переменной валентности, механических воздействий.

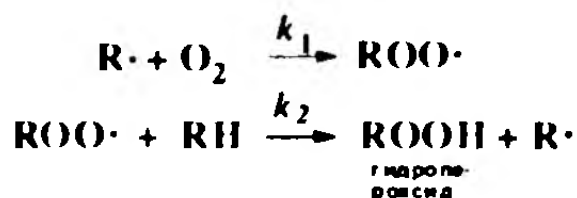
В основе теоретических представлений об окислении низкомолекулярных углеводородов и полимеров лежит теория химических реакций академика Н.Н. Семенова. Согласно этой теории механизм реакций окисления может быть представлен следующей схемой:

- зарождение цепи и образование свободных радикалов:

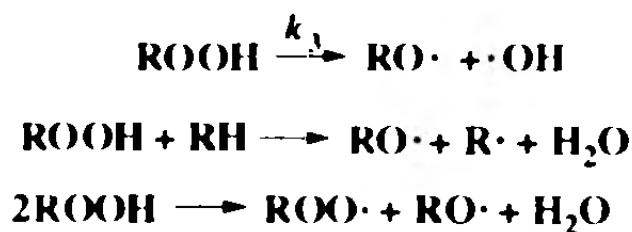


(где RH – молекула полимера, в которой имеется атом водорода, энергия связи которого с атомом углерода по каким-либо причинам снижена; это может быть водород при третичном атоме углерода, водород α-метиленовой группы и др.).

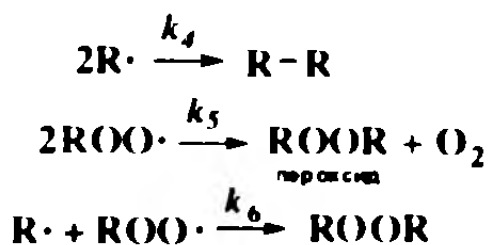
- развитие реакционной цепи:



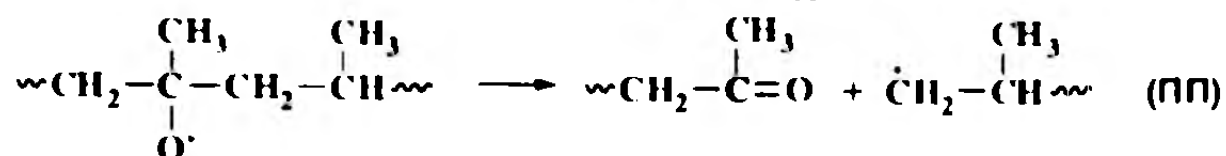
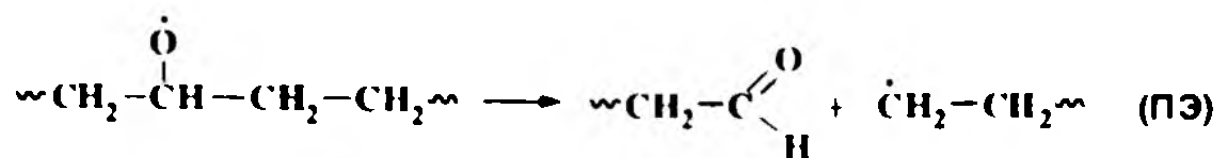
- вырожденное разветвление реакционной цепи:



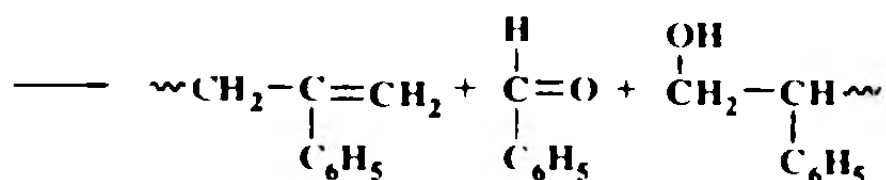
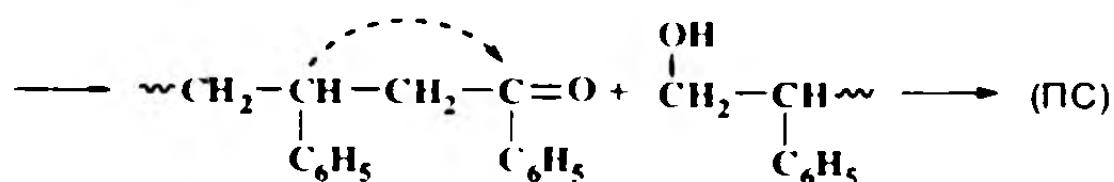
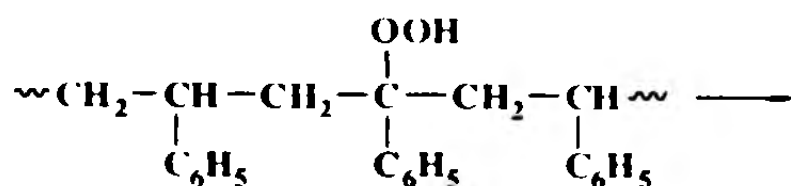
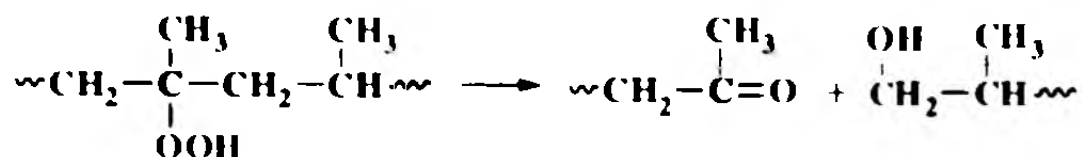
- обрыв реакционной цепи:



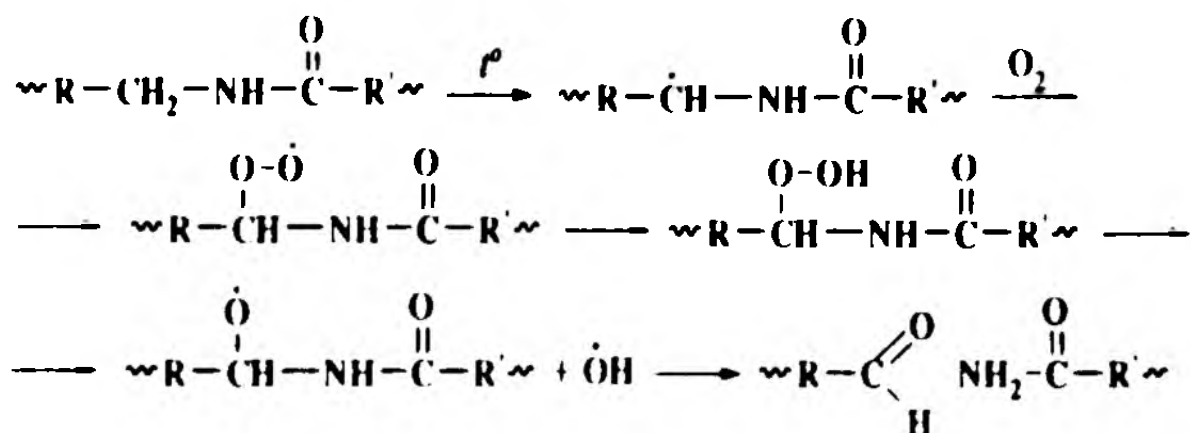
При окислении ПЭ, ПП или полистирола деструкция макромолекул протекает следующим образом:



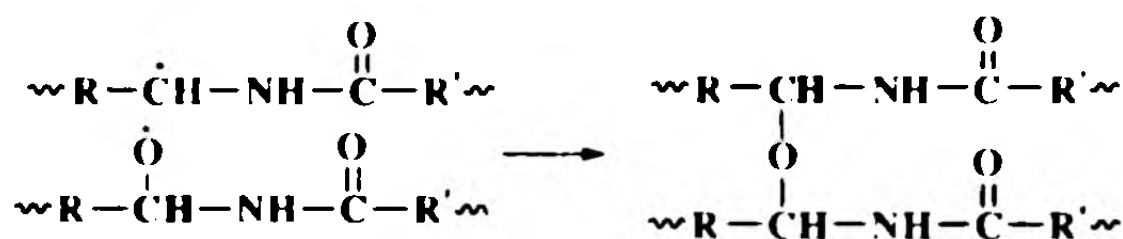
или



Процесс окисления полиамидов также является цепной реакцией и начинается у водорода в α-положение к NH-группе:



При рекомбинации макрорадикалов могут образоваться поперечные химические связи между макромолекулами:



Наиболее устойчивы при термоокислительной деструкции неорганические и кремнийорганические полимеры, а также фторированные углеводородные полимеры.

1.3.2.2 Физическая деструкция полимеров

Физическая деструкция полимеров осуществляется под действием различных физических факторов и основными её разновидностями являются: термическая, механическая, фото- и радиационная деструкция.

Термическая деструкция является одним из распространенных видов деструкции полимеров и осуществляется по цепному механизму с участием свободных радикалов, а для некоторых полимеров и с участием ионов (например, для ПВХ и полиформальдегида).

Основными стадиями термической деструкции полимеров, также как и окислительной, являются инициирование, развитие цепи, передача и обрыв цепи.

Стадия инициирования заключается в образовании макрорадикалов в результате разрыва напряженных или слабых связей. Слабые связи в макромолекулах это:

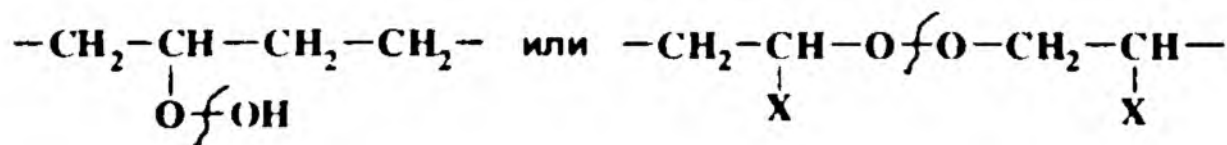
- углерод-углеродные связи в β -положении с двойной связи, например, у полибутадиена:



- концевые звенья цепи, отличающиеся по строению от звеньев основной цепи. Например, если у ПММА концевые звенья содержат двойные связи, образующиеся при синтезе в результате обрыва цепи диспропорционированием, то деструкция начинается на 70°C ниже, чем для полимера, не содержащего таких концевых групп.

- аномально соединенные звенья в цепи. Например, у ПВХ аномальными являются звенья, соединенные по типу «голова к голове» и в этих местах происходит разрыв цепи.

- кислородсодержащие звенья в цепи



Термоокислительная деструкция — это процесс разрушения макромолекул при совместном действии на полимеры повышенных температур и кислорода. Присутствие кислорода существенно снижает стойкость полимеров к действию тепла. Первичными продуктами термоокисления являются полимерные

гидропероксиды, которые при распаде образуют свободные радикалы, вследствие чего процесс развивается по цепному механизму и является автокаталитическим. Полимеры, макромолекулы которых не содержат двойных $C=C$ -связей, более устойчивы к термоокислительной деструкции, чем, например, полиены, содержащие ненасыщенные связи. Это объясняется легкостью прямого присоединения кислорода к $C=C$ -связям и образованием очень неустойчивых напряженных циклических пероксидов. При термоокислительной деструкции происходит образование большого количества различных низкомолекулярных кислородсодержащих веществ: воды, кетонов, альдегидов, спиртов, кислот.

Фотохимическая деструкция представляет собой разрушение макромолекул под влиянием света. Особенно глубокая деструкция полимера происходит под влиянием ультрафиолетовых (УФ) лучей, характеризующихся длиной волны $\lambda < 400$ нм. Энергия кванта УФ-излучения превышает энергию $C-C$ -связи макромолекулы и не зависит от температуры, поэтому фотодеструкция может развиваться даже при относительно низких температурах, ускоряясь и углубляясь в присутствии кислорода. Особенно интенсивно деструктируют полимеры, содержащие группы атомов, способные поглощать свет.

Фотохимическая деструкция является радикально-цепным процессом и, в силу малой проникающей способности УФ-излучения, происходит преимущественно в поверхностных слоях полимера. Примером фотодеструкции полимера может служить изменение свойств синтетической рубашки, которая была

первоначально белой, а со временем стала желтоватой. Это не результат плохой стирки, а фотодеструкции под действием УФ-излучения, что привело к появлению желтизны и хрупкости полимера.

Другим примером фотодеструкции является деполимеризация ПММА в расплаве под действием УФ-излучения с количественным выходом мономера. Под действием УФ-излучения образуются свободные радикалы, которые инициируют деструкцию органического стекла (ПММА).

Еще одним примером фотодеструкции является УФ-облучение ПЭ. Из-за структурных дефектов или наличия примесей в ПЭ могут содержаться кратные связи (C=O, C=C), которые уменьшают прочность близлежащих связей в основной цепи, что вызывает её деструкцию:



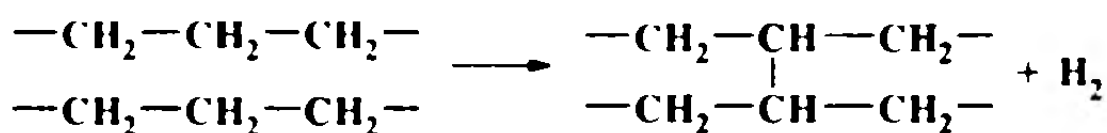
Деструкция под действием излучений высокой энергии происходит при воздействии на полимеры гамма-лучей, альфа-частиц, нейтронов. Энергия проникающей радиации значительно превосходит энергию химических связей в макромолекулах. Возникающие при этом свободные радикалы «захватываются» полимером и существуют в нем очень долго, разрушая его во времени.

Излучения высокой энергии являются электромагнитными волнами с большой энергией. Действие излучений на полимер

подобно удару мяча в стекло, что вызывает разрыв связей, расщепление цепей и их сшивку. В результате разрыва основных цепей молекулярная масса полимера уменьшается, а при сшивке цепей - увеличивается.

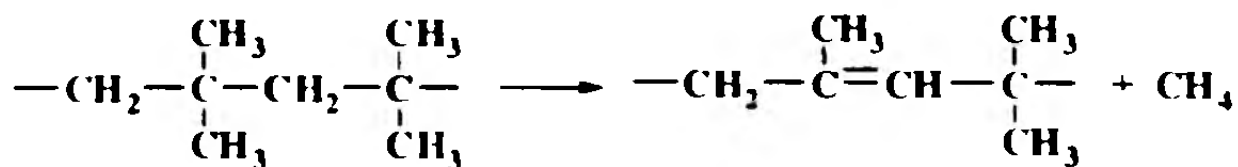
При действии излучений высокой энергии сшивка цепей преобладает над деструкцией у ПЭ, ПП, полиизопрена, полибутадиена и полиакрилатов, а деструкция преобладает над сшивкой у полиизобутилена (ПИБ), целлюлозы, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиметилсилоксана.

Многие полимеры при облучении высокой энергией разлагаются с выделением газообразных продуктов (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 и др.). Например, при облучении высокой энергией ПЭ и полистирола отщепляется водород, что приводит к сшивке цепей:



Полиметилметакрилат (ПММА) под действием излучений высокой энергии деструктирует с выделением H_2 , CO_2 , CO и CH_4 .

При облучении ПИБ выделяется метан и появляются двойные связи в цепи:



Механическая деструкция полимеров может вызываться интенсивным перемешиванием или растиранием полимеров, а также осуществляться при продавливании под высоким давлением

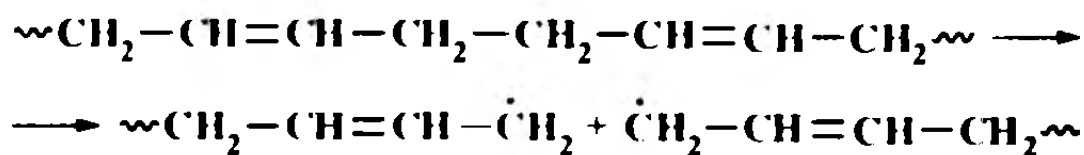
раствора или расплава полимера через отверстия малого диаметра. Для механической деструкции свойственно увеличение интенсивности деструкции с повышением молекулярной массы полимера.

Механическая деструкция используется для уменьшения молекулярной массы и сужения ММР полимера, а также для облегчения переработки полимера. Например, при промышленной переработке каучука его подвергают предварительной пластикации, пропуская между двумя вращающимися валками. Цель операции - уменьшение молекулярной массы полимера для облегчения последующей переработки. После пластикации жесткий и прочный каучук превращается в мягкую, пластичную и даже полужидкую массу. Это - следствие прошедшей механической деструкции каучука, в результате которой длинные макромолекулы с высокой молекулярной массой распадаются на фрагменты с меньшей ММ.

При механическом перемешивании полимеров на вальцах, в смесителях, экструдерах и т.д., происходит разрыв химических связей в макромолекулах и в результате инициируются химические реакции. В полимерах суммарная энергия слабых физических взаимодействий между звеньями макромолекул становится больше энергии химических связей в главной цепи. И тогда механическое напряжение, приложенное к полимеру, вызовет разрыв более слабой связи, которой в данном случае окажется отдельная химическая связь в цепи макромолекулы – произойдет химический разрыв макромолекулы под влиянием механического воздействия. Механодеструкция будет проходить до тех пор, пока суммарная энергия физических межмолекулярных взаимодействий звеньев

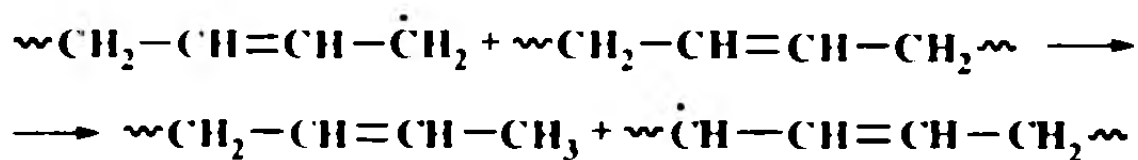
цени макромолекулы не станет равной энергии химической связи в цепи.

Рассмотрим цепь механохимических реакций при механической обработке полибутадиена:

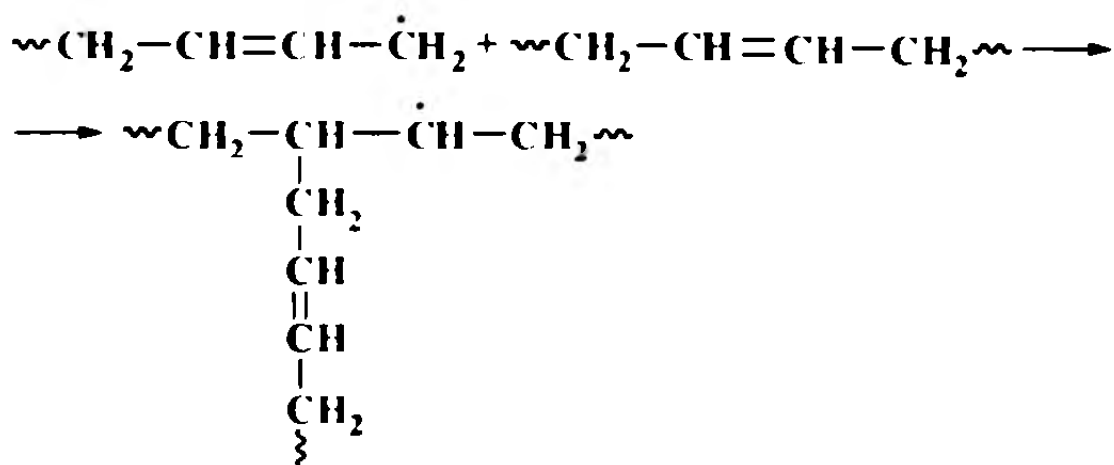


Образовавшиеся первичные свободные радикалы могут участвовать в химических реакциях друг с другом или с макромолекулами полимера.

Кроме этого может отщепляться водород от макромолекулы:

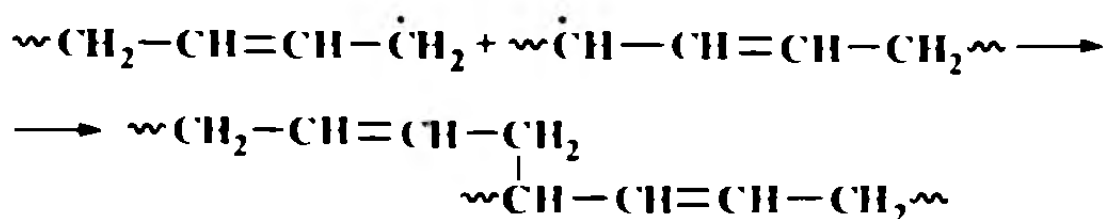


или идти присоединение по двойной связи соседней макромолекулы:

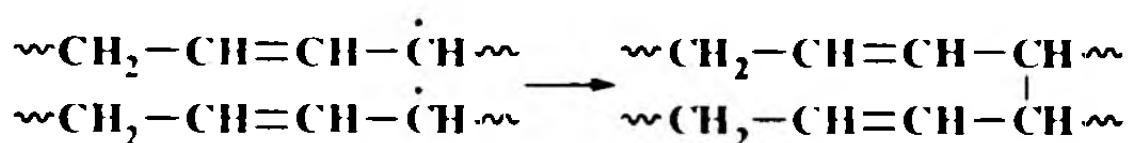


В обоих случаях образуются полимерные свободные радикалы.

которые могут участвовать в дальнейших реакциях. Например, может происходить присоединение первичных свободных радикалов – осколков макромолекул и образование разветвленных структур:



Полимерные радикалы могут рекомбинировать с образованием поперечной связи между макромолекулами:



В зависимости от вида механического воздействия наблюдаются различия в явлениях, которые вызываются этими воздействиями. Так, при одноосной деформации преобладают сдвиговые и растягивающие усилия, приводящие в итоге к разрыву макромолекул. При смещении, вальцевании, экструзии действуют различные скорости сдвига. При высокоскоростных воздействиях, например при измельчении полимеров, преобладают ударные эффекты. При действии ультразвука развиваются высокочастотные колебания. Все эти воздействия приводят к деструкции макромолекул. Таким образом, механохимические процессы и их конечные результаты зависят от природы источников механических усилий.

В настоящее время принято классифицировать механохимические процессы по направленности превращений

полимеров и результатам этих превращений:

- механодеструкция — разрыв линейных макромолекул со снижением молекулярной массы и полидисперсности (сужение ММР) и развитие реакций разветвления в результате присоединения первичных радикалов механодеструкции к полимерным макрорадикалам или макромолекулам;

- механосшивание — соединение вторичных макрорадикалов и формирование сетчатой структуры полимера;

- механосинтез — присоединение к первичным и вторичным радикалам полимеризующихся молекул мономера, свободных радикалов другого полимера, химическое присоединение полимера к частицам наполнителя и др.;

- механоактивация химических реакций в полимерах (разложение, замещение, присоединение и др.), когда механические напряжения лишь снижают энергию активации таких реакций;

- механохимическое течение — разрушение сетчатых полимеров в поле механических сил, приводящее к образованию новых структур в таких полимерах и позволяющее вовлекать их в процессы переработки наряду с линейными полимерами.

Помимо наиболее простых механических воздействий на полимеры, приводящих к развитию в них химических реакций, существует и ряд других видов воздействий, вызывающих механическое разрушение химических связей в полимерах: процессы дробления и измельчения, действие ультразвука, высоких давлений, ударные волновые воздействия и др.

Деструкция под воздействием ультразвукового поля. Действие ультразвуковых волн на полимеры было открыто в тридцатых годах

20 столетия. Было показано, что при воздействии ультразвука уменьшается вязкость растворов многих полимеров (крахмал, желатина, каучук, агар-агар, гуммиарабика). Эти природные полимеры склонны к образованию гелей и студней; для них характерно возникновение тиксотропного ожижения под действием ультразвука. Вязкость после выключения ультразвука вновь частично повышается. Помимо преодоления энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий при изменении структурной вязкости, воздействие ультразвуковых волн приводит к разрыву макромолекул.

Необратимое уменьшение вязкости наблюдали для растворов синтетических полимеров (полиакрилаты, ПС, ПВА, нитроцеллюлоза). Например, при различных исходных молекулярных массах полистирола ($850, 350, 195 \cdot 10^3$) молекулярная масса конечного продукта после длительного воздействия ультразвука постепенно приближается к некоторому минимальному значению ($\approx 30 \cdot 10^3$). Этот результат объясняется тем, что разрушаются, главным образом, макромолекулы с наиболее длинными цепями. Кинетику распада макромолекул в ультразвуковом поле можно описать простейшим уравнением первого порядка относительно средней степени полимеризации P :

$$\frac{dX}{dt} = kN_A(P - P_{\infty}),$$

где X – число разорвавшихся связей в единице объема; k – константа скорости; P_{∞} – конечная степень полимеризации.

2 Старение и стабилизация полимеров

2.1 Процессы старения полимеров

Старение – это совокупность химических и физических превращений в полимере при переработке, эксплуатации и хранении, которые приводят к потере полезных свойств.

При хранении и переработке полимерных материалов, а также при эксплуатации изделий из них, полимеры подвергаются воздействию различных факторов — тепла, света, проникающей радиации, кислорода, влаги, агрессивных химических агентов, механических нагрузок. Эти факторы, действуя отдельно или в кооперации, вызывают в полимерах развитие необратимых химических реакций двух типов – деструкции, когда происходит разрыв связей в основной цепи макромолекул, и структурирования, приводящего к сшиванию цепей. Изменение молекулярной структуры приводит к изменению свойств полимерного материала: теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, ухудшаются диэлектрические показатели, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой и т.д. Реакции, происходящие при старении полимеров, могут протекать по радикальному, ионному и, редко, молекулярному механизмам. Радикальные процессы развиваются при эксплуатации полимеров в естественных атмосферных условиях и в космосе, при действии радиации.

Главная причина старения полимеров — окисление их молекулярным кислородом, которое особенно быстро протекает при

повышенных температурах, например, при переработке полимерных материалов. Процесс окисления часто ускоряется и облегчается на свету и примесями металлов переменной валентности, присутствующими в полимере при коррозии аппаратуры или неполном удалении катализатора после окончания синтеза полимера. По типу активатора и основного агента, вызывающих разрушение полимеров, различают следующие виды старения: тепловое, термоокислительное, световое, атмосферное (озонное), радиационное и старение под влиянием механических нагрузок (устомление). Преимущественное протекание при старении полимеров ценных реакций деструкции или структурирования зависит от химического строения цепей. Как правило, виниловые полимеры склонны к деструкции, некоторые диеновые полимеры — к структурированию. При всех видах старения деструкция макромолекул происходит тогда, когда в некоторых частях цепей сосредотачивается энергия, превосходящая энергию простой C—C-связи (305 кДж/моль). Это приводит к превращению макромолекул в макрорадикалы.

2.2 .Защита полимеров от старения

Поскольку старение многих полимеров протекает в основном по механизму цепных радикальных реакций, то при защите полимеров от старения нужно в первую очередь исходить из таких мер, которые были бы направлены на подавление этих реакций. Промышленным путем защиты полимеров от старения,

стабилизирующим свойства полимерных изделий во времени, является введение в полимеры на стадии переработки малых (до 5%) добавок низкомолекулярных веществ — стабилизаторов. Общее назначение стабилизатора состоит в рассеянии на их молекулах энергии, которая могла бы привести к разрушению полимера. Схематично действие стабилизатора можно представить следующим образом:



где NH - стабилизатор, а X - неактивный радикал

Эффективность стабилизатора тем выше, чем менее активен в развитии цепных реакций и более устойчив во времени его радикал.

Стабилизаторы, препятствующие развитию окислительных реакций в полимерах, называют антиоксидантами. По механизму действия антиоксиданты подразделяются на две большие группы. Первую группу составляют вещества (ингибиторы), которые реагируют со свободными полимерными радикалами на стадии их образования. К этой группе относятся широко применяемые на практике соединения на основе ароматических аминов и фенолов с разветвленными алкильными заместителями. Ко второй группе относятся вещества, не способные к образованию свободных радикалов, но уменьшающие разложение образующихся в макромолекулах полимерных гидроперекисей. Последние в определенных условиях сами становятся источником новых свободных радикалов, которые углубляют развитие реакций деструкции полимеров. Вещества, разрушающие полимерные гидроперекиси без образования радикалов, называют

превентивными антиоксидантами. Превентивными антиоксидантами являются сульфиды, тиофосфаты и др.

Эффективную защиту от термоокислительного старения обеспечивает применение пары антиоксидантов, действующих по разным механизмам. Взаимоусиленный стабилизирующий эффект смесью двух антиоксидантов называют синергизмом.

Многие антиоксиданты проявляют активность при температурах, не превышающих 280 °С. При более высоких температурах полимеры защищают от термоокисления металлами, оксидами металлов переменной валентности. Тонкодисперсные порошки этих добавок поглощают кислород, и термоокислительная деструкция заменяется термической, которая всегда протекает медленнее.

Для защиты полимеров от светового старения применяют светостабилизаторы, действие которых основано как на поглощении солнечного света (УФ-абсорберы), так и на торможении реакций деструкции. Последние инициируются в полимере светом, но развиваются в его отсутствии. Защитное действие УФ-абсорберов заключается в том, что вся поглощенная ими энергия расходуется на перестройку макромолекул. Возвращение к начальной структуре сопровождается выделением теплоты, не опасной для полимера.

Активными светостабилизаторами для многих промышленных полимеров являются неорганические пигменты (TiO_2 , ZnS), канальная сажа, производные резорцина и т. д. Для защиты полимера от радиоактивного облучения применяют вещества, действующие как “энергетические губки”, которые рассеивают поглощенную энергию и отнимают её от полимеров так быстро, что

полимеры не успевают разрушаться. Такими антирадами являются соединения с системой сопряженных двойных связей и серусодержащие вещества (например, производные тиомочевины).

Для защиты полимеров от действия микроорганизмов и плесневых грибов (биологическая коррозия) в них вводят биохимические стабилизаторы (металлоорганические соединения, оксихиноляты или нафтенаты меди и цинка).

В настоящее время накоплен большой материал по механизмам старения полимеров, разработаны эффективные меры комплексной защиты их от всех видов разрушения. При оценке эффективности стабилизаторов учитывают не только их активность в химических реакциях, но и способность совмещаться с полимерами, доступность, дешевизну и токсические свойства. Защитить полимер от старения можно также путем изменения его физической структуры. Для этого полимер подвергают специальной механической или термической обработке или вводят в него добавки - структурообразователи.

3.ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторная работа № 1

Получение поливинилового спирта щелочным алкоголизом поливинилацетата; этерификация поливинилового спирта

Цель работы: получить поливиниловый спирт и провести его этерификацию.

1. Получение поливинилового спирта

Реактивы		Приборы
Поливинилацетат	15 г	Колба трехгорлая на 500 мл
Этанол	200 мл	Мешалка
NaOH, 1% раствор в этаноле	50 мл	Капельная воронка
		Обратный холодильник
		Баня водяная
		Колба Бунзена
		Воронка Бюхнера

Ход работы

В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 50 мл 1% NaOH в этаноле и нагревают на водяной бане до 50 °С. В течение 30 мин по каплям при сильном перемешивании добавляют раствор 15 г поливинилацетата в 100 мл этанола. Реакция начинается немедленно, о чем свидетельствует осаждение поливинилового спирта. После введения поливинилацетата перемешивание продолжают еще 30 мин. Порошкообразный осадок фильтруют, отмывают от щелочи этанолом и сушат в вакууме при 30-40 °С. Поливиниловый спирт растворяется или набухает только в ограниченном количестве органических растворителей (например, в теплом диметилформамиде), однако он хорошо растворим в теплой воде.

2. Этерификация поливинилового спирта

Реактивы	Приборы
Поливиниловый спирт	Колба круглодонная на 100 мл
Уксусный ангидрид	Обратный холодильник
Ацетат натрия, безводный	Стакан емкостью 2000 мл
Ацетон	Стакан емкостью 100 мл

Метиловый оранжевый, спирт. раствор	1%	Чашка Петри Часовое стекло Шпатель Колба Бунзена Воронка Бюхнера Баня водяная
---	----	--

Ход работы

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 4,5 г полученного поливинилового спирта, 60 г уксусного ангидрида, 4,5 г ацетата натрия и нагревают до 100 °С до полного растворения полимера. Полученный раствор тонкой струйкой при непрерывном перемешивании вливают в стакан емкостью 2000 мл, наполненный на $\frac{1}{4}$ горячей водой. Раствор приливают порциями по 5 -10 мл. Выделенный полимер переносят в чашку Петри. Затем меняют горячую воду в стакане и выделяют следующие порции полимера вышеописанным способом. Выделенный полимер промывают водой на воронке Бюхнера до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому. Для полного удаления уксусной кислоты промытый полимер растворяют в небольшом количестве ацетона и также осаждают его горячей водой. Полученный полимер измельчают и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50-60 °С. Определяют содержание ацетатных групп, растворимость полимера и сравнивают растворимость поливинилового спирта и исходного поливинилацетата. За изменением растворимости поливинилового спирта с изменением степени ацетилирования легко проследить по изменению растворимости в воде, ацетоне и этаноле проб, отобранных в

различное время. При степени ацетилирования более 20 %мол растворимость в воде уменьшается, а в органических растворителях увеличивается.

Степень этерификации образца a (%) рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{\Delta m_{\text{экст}}}{\Delta m_{\text{теор}}} \cdot 100, \text{ где}$$

$\Delta m_{\text{экст}}$ – изменение массы полимера в результате этерификации, определенное опытным путем;

$\Delta m_{\text{теор}}$ – изменение массы полимера при условии полного превращения.

Задание

1. Написать реакции получения и этерификации поливинилового спирта.
2. Отобрать пробы реакционной массы через 20, 40 и 60 мин после начала реакции и определить степень этерификации поливинилового спирта.
3. Определить содержание ацетатных групп в сополимерах и рассчитать их состав.
4. Определить характеристическую вязкость отобранных образцов.
5. Определить растворимость образцов в воде и органических растворителях.

Лабораторная работа № 2

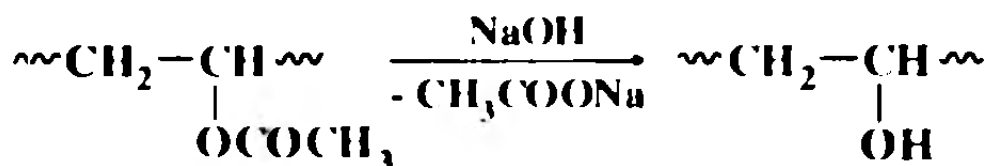
Определение содержания ацетатных групп в сополимерах

Цель работы: определить содержание ацетатных групп в сополимере и рассчитать состав полимерного образца по содержанию мономеров.

Реактивы	Приборы
Поливинилацетат	Колбы круглодонные, 250 мл

Натрия гидроксид, 0,5 н раствор Соляная кислота, 0,5 н раствор Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор	Обратный холодильник Бюретка на 50 мл Пипетка на 25 мл Хлоркальциевая трубка Баня водяная
---	---

Метод основан на щелочном омылении ацетатных групп в полимере



с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой.

Ход работы

В круглодонную колбу помещают 0,2-2 г (в зависимости от содержания ацетатных групп) измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и приливают из бюретки 50 мл 0,5 н раствора гидроксида натрия. К колбе присоединяют холодильник, закрывают сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5-6 ч. После охлаждения содержимое колбы титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 н раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт. По результатам анализа проб определяют среднее значение.

Обработка результатов

Содержание ацетатных групп X (%) находят по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.0295 \cdot 100}{g}, \text{ где}$$

V_1 – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 - объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F - поправочный коэффициент 0,5 н раствора HCl;

0,0295 - количество ацетатных групп, соответствующее 1 мл 0,5 н раствора HCl, г;

g - навеска полимера, г.

По результатам анализа рассчитывают содержание в сополимере винилацетатных звеньев X_1 (%):

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 0.043 \cdot 100}{g}$$

где 0,043 - количество винилацетата, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора HCl, г.

Расчет состава сополимера по содержанию мономеров

В результате анализа получено, что содержание мономера M_1 в сополимере составляет A %мас. Тогда содержание мономера M_2 равно $100-A=B$ %мас. В 100 г такого сополимера содержится $A/m_1=A'$ молей мономера M_1 и $B/m_2=B'$ мономера M_2 , где m_1 и m_2 - молекулярные массы мономеров M_1 и M_2 .

Мольное содержание мономеров в сополимере M_1 - X и M_2 - Y (%мол) составит:

$$X = \frac{A'}{A' + B'} \cdot 100 \quad Y = \frac{B'}{A' + B'} \cdot 100$$

Мольное содержание мономера M_1 в сополимере можно также вычислить из уравнения:

$$A = \frac{m_1 X \cdot 100}{m_1 X + m_2 (100 - X)} = \frac{100 m_1 X}{100 m_2 + X (m_1 - m_2)}$$

где A - содержание мономера M_1 в сополимере, %мас;

X - содержание мономера M_1 в сополимере, %мол.

Лабораторная работа № 3 Получение поливинилкетала

Цель работы: получить поливинилкеталь путем кеталирования поливинилового спирта циклогексаноном и определить состав сополимера.

Реактивы		Приборы
Поливиниловый спирт	10 г	Колба трехгорлая на 500 мл
Дистиллированная вода	120 – 140 г	Механическая мешалка
Циклогексанон	22,3 -23,5 г	Обратный холодильник
HCl ($\rho=1190 \text{ кг/м}^3$)	1% от сумм. загрузки	Термометр
AgNO ₃ , 1% водный раствор.		Баня водяная
		Приемная колба на 100 мл
		Колба Бунзена
		Воронка Бюхнера
		Вакуумный шкаф

Ход работы

В реакционной колбе заданное количество воды нагревают до 70-80 °С и порциями (по мере растворения) добавляют при перемешивании поливиниловый спирт. Полученный раствор охлаждают до 50 °С и в колбу вносят заданное количество циклогексанона и соляной кислоты. Кеталирование проводят при 45-50 °С при интенсивном перемешивании в течение 5-6 ч.

После охлаждения реакционной смеси поливинилкеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера и многократно промывают в колбе водой при перемешивании до отсутствия циклогексанона и ионов Cl⁻ (проба с AgNO₃). Промытый поливинилкеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера, подсушивают на воздухе, периодически перемешивая, затем сушат в вакуум-сушильном шкафу при 55-60 °С, анализируют и рассчитывают состав

поливинилкетала (см. работы 4 и 5).

Задание

1. Написать схему получения поливинилкетала.
2. Определить выход поливинилкетала (в г и % от теоретического).
3. Определить массовый и мольный состав поливинилкетала.
4. Рассчитать степень замещения гидроксильных групп на кетальные.
5. Определить растворимость поливинилкетала в воде, ацетоне, этиловом спирте, четыреххлористом углероде.

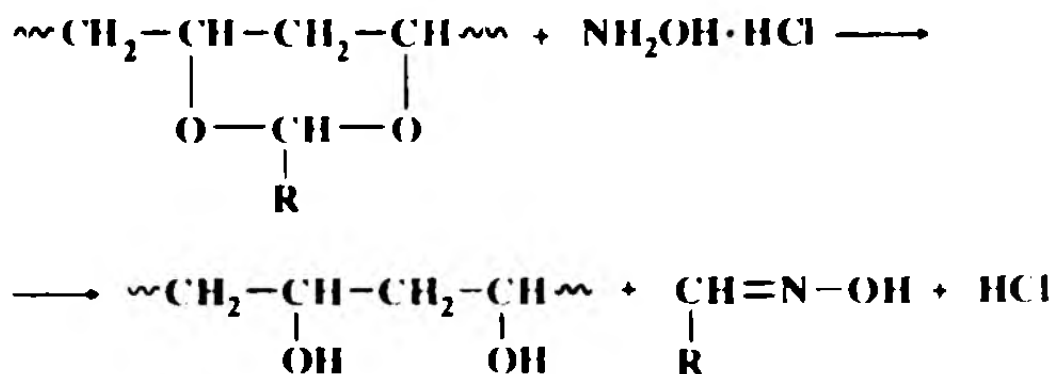
Лабораторная работа № 4

Определение содержания ацетальных групп в полимерном образце

Цель работы: определить содержание ацетальных групп в сополимере.

Реактивы	Приборы
Солянокислый гидроксиламин ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), 1 н спиртовой или водный раствор NaOH, 0,5 н раствор Бромфеноловый синий, 0,2% спиртовой раствор (или метиловый оранжевый, 1% спиртовой раствор)	Колбы круглодонные на 250 мл Обратный холодильник Пипетка на 25 мл Цилиндры мерные на 50 и 100 мл Баня водяная

Метод основан на взаимодействии солянокислого гидроксиламина с полимером, содержащим ацетальные группы, по реакции:



Выделяющийся HCl оттитровывают щелочью. По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп или винилацетальных звеньев.

Ход работы

1,5-2,0 г измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, приливают 50 мл спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания навески. Если анализируемый ацеталь не растворяется в спирте, то в качестве растворителя применяют водно-спиртовую смесь. Оптимальное соотношение воды и спирта в смеси подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 мл раствора солянокислого гидроксилamina и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1-1,5 ч. Затем через верх холодильника в колбу приливают около 100 мл воды, содержимое колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10-15 мин). Раствор охлаждают и титруют щелочью в присутствии 4-5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую.

Анализируют 2 навески. В тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее

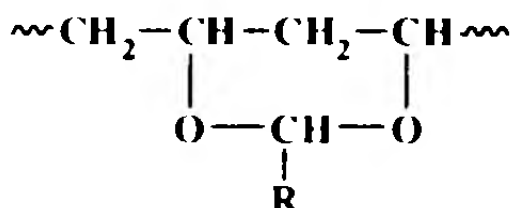
значение. Для вычисления содержания ацетальных групп в полимерном образце необходимо предварительно определить кислотное число поливинилацетала (работа № 5) и внести в расчетную формулу соответствующую поправку.

Обработка результатов

Содержание ацетальных групп $[-O-CH(R)-O-]$ X (%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1 - V_3)FK \cdot 100}{g}$$

Содержание винилацетальных групп



X' (%) вычисляют по формуле:

$$X' = \frac{(V_2 - V_1 - V_3)FK' \cdot 100}{g}, \text{ где}$$

V_1 – объем 0,5 н раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 – объем 0,5 н раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V_3 – поправка на кислотность ацетала, мл; $V_3 = g \cdot KЧ/28$, мл (см. работу № 5);

F – поправочный коэффициент 0,5 н раствора NaOH;

g – навеска ацетала, г;

K и K' количество ацетальных и винилацетальных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора NaOH, г.

$$K = \frac{0,5M}{1000}, \qquad K' = \frac{0,5M'}{1000}$$

где M и M' – молекулярные массы ацетальных и винилацетальных

групп.

Значения K и K' для некоторых ацеталей:

	K	K'
Поливинилформаль	0,023	0,050
Поливинилэтираль	0,030	0,057
Поливинилбутираль	0,044	0,071
Поливинилциклогексаль	0,057	0,084
Поливинилбензаль	0,061	0,088

Лабораторная работа № 5

Определение кислотного числа полимерного образца

Цель работы: определить кислотное число полимера, содержащего гидроксильные группы.

Реактивы	Приборы
КОН или NaOH 0,1 н спиртовый или водный раствор HCl, 0,1 н водный раствор Метиловый оранжевый, 1 % спиртовый раствор	Микробюретка на 5 мл Колбы конические на 150 мл Колбы конические на 250 мл

В коническую колбу помещают 0,2-0,5 г полимера, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и заливают точно отмеренное количество (10-20 мл) 0,1 н раствора КОН. Через 2 ч осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера, полимер промывают на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды. Фильтрат и промывные воды переносят количественно в колбу (общий объем 50-60 мл), добавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором HCl до перехода желтой окраски в красную. Анализируют 2 навески. Параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя.

Обработка результатов

Кислотное число полимера (КОН мг/г) рассчитывают по формуле:

$$КЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 1000}{g}, \text{ где}$$

V_1 – объем 0,1 н раствора НСl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 – объем 0,1 н раствора НСl, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F – поправочный коэффициент 0,1 н раствора НСl;

0,00561 – титр 0.1 н раствора КОН, г/мл;

g – навеска полимера, г.

Лабораторная работа № 6

Этерификация полиметакриловой кислоты диазометаном

Цель работы: провести метилирование полиметакриловой кислоты диазометаном и определить содержание метилированных звеньев

Реактивы		Приборы
Диазометан	1,2 г	Колба на 100 мл
Полиметакриловая кислота (ПМАК)	10 мл	Обратный холодильник
Метанол	25 г	Баня ледяная
Бензол	50 мл	Колба Бунзена
		Воронка Бюхнера

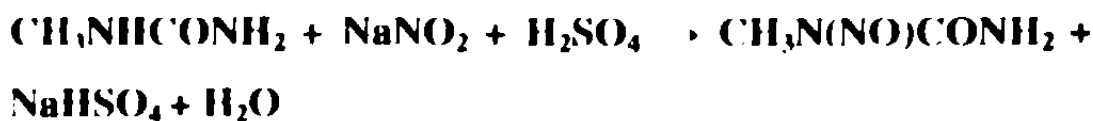
Ход работы

1. Синтез диазометана

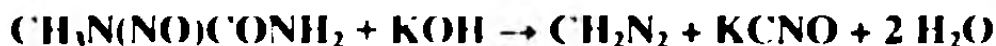
Диазометан синтезируют из мочевины по следующей схеме:

а) синтез N-нитрозометилмочевины





б) синтез диазометана из N-нитрозометилмочевины в среде бензола



2. Этерификация полиметакриловой кислоты

Навеску 1,2 г полиметакриловой кислоты растворяют в 10 мл метанола и раствор охлаждают на ледяной бане. К холодному раствору по каплям при перемешивании прибавляют раствор диазометана в бензоле до появления желтой окраски. В процессе добавления диазометана полностью осаждается этерифицированный полимер. Полимер фильтруют и сушат в вакууме при 50 °С. Определяют эфирное число (см. работу № 7) и рассчитывают содержание метилированных звеньев X (в %мас) по формуле:

$$X = \frac{\text{ЭЧ}_{\text{исп}}}{\text{ЭЧ}_{\text{теор}}} \cdot 100$$

Задание

1. Написать реакцию метилирования полиметакриловой кислоты.
2. Определить эфирное число полученного полимера.
3. Определить характеристическую вязкость этерифицированного полимера при 20 °С в ацетоне и рассчитать молекулярную массу, используя уравнение Марка-Куна-Хаувинка
$$[\eta] = 4,52 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}^{0,62}$$
.

Лабораторная работа № 7

Определение эфирного числа полимерного образца

Цель работы: определить число омыления и кислотное число и рассчитать эфирное число.

Реактивы	Приборы
КОН, 0,5 н спиртовой раствор НСІ, 0,5 н раствор Фенолфталеин, 0,1% спиртовой раствор	Колбы круглодонные на 250 мл Обратные холодильники Трубки с натронной известью Пипетка на 25 мл

Эфирное число (ЭЧ) характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Эфирное число равно разности между числом омыления и кислотным числом.

1. Определение числа омыления (ЧО)

Ход определения

В колбу помещают 0,5– 1,0 г анализируемого продукта, взвешенного с точностью 0,0002 г, приливают 25 мл 0,5 н раствора щелочи и нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 ч. Холодильник закрывают сверху грубкой с натронной известью, чтобы предотвратить попадание двуокси углерода из воздуха. Если исследуемое вещество не растворяется в спирте, его предварительно растворяют в подходящем растворителе, который не реагирует со щелочью. По окончании омыления содержимое колб, не охлаждая, титруют 0,5 н раствором НСІ в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Анализируют 2 пробы, параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Обработка результатов

Число омыления (в мг КОН/г) рассчитывают по формуле:

$$\chi(\text{O}) = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,028 \cdot 1000}{g}, \text{ где}$$

V_1 – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F – поправочный коэффициент 0,5 н раствора HCl;

g – навеска анализируемого вещества, г;

0,028 – количество KOH, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора HCl, г.

2. Определение кислотного числа (КЧ) (см. работу № 5)

Эфирное число образца рассчитывают по формуле:

$$\text{ЭЧ} = \text{ЧО} - \text{КЧ}$$

Лабораторная работа № 8 Ацетилирование целлюлозы

Цель работы: получить триацетат целлюлозы и вторичный ацетат целлюлозы

Реактивы		Приборы
Целлюлоза	10 г	Колба на 250 мл Баня водяная
Кислота серная, конц.	0,5 г	
Уксусный ангидрид, 95 %	50 мл	
Уксусная кислота, ледяная	20 мл	

Ход работы

В плоскодонную колбу на 250 мл помещают 10 г целлюлозы в виде ваты или кусков фильтровальной бумаги и заливают раствор, состоящий из 0,5 г концентрированной H_2SO_4 в 5 г уксусной кислоты. Смесь перемешивают стеклянной палочкой для равномерного увлажнения целлюлозы. Колбу закрывают притертой пробкой и оставляют на 1 час при комнатной температуре. После

этого к содержимому колбы приливают смесь 50 мл 95 % уксусного ангидрида и 20 мл ледяной уксусной кислоты. Колбу закрывают и оставляют на водяной бане при 50 °С. Через 15 мин целлюлоза растворяется, а через 30 мин реакция завершается. Исходный раствор делят на 2 части и используют для получения триацетата и вторичного ацетата целлюлозы.

1. Получение триацетата целлюлозы

Реактивы		Приборы
Раствор ацетилизованной целлюлозы		Колба на 250 мл Баня водяная
Уксусная кислота, 80 %	25 мл	Колба Бунзена
Уксусный ангидрид, 95 %	50 мл	Воронка Бюхнера
Уксусная кислота, ледяная	20 мл	Сушильный шкаф

К одной части полученного в предыдущей работе раствора ацетилизованной целлюлозы добавляют 25 мл 80 % уксусной кислоты (при 60 °С) для разложения избытка уксусного ангидрида. Необходимо проследить, чтобы ацетат целлюлозы при этом не высаживался. Смесь термостатируют при 60 °С в течение 15 мин, наливают в стакан емкостью 600 мл и осторожно добавляют 25 мл воды, перемешивая содержимое стакана. После прибавления еще 200 мл воды триацетат целлюлозы осаждается в виде рыхлого белого порошка, который легко поддается промывке. Продукт фильтруют, а затем обрабатывают 300 мл воды, которые декантируют через 15 мин. Промывание повторяют до нейтральной реакции промывных вод. Полимер максимально отделяют от воды фильтрованием или центрифугированием, а затем сушат при 105 °С. Выход составляет около 7 г триацетата целлюлозы. Продукт

растворим в смеси метилхлорида и метанола (9:1) и практически не растворим в ацетоне или кипящей смеси бензола и метанола (1:1).

2. Получение вторичного ацетата целлюлозы

Реактивы		Приборы
Раствор ацетиловой целлюлозы	25 мл 0,14 мл	Колба на 250 мл
Кислота уксусная, 70 %		Баня водяная
Кислота серная, концентрированная		Колба Бунзена Воронка Бюхнера

Для частичного омыления целлюлозы 50 мл 70% уксусной кислоты, нагретой до 60 °С, и 0,14 мл концентрированной H_2SO_4 медленно добавляют при перемешивании к остатку раствора ацетиловой целлюлозы. Реакционную смесь в закрытой колбе выдерживают в течение 3 часов на водяной бане при 80 °С, а затем обрабатывают аналогично п.1. Выход составляет 6 - 6,5 г. Вторичный ацетат целлюлозы (содержание ацетильных групп 40%) растворим в ацетоне, смеси метилхлорида и метанола (9:1) и в кипящей смеси бензола и метанола (1:1).

Проверьте по растворимости, прошло ли частичное омыление так, как это было необходимо. Для этого осаждают ацетат целлюлозы, добавляя к 1 мл раствора воду. Осадок быстро отмывают от кислоты промыванием водой и сушат между двумя фильтровальными бумажками. Несколько влажных волокон нагревают в пробирке с 15-20 мл смеси бензол и метанол (1:1) на водяной бане до кипения растворителя. Если волокна растворились,

то реакция прошла так, как описано выше.

Задание

1. Написать уравнения реакций получения ацетилизованной целлюлозы, триацетата целлюлозы и вторичного ацетата целлюлозы.
2. Определить растворимость полученных образцов в смеси метиленхлорида и метанола (9:1), в ацетоне и кипящей смеси бензола и метанола (1:1).

Лабораторная работа № 9 **Получение триметилцеллюлозы**

Цель работы: получить триметилцеллюлозу обработкой вторичного ацетата целлюлозы диметилсульфатом.

Реактивы		Приборы
Вторичный ацетат целлюлозы	10 г	Колба четырехгорлая на 1 л
Диметилсульфат	120 мл	Мешалка
NaOH, 30 % раствор	320 мл	Обратный холодильник
Ацетон	300 мл	Воронка капельная на 150 мл
Диэтиловый эфир	100 мл	Воронка капельная на 500 мл
		Прямой холодильник
		Колба плоскодонная на 250 мл
		Насадка
		Баня водяная
		Колба Бунзена
		Воронка Бюхнера
		Вакуумный сушильный шкаф

Ход работы

В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и двумя капельными воронками, помещают 10 г растворимого в ацетоне вторичного ацетата целлюлозы (содержание ацетатных групп 40 %) и растворяют его в 200 мл ацетона при 55 °С. К этому раствору при перемешивании

постепенно (в течение 1,5 ч) приливают из двух воронок 120 мл диметилсульфата (осторожно) и 320 мл 30 % раствора NaOH. После этого ацетон отгоняют, а остаток отфильтровывают в горячем состоянии и многократно промывают большим количеством горячей дистиллированной воды для удаления щелочи. Очищают триметилцеллюлозу обработкой ацетоном и эфиром, а затем сушат в вакууме при комнатной температуре.

Задание

1. Написать уравнение реакции получения триметилцеллюлозы.
2. Определить растворимость триметилцеллюлозы в хлороформе, бензоле, горячем циклогексаноне, этаноле, диэтиловом эфире и петролейном эфире.

Лабораторная работа № 10

Этерификации сополимера стирола и малеинового ангидрида

Цель работы: получить сополимер стирола и моноэфира малеиновой кислоты и бутилового спирта.

Реактивы		Приборы
Сополимер стирола и малеинового ангидрида состава 1:1	15 г	Колба четырехгорлая на 500 мл
Бутиловый спирт	60 г	Холодильник обратный
Циклогексанон	300 г	Мешалка механическая с гидрозатвором
KOH, 0,1 % раствор		Воронка с противодавлением
Петролейный эфир		Термометр
		Масляная или песчаная баня

Ход работы

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой,

обратным холодильником, воронкой с противодавлением и термометром помещают 15 г сополимера и 300 г циклогексанона. Нагревают содержимое колбы до 80-100 °С и хорошо перемешивают. Через 30-60 мин образуется гомогенный раствор, к которому постепенно из капельной воронки приливают 60 г бутилового спирта и быстро повышают температуру до 150 °С. Капельную воронку снимают и в дальнейшем этот тубус используют для отбора проб.

Через 2, 4, 6, 8 ч после начала реакции (достижение температуры 150 °С) отбирают пробы реакционной массы по 20 мл и переносят их в стакан с петролейным эфиром (50-80 мл). Осажденный сополимер отделяют на фильтре, промывают на воронке новой порцией петролейного эфира, переносят в чашку Петри и сушат до постоянной массы при 20 °С и остаточном давлении 660-2700 Па.

Определяют кислотное число сополимера (см. работу № 5) и рассчитывают содержание моноэфира ($X\%$) по уравнению:

$$X = \frac{KЧ_{\text{кисл}}}{KЧ_{\text{теор}}} \cdot 100$$

Задание

1. Определить влияние продолжительности реакции (2, 4, 6 и 8 ч) на степень этерификации сополимера бутиловым спиртом при 150-160 °С при мольном соотношении бутиловый спирт: малеиновый ангидрид = 4:1 и концентрации исходных веществ 20 %мас.
2. Определить растворимость конечных продуктов реакции в ацетоне, этилацетате, бутилацетате, циклогексаноне, скипидаре, хлороформе и толуоле.
3. На основании полученных данных построить график зависимости степени этерификации от продолжительности реакции.

Лабораторная работа № 11
Получение сополимера стирола и аммонийной соли
малеиновой кислоты

Цель работы: получить водорастворимый сополимер стирола и аммонийной соли малеиновой кислоты

Реактивы		Приборы
Стирол (СТ)	2,2 г (мольное соотношение СТ:МА=1:1)	Колба четырехгорлая на 500 мл Холодильник обратный Мешалка механическая с гидрозатвором
Малеиновый ангидрид (МА)		
Ксилол	20 мл	Воронка с противодавлением
Дистиллированная вода	15 мл	
Аммиак, 28 % раствор	18 мл	Термометр
Пероксид бензоила	1 %мас от массы мономера	
Ацетон	150 мл	Колба плоскодонная Чашка Петри Стакан емкостью 500мл Колба Бунзена Воронка Бюхнера Водяная баня

Ход работы

В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, воронкой с противодавлением и термометром, растворяют в ксилоле стирол и малеиновый ангидрид (в мольном соотношении 1:1) и при перемешивании вводят пероксид бензоила. При температуре 60-70 °С в течение 2-3 часов образуется сополимер, который выпадает в осадок. В ту же колбу добавляют дистиллированную воду и водный раствор аммиака. Смесь нагревают при энергичном перемешивании в течение 10-15 мин при 90 °С и затем выдерживают без перемешивания для

полного охлаждения (15-20 °С). При этом образующаяся аммонийная соль сополимера переходит в водный раствор. Ксилольный слой отделяют в делительной воронке, а водный раствор сополимера медленно выливают в стакан с ацетоном при перемешивании. Соплимер осаждается, его отделяют на воронке Бюхнера, промывают ацетоном и сушат в вакуум-шкафу при 30-40 °С до постоянной массы.

Задание

1. Написать уравнение реакции получения водорастворимого сополимера стирола и аммонийной соли малеиновой кислоты.
2. Определить вязкость 1% раствора сополимера.
3. Определить растворимость сополимера в спирте и этилацетате.

Лабораторная работа № 12

Получение анионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола

Цель работы: получить анионит из сополимера стирола и дивинилбензола путем хлорметилирования сополимера и последующего аминирования хлорметилированного сополимера.

1. Получение сополимера стирола и дивинилбензола

Реактивы	Приборы
Стирол	Колба трехгорлая на 250 мл
Дивинилбензол	Холодильник обратный
Пероксид бензоила	Мешалка механическая
Поливиниловый спирт	Капилляр для продувки газом
Дистиллированная вода	Стакан стеклянный на 50-100 мл
	Колба Бунзена
	Воронка Бюхнера
	Баня водяная

Ход работы

Навеску поливинилового спирта (0,34 г) растворяют в 60 мл дистиллированной воде, нагревая смесь при 60 °С на водяной бане. Отдельно растворяют 0,16-0,2 г (2 %мас от массы мономеров) пероксида бензоила в указанном количестве стирола, добавляют 8-10 г дивинилбензола и приливают смесь в охлажденный до комнатной температуры раствор поливинилового спирта. Включают мешалку, регулируя ее скорость таким образом, чтобы смесь мономеров и инициатора разбивалась на капли сферической формы. Установленную скорость мешалки поддерживают постоянной в течение всего процесса. После этого нагревают реакционную смесь на водяной бане до 80 °С и ведут сополимеризацию при этой температуре в течение 5 часов. Полученные гранулы сополимера извлекают из колбы, промывают теплой водой и сушат при 60 °С до постоянной массы.

Задание

1. Провести сополимеризацию стирола и дивинилбензола при содержании дивинилбензола в исходной смеси 2, 3, 5, и 7 % мол.
2. Написать схему реакции.
3. Определить выход сополимера (г и %мас).
4. Построить график зависимости выхода сополимера от количества дивинилбензола в исходной смеси.

2. Хлорметилирование сополимера стирола и дивинилбензола

Реактивы	Приборы
Сополимер стирола и дивинилбензола (гранулированный) Монохлорметиловый эфир SnCl_4	Колба трехгорлая на 250 мл Холодильник обратный Мешалка механическая с гидрозатвором Термометр

AgNO ₃ , 1 % раствор Этиловый спирт	Колба Бунзена Воронка Бюхнера Баня водяная
---	--

В колбу загружают 10 г гранул сополимера, приливают 20 г монохлорметилового эфира и выдерживают для набухания в течение 3 ч при комнатной температуре. После этого приливают 30 г монохлорметилового эфира, добавляют 3 г катализатора и проводят процесс при 60 °С в течение 6 ч. После этого полученный продукт переносят в воронку Бюхнера, тщательно промывают водой, а затем этиловым спиртом до исчезновения в промывном спирте ионов хлора (проба с AgNO₃). Промытый продукт сушат в термошкафу при 80 °С.

Задание

Написать схему реакции хлорметилирования сополимера стирола с дивинилбензолом.

3. Аминирование хлорметилированного сополимера

Реактивы	Приборы
Хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола Пиридин	Колба трехгорлая на 250 мл Холодильник обратный Мешалка механическая с гидрозатвором Колба Бунзена Воронка Бюхнера Чашки Петри Баня глицириновая

В реакционную колбу, снабженную механической мешалкой с гидрозатвором и обратным холодильником, загружают 10 г хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола, приливают 20 г пиридина, включают мешалку и нагревают

реакционную смесь на глицериновой бане при 100 °С в течение 4 ч. Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и извлекают аминированный сополимер. Продукт промывают на воронке Бюхнера сначала водой, подкисленной соляной кислотой, для удаления избытка пиридина, а затем чистой водой до нейтральной реакции промывных вод и исчезновения запаха пиридина. Промытый продукт сушат в термощкафу при 90 °С в течение 2-3 ч.

Процентное содержание аминированных звеньев (M_1) в сополимере A (%мас) равно:

$$A = \frac{am_1}{14}, \text{ где}$$

a – содержание азота в сополимере, %мас;

m_1 – молекулярная масса мономера M_1 .

Мольное содержание аминированных звеньев M_1 в сополимере X (%мол) можно определить из уравнения:

$$X = \frac{m_1 A \cdot 100}{m_1 A + m_2 (100 - F)} = \frac{100m_1 A}{100m_2 + A(m_1 - m_2)}, \text{ где}$$

A – содержание звеньев мономера M_1 в сополимере в %мас;

m_1 и m_2 – молекулярные массы мономеров M_1 и M_2 .

Задание

1. Рассчитать содержание аминированных звеньев в сополимере (%мас. и %мол) по содержанию азота, определенного методом Кьельдаля (см. работу № 14)
2. Определить статическую объемную емкость анионита по 0,1 н раствору HCl (см. работу № 15).

Лабораторная работа № 13
Определение содержания азота в сополимере
методом Кьельдаля

Цель работы: определить содержание азота после разрушения азотсодержащего сополимера горячей концентрированной серной кислотой.

Реактивы	Приборы
Серная кислота, х.ч., концентрированная	Печь для разложения
Пероксид водорода, 30 % раствор	
Калий сернокислый, х.ч.	Колбы для разложения
Аммоний сернокислый, х.ч.	
Медный купорос, х.ч.	Прибор для отгонки аммиака
Глюкоза	
Натрия гидроксид, 30 % раствор	Микробюретка емкостью 10 мл
Калия бинодат $\text{KJO}_4 \cdot \text{HJO}_3$, 0,02 н раствор	
Калия иодид, х.ч.	
Натрия тиосульфат, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,02 н раствор	
Крахмал, 0,5 % водный раствор	

Ход определения

Печь для разложения включают в сеть через реостат и устанавливают температуру 400 °С. Собирают прибор для разложения вещества (рис. 1). Поскольку печь для разложения вещества имеет 6 гнезд для колб, то обычно 1 колбу берут для навески контрольного соединения, по 2 колбы для навески двух анализируемых соединений и одно гнездо оставляют для холостого опыта. Контрольным соединением служит аммоний сернокислый. Навеску массой 5-20 мг взвешивают с точностью 0,0002 г. К



Рис. 1. Прибор для разложения вещества

навескам в колбах для разложения добавляют 1 г калия сернокислого, по несколько кристалликов медного купороса и глюкозы (на кончике ножа) и приливают 3 мл концентрированной серной кислоты. Колбы помещают в гнезда печи и присоединяют к стеклянному резервуару, к которому присоединен водоструйный насос. Включают водоструйный насос и начинают нагревать печь. Нагревание ведут так, чтобы кислота непрерывно и равномерно кипела. Колбы время от времени поворачивают. После того как раствор в колбах потемнел, осторожно добавляют 3 капли 30 % раствора пероксида водорода для более быстрого разложения, которое ведут до полного обесцвечивания растворов. После этого снимают колбы и дают им остыть. Пробу из колбы для разложения количественно переносят в перегонную колбу, ополаскивая колбу для разложения дистиллированной водой, и вносят несколько капель фенолфталеина. В коническую колбу на 100 мл наливают при помощи бюретки точно 9 мл 0,02 н раствора биодата калия. После этого цилиндром отмеряют 20 мл 30 % раствора щелочи. Раствор в колбе должен иметь розовую окраску. После этого



Рис.2. Прибор для отгонки аммиака

цилиндром отмеряют 20 мл 30 % раствора щелочи. Раствор в колбе должен иметь розовую окраску. После этого начинают отгонку (рис. 2). Для этого закрывают зажим у парообразователя и ведут отгон 7-10 мин, пока объем жидкости в конической колбе не увеличится до 35-45 мл. Колбу снимают и закрывают ее шлифованной пробкой. Колбу с отгоном ставят в ледяную воду на 10-15 мин. Затем в

нее наливают 1 мл 10 % раствора иодида калия, снова охлаждают 15 мин и выделившийся иод титруют 0,02 н раствором тиосульфата натрия (с использованием микробюретки, рис. 3). В конце титрования, когда цвет раствора станет светло-желтым, добавляют 1 мл раствора крахмала (раствор становится голубым) и продолжают титрование до обесцвечивания. Параллельно проводят холостой опыт.

Содержание азота (%) вычисляют по формуле:

$$a = \frac{28K(V_1 - V_2)}{g}, \text{ где}$$

K - поправка к титру 0,02 н раствора тиосульфата;

V_1 - объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;

V_2 - объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование навески вещества, мл;

g - навеска, мг.

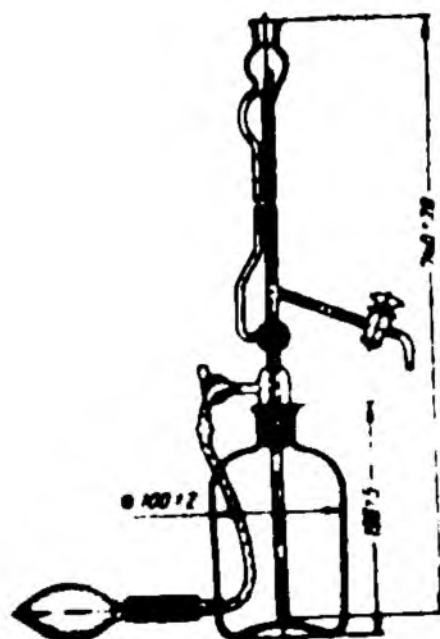


Рис. 3 Микробюретка

Лабораторная работа № 14

Определение статической объемной емкости анионитов

Цель работы: определить статическую объемную емкость анионита в ОН-форме.

Реактивы	Приборы
HCl , 0,1 н раствор NaOH , 0,1 н раствор Фенолфталеин, 1 % спиртовой раствор	Колбы конические на 250 мл Бюретки на 50 мл Фильтр Шотта №1 Пипетка на 25 мл

Ход определения

В колбу помещают анионит в ОН-форме в количестве, соответствующем 1 г сухого продукта, приливают из бюретки 200 мл 0,1 н раствора HCl и выдерживают смесь 24 ч периодически взбалтывая. После этого ионит отфильтровывают, отбирают

пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Величину статической обменной емкости анионита (COE_a) в мэкв/г рассчитывают по формуле:

$$COE_a = \frac{\left(200F - \frac{200}{25} VF_1 \right) \cdot 0,00365 \cdot 1000}{36,5g} = \frac{200F - 8VF_1}{10g}, \text{ где}$$

F – поправочный коэффициент 0,1 н раствора HCl;

V – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл;

F_1 – поправочный коэффициент 0,1 н раствора NaOH;

0,00365 – титр 0,1 н раствора HCl;

36,5 – молекулярная масса HCl;

g – навеска анионита, г.

Лабораторная работа № 15

Получение сильнокислотного катионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола

Цель работы: получить катионит из сополимера стирола и дивинилбензола путем сульфирования олеумом или хлорсульфоновой кислотой.

Реактивы	Приборы
Сополимер стирола и дивинилбензола (гранулированный)	Колба четырехгорлая на 1 л
Олеум (5 %)	Холодильник обратный
Дихлорэтан	Мешалка механическая с гидрозатвором
Хлорсульфоновая кислота	Термометр
Серная кислота	Воронка капельная на 150 мл
Дистиллированная вода	Колба Бунзена
	Фильтр Шотта №1
	Баня водяная
	Вакуум-сушильный шкаф

Ход работы

В колбу загружают 10 г сополимера стирола с дивинилбензолом, приливают 80 г дихлорэтана и выдерживают сополимер для набухания в дихлорэтано в течение 4 ч при комнатной температуре без перемешивания. После этого избыток дихлорэтана сливают, включают мешалку и при нагревании на водяной бане при 90 °С в колбу медленно, по каплям, приливают 40 г олеума или 20 г хлорсульфоновой кислоты. Реакцию сульфирования проводят при указанной температуре в течение 5-6 ч, после чего сульфированный сополимер отфильтровывают на фильтре Шотта, тщательно промывают серной кислотой (40, 20 и 10 % концентрации), дихлорэтаном, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды. Промытый катионит сушат в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре.

Задание

1. Написать схему реакции получения катионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола.
2. Определить статическую объемную емкость катионитов.
3. Определить влияние сульфировющего агента (5 % олеума и хлорсульфоновой кислоты) на статическую обменную емкость катионита.

Лабораторная работа № 16

Определение статической объемной емкости катионитов

Цель работы: определить статическую объемную емкость катионита.

Реактивы	Приборы
NaOH, 0,1 н раствор HCl, 0,1 н раствор	Колбы конические на 250 мл Бюретки на 50 мл

Фенолфталеин, 1 % спиртовой раствор	Фильтр Шотта №1 Пипетка на 25 мл
-------------------------------------	-------------------------------------

Ход определения

В колбу помещают навеску катионита в Н-форме в количестве, соответствующем 1 г сухого продукта, приливают из бюретки 200 мл 0,1 н раствора NaOH и выдерживают смесь 24 ч, периодически взбалтывая. После этого катионит отфильтровывают, отбирают пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Величину статической обменной емкости катионита (COE_x) в мг-экв/г рассчитывают по формуле:

$$COE_x = \frac{\left(200F - \frac{200}{25}VF_1 \right) \cdot 0,004 \cdot 1000}{40g} = \frac{200F - 8VF_1}{10g}$$

где

F – поправочный коэффициент 0,1 н раствора NaOH;

V – объем 0,1 н раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;

F_1 – поправочный коэффициент 0,1 н раствора HCl;

0,004 – титр 0,1 н раствора NaOH;

40 – молекулярная масса NaOH;

g – навеска катионита, г.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Лабораторная работа № 17

Привитая сополимеризация винилацетата на полиметилметакрилат

Цель работы: осуществить прививку винилацетата на полиметилметакрилат реакцией передачи цепи по радикальному

механизму.

Реактивы	Приборы
Полиметилметакрилат Винилацетат Пероксид бензоила Ацетон Этиловый спирт	Ампулы стеклянные Колба плоскодонная Стаканы стеклянные Колба Бунзена Воронка Бюхнера Термостат

Ход работы

2,5 г полиметилметакрилата растворяют в 10 г винилацетата, а затем в раствор вводят 0,05 г инициатора, после полного растворения которого смесь заливают в ампулы. Ампулы запаивают в токе инертного газа и помещают в термостат, где выдерживают при заданной температуре (75, 85 и 95 °C) в течение 5 часов.

По окончании сополимеризации ампулы извлекают из термостата, охлаждают и осторожно вскрывают. Содержимое ампул растворяют в ацетоне и высаживают в этиловый спирт. Полученный сополимер отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-шкафу при 20 °C до постоянной массы. Поливинилацетат остается в растворе и может быть выделен осаждением в воду.

Задание

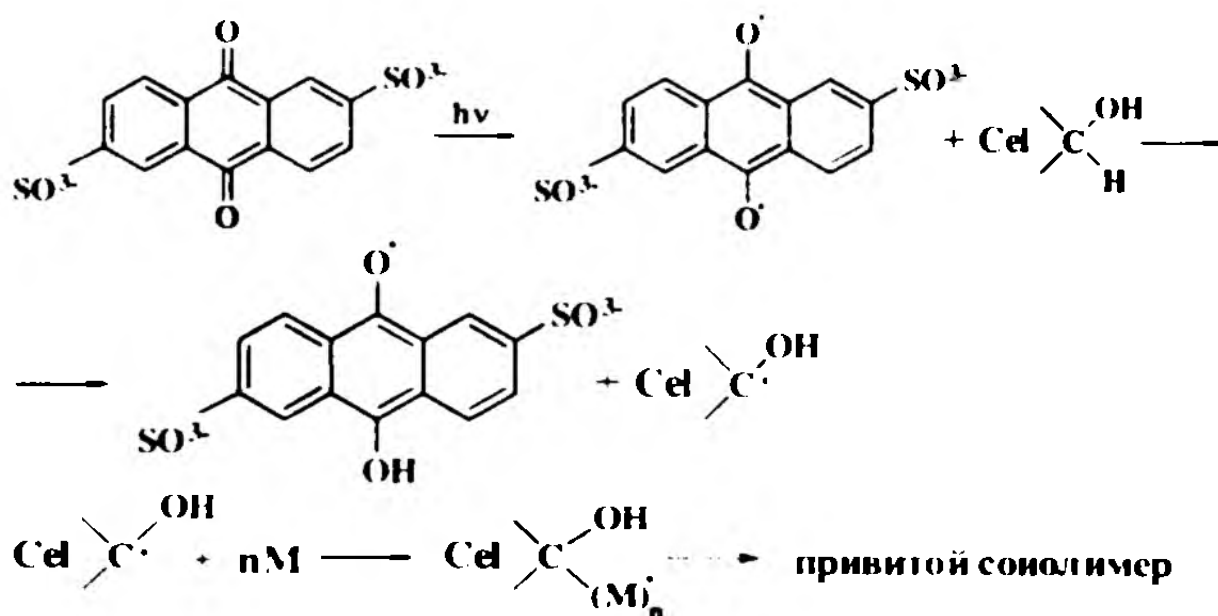
1. Написать схему проведенной реакции.
2. Определить выход сополимеров (г).
3. Определить растворимость сополимеров в органических растворителях.
4. Построить график зависимости выхода сополимера от температуры.

Лабораторная работа № 18

Привитая сополимеризация акриламида на целлофановую пленку

Цель работы: получить привитой сополимер путем ультрафиолетового облучения целлофановой пленки в присутствии акриламида и красителя антрахинонового ряда.

Антрахиноновые красители, адсорбированные на целлюлозе (целлофане), под действием УФ-света вступают в реакцию с целлюлозой с отрывом атома водорода от целлюлозы (Cel). Свободные радикалы, образованные таким образом, инициируют привитую сополимеризацию.



Монорадикалы красителя, образованные из возбужденных молекул, диспропорционируют с образованием неактивных молекул.

Реактивы	Приборы
Целлофан (пленка размером 15x100 мм)	Пробирка из кварцевого стекла размером 200x20 мм
Акриламид (20% водный раствор)	Ртутная лампа мощностью 100 вт Аппарат Сокслета

2,6 – дисульфокислота антрахинона	Стакан стеклянный на 300 мл
--------------------------------------	-----------------------------

Ход работы

Пленку целлофана, предварительно высушенную при 100 °С в течение 1 ч и взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в пробирку из кварцевого стекла, содержащую 20 мл водного раствора акриламида и 0,01 моль/л красителя.

Пробирку закрывают корковой пробкой, укрепляют на штативе и облучают ртутной лампой в течение 24 ч, поместив ее на расстоянии 7,5 см от пробирки. По истечении указанного времени пленку целлофана пинцетом извлекают из пробирки, промывают в стакане с дистиллированной водой и помещают в экстрактор Сокслета, где в течение 24 ч проводят экстракцию полиакриламида дистиллированной водой. Затем пленку извлекают из экстрактора и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 40-50 °С до постоянной массы.

Состав такого сополимера можно рассчитать по содержанию азота. Если анализ сополимера по методу Кьельдаля (работа № 14) дал содержание азота a %мас, то содержание акриламида составит:

$$A = \frac{a \cdot 71}{14}$$

Содержание целлюлозы составит $100 - A = B$ %мас

Задание

1. Определить привес целлофановой пленки (г и % мас).
2. Определить состав сополимера (% мас).
3. Рассчитать количество привитого акриламида ($\text{мг}/\text{см}^2$ пленки).

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Лабораторная работа № 19

Деструкция линейного алифатического полиэфир в растворе

Цель работы: провести гидролитическую деструкцию полиэфир серной кислотой.

Реактивы	Приборы
Линейный полиэфир Этиловый спирт Серная кислота, 30 % раствор KOH, 0,1 н спиртовый раствор	Колба на 100 мл, 2 шт Холодильник обратный, 2 шт Стакан на 250 мл, 2 шт Пипетка на 5 мл Цилиндр мерный на 10 мл Колба Бунзена Воронка Бюхнера Чашка Петри Часовые стекла, 6 шт Шпатель Водяная баня

Ход работы

В две колбы вместимостью 100 мл помещают по 10 г линейного полиэфир, добавляют в каждую колбу по 50 мл этилового спирта и растворяют при комнатной температуре при перемешивании. После растворения полиэфир в одну из колб добавляют 6 мл 30 % раствора серной кислоты. Колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 40 °С, отбирая через каждый час по 3 мл реакционной смеси. В стаканы с отобранными пробами добавляют 50 мл дистиллированной воды для осаждения полимера. Выделившийся полимер отфильтровывают, высушивают, определяют кислотное число (КЧ) (работа № 5) и молекулярную массу полимера:

$$MM = \frac{56,11 \cdot 1000}{KЧ}$$

Задание

1. Написать уравнение реакции гидролитической деструкции полиэфира.
2. Построить графики изменения молекулярной массы в процессе деструкции в отсутствии и в присутствии катализатора.

Лабораторная работа № 20

Деструкция полиакриламида в растворе

Цель работы: определить изменение молекулярной массы полиакриламида в результате деструкции под действием персульфата калия.

Реактивы	Приборы
Полиакриламид ($\bar{M} > 10^6$), 0,1 % водный раствор Персульфат калия, Натрия хлорид, 0,5 и 1 М растворы Дистиллированная вода	Прибор для проведения деструкции полимеров с термостатированным вискозиметром ВПЖ-3 (диаметр капилляра 0,56 мм) Термостат Магнитная мешалка Секундомер Термостат для вискозиметра Шприц на 5 мл с длинной иглой Микробюретка на 2 мл Часовое стекло Цилиндр мерный на 50 мл Шпатель

Ход работы

В реакционный сосуд вместимостью 70 мл (рис. 4) наливают 50 мл 0,1 % водного раствора полиакриламида и термостатируют при

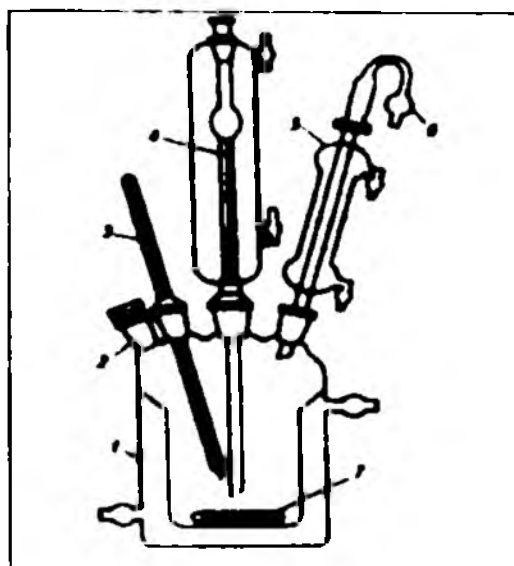


Рис. 4. Прибор для проведения деструкции полимеров

перемешивании при температуре 50 °С. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 0,04 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции. Реакцию проводят при перемешивании в течение 3 ч при 50 °С, контролируя процесс деструкции вискозиметрическим методом. Для этого измеряют время истечения реакционного раствора в вискозиметре

через 5 мин после начала деструкции, через 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго и третьего часов. Результаты измерений вносят в таблицу.

Таблица - Форма записи результатов

№ пробы	Время отбора пробы t , мин	Концентрация полимера c , г/см ³	$\eta_{отн} = \frac{\tau_{p_{пл}}}{\tau_{p_{в}}}$	$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$	$\eta_{уд} / c$, см ³ /г

В таблице $t = t_1 + t_2/2$, где t_1 - время от начала деструкции до времени измерения вязкости, t_2 - время истечения раствора полимера в вискозиметре. Среднее время истечения растворителя

(дистиллированная вода) определяют при 50 °С.

Обработка результатов

На основании полученных результатов строят кинетическую кривую изменения приведенной вязкости раствора полиакриламида при деструкции в координатах $\eta_{\text{пр}} / \text{с} - t$. Определяют молекулярную массу полиакриламида до и после деструкции. Для этого из реакционного раствора отбирают шприцем по 5 мл реакционной смеси, помещают ее в чистый капиллярный вискозиметр и приливают 5 мл 1 М раствора хлорида натрия. Вязкость растворов полимера измеряют при 25 °С. Далее в вискозиметр последовательно добавляют 0,76; 1,00; 1,25; 2 и 4 мл 0,5 М раствора хлорида натрия и после каждого разбавления определяют среднее время истечения раствора из 5 измерений. По окончании измерений вискозиметр тщательно промывают растворителем и определяют среднее время истечения растворителя. Данные измерений вносят в таблицу и рассчитывают $\eta_{\text{пр}} / \text{с}$.

Строят концентрационную зависимость приведенной вязкости и по графику определяют характеристическую вязкость. Молекулярную массу полиакриламида вычисляют по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = 7,9 \cdot 10^{-5} \cdot \overline{M}^{0,77}$$

Задание:

1. Написать уравнение деструкции полиакриламида.
2. Провести анализ изменения приведенной вязкости в ходе процесса.

3. Сравнить молекулярные массы полимера до и после деструкции.

4 В помощь преподавателю и студенту

Примерные вопросы для текущего контроля

1. Оценить вероятность получения мономерного продукта при термической деструкции некоторых полимеров.
2. Определить конфигурационное строение полимерной цепи по химическому составу продуктов его деструкции.
3. Указать наиболее эффективный способ получения блок-сополимера заданного состава.
4. Указать характерные закономерности некоторого процесса химического превращения полимера.
5. По виду кинетической кривой гидролиза стереорегулярного полиэфира определить характер распределения звеньев в продуктах гидролиза.
6. Оценить соотношение между температурами стеклования привитого сополимера и его чистых компонентов.
7. Определить химический состав продуктов деструкции некоторого полимера.
8. Определить наиболее эффективный стабилизатор для процесса термоокислительной деструкции некоторого полимера.
9. По кинетике реакции хлорирования углеводородного полимера оценить характер распределения замещенных положений вдоль цепи.
10. Указать полимеры, образующие при пиролизе внутримолекулярные циклы при сохранении полимерной природы.
11. Указать методы, позволяющие отличить смесь гомополимеров от привитого сополимера.

Вопросы для промежуточного контроля

- Каковы отличительные особенности химических реакций полимеров от реакций низкомолекулярных соединений?
- Охарактеризуйте влияние различных факторов на химические реакции полимеров.
- Чем обусловлено различие в реакционной способности функциональных групп полимера и его низкомолекулярного аналога?
- Охарактеризуйте основные типы реакций химических превращений полимеров.
- Как влияют на химические превращения макромолекул конформационный, конфигурационный, концентрационный, надмолекулярный и электростатический эффекты?
- В чем различие и сходство между полимераналогичными превращениями и внутримолекулярными реакциями? Приведите примеры реакций каждого типа.
- Охарактеризуйте разновидности и приведите примеры внутримолекулярных превращений полимеров.
- Назначение и основные типы полимераналогичных превращений полимеров.
- Какие вы знаете реакции химических превращений, приводящие к увеличению или уменьшению ММ полимеров? Приведите примеры.
- Какие реакции могут приводить к сшиванию макромолекул?
- Что из себя представляет процесс вулканизации? Какие полимеры способны вулканизоваться? Как изменяются свойства полимера в процессе вулканизации?
- Какие реакции могут приводить к отверждению полимеров и как при этом изменяются их свойства?
- Как называется и получается полимер следующего строения ААААВВВВВВААААА, где А и В – различные звенья?
- Назовите основные способы получения блоксополимеров и привитых сополимеров? Приведите примеры.

15. Что такое деструкция полимеров? Как изменяется ММ полимеров в процессе этой реакции? Какие виды деструкции вам известны?
16. Как протекает процесс термической деструкции полимеров? Какие факторы влияют на термостабильность полимеров?
17. Охарактеризуйте и приведите примеры реакций химической деструкции полимеров.
18. Каковы разновидности физической деструкции полимеров?
19. Как протекает термоокислительная деструкция полимеров? Какие соединения при этом образуются? Перечислите основные методы защиты от термоокислительной деструкции.
20. Что такое старение полимеров и какие факторы его вызывают?
21. Какова сущность стабилизации полимеров от старения? Сформулируйте основные приемы защиты полимеров от влияния внешних факторов.
22. Приведите примеры реакций стабилизации полимеров.
23. Опишите назначение и механизм действия антиоксидантов, светостабилизаторов и антирадов?

Примеры заданий в тестовой форме

1. Какие из нижеперечисленных признаков характеризуют процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида:
А. автоускорение реакции,
Б. появление системы сопряженных связей, В. появление окраски,
Г. изменение электропроводности?
1) А, Б, В, Г
2) только А, В, Г
3) только А, Б, В
4) только А, Б, Г

2. Какова причина того, что реакция ацетилирования целлюлозы не идет до конца и образуется композиционно неоднородный продукт?
- 1) надмолекулярный эффект
 - 2) конформационный эффект
 - 3) замедляющий "эффект соседа"
 - 4) разная реакционная способность первичных и вторичных ОН-групп
3. Как изменяется скорость кислотного гидролиза поливинилпропионата в водной среде с увеличением молекулярной массы полимера при гомогенном характере течения реакции?
- 1) уменьшается
 - 2) увеличивается
 - 3) не изменяется
 - 4) зависит от молекулярно-массового распределения
4. В случае какой конфигурации цепи ангидризация полиакриловой кислоты (ПАК) протекает до более глубокой степени превращения?
- 1) изотактической
 - 2) синдиотактической
 - 3) атактической
 - 4) ангидризация ПАК не зависит от стереотактичности цепи
5. Реакция хлорирования полиэтилена протекает с автозамедлением. Как распределены непрореагировавшие метиленовые группы по цепи?
- 1) разделены хлорированными метиленовыми группами
 - 2) распределены случайным образом
 - 3) в виде блоков длиной не менее 3 - 5 групп
 - 4) метиленовые группы практически отсутствуют
6. Реакция отщепления хлора от поливинилхлорида идет с образованием продукта, характеризующегося: А. повышенной

термостабильностью, Б. появлением полупроводниковых свойств, В. возникновением окраски, Г. ухудшением растворимости.

1) А, Г 2) А, Б 3) Б, В 4) В, Г

7. Полиаллиловый спирт может быть получен в результате реакции:

- 1) восстановления полиметилакрилата
- 2) полимеризации аллилового спирта в присутствии перекиси бензоила
- 3) этерификации поливинилового спирта
- 4) гидролиза поливинилпропионата

8. Как изменятся свойства полиэфирного волокна, получаемого из этиленгликоля и терефталевой кислоты, если при синтезе провести частичную замену терефталевой на адипиновую кислоту?

- 1) повысится эластичность
- 2) повысится термостойкость
- 3) повысится прочность
- 4) ухудшится растворимость

9. Какой из перечисленных ниже полимеров нельзя синтезировать из мономера, название которого получается отбрасыванием частицы "поли-"?

- 1) поливиниловый спирт
- 2) поли-альфа-метилстирол
- 3) поликапроамид
- 4) полиакриламид

10. Из какого полимера можно получить полимер следующего строения:

$(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-)_n$?

- 1) поливинилового спирта
- 2) полиизобутилена
- 3) полиакрилонитрила
- 4) поливинилиденхлорида

11. Какой полиэтилен (ПЭ) - низкой или высокой плотности - легче подвергается термоокислительной деструкции?

- 1) ПЭ низкой плотности
- 2) ПЭ высокой плотности
- 3) зависит от молекулярной массы образца
- 4) скорость деструкции одинакова

12. Термическая деструкция полиметакрилонитрила идет с образованием:

- 1) метакрилонитрила
- 2) олигомеров
- 3) полиметакриловой кислоты
- 4) сшитых продуктов

13. Какие процессы протекают при нагревании ацетата целлюлозы в водной среде в присутствии серной кислоты:

- А. образование сульфата целлюлозы,
 - Б. гидролитическая деструкция ацетата целлюлозы,
 - В. превращение ацетата целлюлозы в целлюлозу,
 - Г. ацетат целлюлозы устойчив к такому воздействию ?
- 1) Б, В 2) Г 3) А, Б 4) А, В

14. Какой из нижеперечисленных полимеров способен гидролизаться под действием кислот?

- 1) поликапроамид
- 2) поливиниловый спирт
- 3) полиакриловая кислота
- 4) полифенилен

15. Какой из нижеперечисленных полимеров гидролизруется в кислой среде с разрывом основной цепи?

- 1) целлюлоза
- 2) полиакрилонитрил
- 3) политетрафторэтилен
- 4) поливинилацетат

16. Какой из нижеперечисленных полимеров может гидролизаться в щелочной среде с разрывом основной цепи?

- 1) полиамид-6
- 2) поливинилхлорид
- 3) полиметилметакрилат
- 4) поливинилацетат

17. Какие мономерные продукты образуются при глубокой гидролитической деструкции полиамида-6,6?

- 1) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
- 2) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
- 3) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
- 4) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

18. На чем основано ингибирование термоокислительной деструкции сульфидами типа $\text{R}'\text{-S-R}''$:

А. на взаимодействии с гидропероксидами с образованием стабильных низкомолекулярных соединений,

Б. на взаимодействии с гидропероксидами с образованием стабильных свободных радикалов,

В. на взаимодействии с гидропероксидами с образованием активных свободных радикалов,

Г. сульфиды не ингибируют процесс?

- 1) А 2) Б 3) В 4) Г

19. При длительном нагревании поливинилхлорида в присутствии цинка образуется полимер, содержащий:

- 1) внутримолекулярные циклы и трехмерную структуру
- 2) только трехмерную структуру
- 3) систему сопряженных двойных связей
- 4) только внутримолекулярные циклы

20. На чем основан механизм действия стабилизаторов, увеличивающих период индукции термоокислительной деструкции полимеров?

- 1) на обрыве кинетических цепей реакции окислительной деструкции
- 2) на повышении энергии активации реакции инициирования
- 3) на стабилизации "слабых связей" полимерных цепей
- 4) на создании механической защитной пленки на поверхности полимера

21. На чем основано ингибирование термоокислительной деструкции ароматическими вторичными аминами и фенолами:

А. на взаимодействии с гидропероксидами с образованием насыщенных стабильных соединений,

Б. на взаимодействии с продуктами распада гидропероксидов с образованием стабильных свободных радикалов,

В. на взаимодействии с гидропероксидами с образованием активных свободных радикалов,

Г. амины и фенолы не ингибируют процесс?

- 1) Б 2) В 3) Г 4) А

22. Какие из приведенных типов соединений могут служить ингибиторами (антиоксидантами) термоокислительной деструкции полимеров:

А. замещенные фенолы, Б. хлориды цинка и алюминия,

В. органические сульфиды, Г. органические гидропероксиды,

Д. стабильные свободные радикалы, Е. ароматические амины,

Ж. соединения с системой сопряженных связей?

- 1) А, В, Д, Е, Ж

- 2) А, Г, Д, Е, Ж

- 3) Б, В, Г, Е, Ж

- 4) А, Б, В, Г, Д

23. Какой полимерный продукт образуется при нагревании 1,4-полиизопрена с пероксидом дитрет-бутила, если при этом последний количественно превращается в трет-бутанол?

- 1) ненасыщенный полимер сетчатой структуры
- 2) насыщенный полимер сетчатой структуры
- 3) циклический продукт
- 4) полимерный пероксид

24. Как можно осуществить вулканизацию синтетического каучука, представляющего собой сополимер бутадиена и акриловой кислоты:

А. серой, Б. солями двухвалентных металлов,

В. одноатомными спиртами, Г. гликолями,

Д. диаминами?

- 1) А, Б, Г, Д 2) Б, В, Г, Д 3) А, Б, В, Г 4) А, Б, В, Д

25. Сшитый полиэтилен можно получить при нагревании полимера с:

- 1) пероксидом ди-трет-бутила
- 2) дикарбоновыми кислотами
- 3) гексаметилендиамином
- 4) серой

26. Эффективными стабилизаторами для поли-альфа-олефинов при термоокислительной деструкции могут служить:

- 1) многоатомные ароматические спирты
- 2) альдегиды
- 3) карбоновые кислоты
- 4) простые и сложные эфиры

27. К каким изменениям приводит неглубокая (5-8%) вулканизация натурального каучука:

А. повышению прочности,

Б. расширению температурной области эластичности,

В. уменьшению растворимости,

Г. потере способности к течению,

Д. снижению температуры стеклования ?

1) А, Б, В, Г 2) А, Б, Г, Д 3) А, В, Г, Д 4) Б, В, Г, Д

28. Какие полимерные продукты образуются при реакции поливинилового спирта с низкомолекулярным альдегидом?

1) циклические и сшитые продукты

2) простой полиэфир

3) сложный полиэфир

4) поливинилилен

29. К каким изменениям свойств эластомера приводит вулканизация:

А. повышению прочности,

Б. расширению области эластичности,

В. уменьшению растворимости,

Г. понижению способности к течению,

Д. снижению температуры стеклования?

1) А, Б, В, Г 2) А, Б, В, Д 3) Б, В, Г, Д 4) А, В, Г, Д

30. Какое из нижеприведенных веществ может служить стабилизатором при термоокислительной деструкции полиолефинов?

1) дифениламин

2) гидропероксид кумола

3) дифенил

4) дибутилфталат

31. Какой полимерный продукт образуется при действии формальдегида на белок (процесс дубления)?

1) полимер пространственной структуры

2) привитой сополимер полиформальдегида на белок

3) олигомерные продукты расщепления белка

4) полиформальдегид

32. Какой из блок-сополимеров может служить поверхностно-активным веществом в системе вода-масло?

- 1) полиэтиленоксид - полистирол
- 2) поливинилхлорид - полибутадиен
- 3) полипропилен - полистирол
- 4) полиэтиленоксид - полиакриловая кислота

33. Какой из нижеперечисленных блок-сополимеров можно получить анионной полимеризацией на "живых цепях"?

- 1) полистирол - полибутадиен
- 2) полиэтилентерефталат - полистирол
- 3) полипропилен - полистирол
- 4) полистирол - поликапроамид

34. Какой из блок-сополимеров можно получить конденсационным методом?

- 1) полиэтилентерефталат - поликапроамид
- 2) полиметилметакрилат - политетрафторэтилен
- 3) полистирол - полибутадиен
- 4) поливинилацетат - полипропилен

35. Как получить блок-сополимер бутадиена (БД) и стирола (СТ)?
ПС - полистирол, ПБД - полибутадиен.

- 1) анионной полимеризацией СТ с добавлением к реакционной смеси БД
- 2) нагреванием смеси ПС и БД в присутствии пероксида бензоила
- 3) анионной сополимеризацией БД со СТ при низких температурах
- 4) нагреванием смеси ПБД и СТ в присутствии пероксида бензоила

36. Методами ионной полимеризации можно получать:

- 1) и блок-, и привитые, и статистические сополимеры
- 2) только блок-сополимеры
- 3) только привитые сополимеры
- 4) только блок-и статистические сополимеры

37. Какие полимерные продукты образуются при механической обработке (валяцевание, размол и др.) смеси двух полимеров:

- А. блок и привитые сополимеры,
- Б. механическая смесь осколков макромолекул,
- В. статистические сополимеры,
- Г. гомополимеры пространственного строения?

- 1) только А, Б, Г
- 2) только А, Г
- 3) только Б, В
- 4) А, Б, В, Г

38. Какой полимерный продукт образуется, если после завершения реакции полимеризации стирола (СТ) в присутствии бутиллития в реакционную смесь добавить бутадиен (БД) и вновь довести реакцию до конца? ПС - полистирол, ПБД - полибутадиен.

- 1) сополимер, состоящий из блока ПС и блока ПБД
- 2) привитой сополимер ПБД на ПС
- 3) статистический сополимер СТ и БД
- 4) сополимер, состоящий из нескольких небольших блоков ПБД и ПС

39. Каким способом можно получить блок-сополимер бутадиена и стирола?

- 1) анионной полимеризацией стирола на "живых цепях" полибутадиена
- 2) сополимеризацией в присутствии ионов железа (II)
- 3) радикальной полимеризацией стирола в присутствии полибутадиена
- 4) радикальной полимеризацией бутадиена в присутствии полистирола

40. На какой из перечисленных полимеров можно успешно привить акриловую кислоту методом передачи цепи?

- 1) натуральный каучук
- 2) полиметилметакрилат

- 3) поли-альфа-метилстирол
- 4) полиметакрилонитрил

41. Какое свойство придаст целлюлозе прививка на нес полистирола?

- 1) гидрофобность
- 2) маслостойкость
- 3) термостойкость
- 4) морозостойкость

42. Определите вес полимерного продукта (в граммах), выделенного через 5 часов гидролиза поли-пара-нитрофенилметакрилата, если вес исходного полимера составлял 345г, а реакция прошла до конверсии 30%.

- 1) 284.5 2) 241.5 3) 103.5 4) 332.4

43. Какова степень превращения непредельных связей бутадиен-нитрильного каучука (СКН), содержащего 80 мол % бутадиена, если при хлорировании 200г СКН, получено 220г хлорированного СКН?

- 1) 9.42% 2) 8.0% 3) 7.31% 4) 11.40%

44. Определите вес полимерного продукта (в граммах), выделенного через 10 часов гидролиза полидифенилметилметакрилата, если вес исходного полимера составлял 126г, а реакция прошла до конверсии 50%.

- 1) 84.5% 2) 63.0% 3) 117.0% 4) 94.5%

45. До какой конверсии прошла реакция эпексидирования 1,4-полибутадиена, если начальный вес полимера был 108г, а привес составил 14.4г?

- 1) 45% 2) 60% 3) 5% 4) 20%

46. До какой конверсии прошла реакция эпексидирования полиизопрена надбензойной кислотой, если начальный вес полимера был 680г, а привес составил 80г?

- 1) 50% 2) 70% 3) 10% 4) 20%

47. До какой конверсии прошло сшивание хлоропренового каучука оксидом цинка, если начальный вес полимера был 354г, а конечный составил 343г?

- 1) 10.0% 2) 20.0% 3) 4.5% 4) 5.0%

48. До какой конверсии прошла реакция получения тринитрата целлюлозы, если начальный вес целлюлозы был 324г, а привес составил 11г?

- 1) 4.074% 2) 4.60% 3) 8.148% 4) 9.20%

49. До какой конверсии прошло ацетилирование целлюлозы (в расчете на триацетат), если начальный вес целлюлозы был 648г, а конечный составил 656г?

- 1) 1.587% 2) 1.667% 3) 3.674% 4) 5.00%

50. До какой конверсии прошла реакция этерификации полиметакриловой кислоты октиловым спиртом, если вес исходного полимера был 100г, а прибавка в весе составила 74г?

- 1) 56.82% 2) 58.47 3) 74.0% 4) 42.53%

51. До какой конверсии прошло бромирование непредельных связей полиизопрена, если начальный вес полимера был 350г, а привес составил 165г? Атомная масса брома 80.

- 1) 20% 2) 32% 3) 40% 4) 47%

52. До какой конверсии прошло хлорирование непредельных связей полихлоропрена, если начальный вес полимера был 399г, а привес составил 32г?

- 1) 10.0% 2) 20.0% 3) 6.7% 4) 7.4%

53. Какое количество HCl (в граммах) необходимо для гидрохлорирования 340г полиизопрена в растворе дихлорэтана до 30% конверсии?

1) 54.75 2) 72.55 3) 90.0 4) 25.5

Словарь полимерных терминов

Агрегатные состояния полимеров - физические состояния высокомолекулярных соединений, отличающиеся подвижностью элементов структуры и способностью к сохранению собственного объема и формы.

Аморфное состояние полимеров - фазовое состояние (см.) полимеров, характеризующееся наличием только ближнего порядка (см.) во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом и жидком агрегатных состояниях (см.).

Анизотропия свойств полимеров - отношение количественных характеристик физических свойств полимерного материала (механических, оптических, акустических, термических, электрических, сорбционных и др.) в различных направлениях.

Анионная (карбанионная) полимеризация - механизм полимеризации, при котором концевой атом углерода растущей полимерной цепи несет частичный или полный отрицательный заряд.

Аномалия вязкости - явление, заключающееся в том, что коэффициент вязкости η , определяемый как отношение напряжения

сдвига τ к скорости сдвига $\dot{\gamma}$, изменяется по мере возрастания τ и (или) $\dot{\gamma}$.

Бинодадь - кривая на диаграмме состояния смеси полимер - полимер или полимер - растворитель, отвечающая составу фаз, находящихся в равновесии при различных температурах. Является границей между стабильным и нестабильным состояниями смесей. Определяет границы равновесных состояний расслоившейся системы.

Биополимеры - природные высокомолекулярные соединения, из которых построены клетки живых организмов и межклеточное вещество, связывающее их между собой (высокомолекулярные углеводы, белки, нуклеиновые кислоты и др.).

Блок-сополимеры - линейные сополимеры (см.), макромолекулы которых состоят из чередующихся блоков различных гомополимеров и (или) статистических сополимеров (см.), различающихся по составу или строению.

Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) - температура, выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

Вискозиметрия полимеров - совокупность методов измерения вязкостных свойств полимерных систем.

Влагопроницаемость полимеров - способность полимерных материалов пропускать водяные пары при наличии градиентов температуры или давления водяных паров. Характеризуется коэффициентом влагопроницаемости.

Влажность полимеров - содержание свободной воды в полимере, выраженное в % к его массе.

Внутримолекулярные превращения - химические реакции, обусловленные внутримолекулярными перегруппировками или взаимодействиями между собой атомов или функциональных групп одной макромолекулы, изменяющие первичную структуру полимерной цепи, но не приводящие к существенному изменению степени полимеризации исходного полимера.

Водостойкость полимеров - способность полимерных материалов сохранять свои физические и химические свойства при длительном воздействии воды.

Возмущенные размеры цепи - размеры макромолекулы в данном растворителе, определяемые межмолекулярным взаимодействием между макромолекулами и растворителем (см. Сольватация).

Время релаксации - промежуток времени τ_r , в течение которого параметр $X(t)$, характеризующий отклонение системы в момент t от равновесия, уменьшается по сравнению с его начальным значением в e раз.

Вторичное зародышеобразование - образование новых центров кристаллизации на поверхности растущего кристалла.

Вторичная структура полимеров - последовательность упорядоченных и неупорядоченных участков одной макромолекулы; конформация макромолекулы.

Вынужденная высокоэластичность (квазиэластичность) - свойство твердых полимерных материалов испытывать при приложении внешних напряжений большие обратимые деформации, имеющие тот же механизм, что и высокоэластические деформации (см.).

После снятия приложенных напряжений происходит постепенное восстановление первоначальной формы, ускоряющееся при нагревании или набухании.

Высокомолекулярные соединения - химические соединения большой молекулярной массы (от нескольких тысяч до многих миллионов) [см. Полимер].

Высокоэластическое состояние полимеров - аморфное состояние полимеров (см.), характеризующееся большими обратимыми деформациями, обусловленными сегментальной подвижностью макромолекул. Движение макромолекул как отдельных кинетических единиц в высокоэластическом состоянии ограничено.

Высокоэластичность (эластичность) - способность полимерного материала восстанавливать свою первоначальную форму через некоторое время после прекращения действия внешних сил (см. Релаксация).

Вязкотекучее состояние полимеров - аморфное состояние полимеров (см.), характеризующееся интенсивным тепловым движением отдельных звеньев, сегментов (см.), а также перемещением макромолекул как единого целого.

Вязкость полимеров - свойство полимерных систем оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца (см. Реология полимеров).

Газо- и паропроницаемость полимеров - способность полимерных материалов пропускать газы или пары при заданной разности химических потенциалов. Движущая сила процесса - перепад давления, температуры, концентрации.

Гауссовы клубки - конформация (см.) макромолекул, при которой звенья статистически распределены в объеме, занимаемом полимерной цепью. Их распределение может быть описано законом Гаусса.

Гелеобразование (желатинирование, желатинизация, желирование, студнеобразование, застудневание) - физический или химический процесс перехода жидких гомогенных и (или) микрогетерогенных полимерных систем в твердообразное состояние геля (студня).

Гели - см. Студни.

Гель-фильтрация (гель-проникающая хроматография) - способ разделения смеси веществ, различающихся размером молекул, основанный на их разной способности удерживаться в порах структурной сетки набухшего в данном растворителе сшитого полимера.

Гель-эффект, эффект Тромсдорфа - явление самопроизвольного увеличения скорости свободнорадикальной полимеризации некоторых мономеров при достижении определенной степени конверсии.

Гетерогенное зародышеобразование - зародышеобразование на поверхности инородных частиц - твердых примесей, специальных добавок или подложек, имеющих кристаллографическую решетку, аналогичную решетке кристаллизующегося полимера.

Гетерогенная полимеризация - полимеризация, в которой используются гетерогенные катализаторы или инициаторы.

Гетерофазная полимеризация - способ синтеза полимеров в многофазной системе, в которой мономер находится в коллоидно-диспергированном состоянии. Рост цепи полимера может

происходить одновременно в различных фазах, а также на границах раздела между ними (см. суспензионная, эмульсионная Полимеризация).

Гетероцепные полимеры - полимеры, основная цепь которых построена из атомов различных элементов.

Гибкость макромолекул - способность полимерных цепей изменять свою конформацию (см.) в результате теплового движения звеньев, а также под влиянием внешних энергетических полей (см. Скелетная, Равновесная, Термодинамическая, Кинетическая гибкость).

Гидролитическая деструкция - см. Гидролиз.

Гидролиз - уменьшение длины гетероцепных макромолекул под влиянием H^+ - или OH^- -ионов с присоединением молекул воды к образовавшимся фрагментам цепей.

Гистерезис в полимерах - физическое явление, заключающееся в запаздывании изменения свойств полимерного материала в ответ на изменяющиеся внешние воздействия. При прекращении внешнего воздействия полимерный материал проявляет остаточные свойства. Обусловлен рассеянием энергии внешних воздействий в полимерном материале.

Глобулы - шаровидные частицы, образованные свернутыми макромолекулами (одной или несколькими). Характеризуются наличием только ближнего порядка во взаимном расположении осей сегментов (см.). Имеют размеры, близкие к размерам кристаллов.

Гомополиконденсация (и гомополимеризация) - процессы синтеза полимера, в которых участвует только один тип мономера.

Гомополимер - полимер, макромолекулы которого построены из одинаковых звеньев.

Гомофазная полимеризация - цепной процесс синтеза полимеров, при котором реакция осуществляется в одной фазе, а фазовые переходы в процессе синтеза в системе отсутствуют.

Гомоцепные полимеры - полимеры, основная цепь которых построена из одинаковых атомов (см. Карбоцепные полимеры).

Графт-сополимер - см. Привитой сополимер.

Деполимеризация (частный случай деструкции) - процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от полимерной цепи. Сопровождается преимущественным образованием мономера.

Деструкция полимеров - необратимое изменение молекулярной массы и (или) химического состава элементарного звена макромолекул под влиянием физических, химических или биологических воздействий.

Деформация полимеров - изменение формы или объема полимерного материала под влиянием внешних энергетических полей.

Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения (ММР) - зависимость удельного приращения массовой доли полимера данной молекулярной массы от молекулярной массы полимера.

Длина кинетической цепи - количество последовательных элементарных актов переноса активного центра в цепном процессе.

Домен - элемент структуры полимера размером в несколько нанометров, в пределах которого прослеживается ближний порядок во взаимном расположении цепей или их элементов.

Желатинизация - см. Гелеобразование.

Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние - фазовое состояние (см.) полимера, промежуточное между кристаллическим и аморфным.

Застудневание - см. Гелеобразование.

Изомерные полимеры - полимеры, имеющие одинаковый химический состав, но различное строение элементарного звена (например, полиметилакрилат и поливинилацетат).

Изоморфизм - способность мономерных звеньев различного химического строения заменять друг друга в кристаллографической решетке без изменения ее параметров. Изоморфизм может проявляться в сополимерах, если соответствующие мономерные звенья, вводимые в макромолекулу, не изменяют значений параметров кристаллографической решетки.

Ингибирование полимеризации - замедление суммарной скорости полимеризации.

Ингибиторы - вещества, приводящие к замедлению скорости полимеризации (см.).

Индукционный период - время, необходимое для зарождения кинетической цепи (см.).

Инициирование - начальная стадия синтеза полимеров, при которой происходит превращение небольшой доли молекул мономера в

активные центры, способные присоединять к себе новые молекулы мономера с образованием растущей макромолекулы.

Интегральная кривая молекулярно-массового распределения (ММР) - зависимость массовой доли фракции полимера данной молекулярной массы от молекулярной массы полимера.

Ионная полимеризация - процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы (см. Анионная, Катионная, Ионно-координационная полимеризация).

Ионно-координационная полимеризация - каталитический процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва π -связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и катализатором.

Исключенный объем - пространство, в пределах которого данная макромолекула не допускает присутствия других молекул.

Карбоцепные полимеры - полимеры, основная цепь которых состоит только из атомов углерода.

Катионная (карбониевая) полимеризация - механизм реакции полимеризации, протекающей с образованием иона карбония - полярного соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим положительный заряд.

Квазиэластичность - см. Вынужденная высокоэластичность.

Квантовый выход - количество свободнорадикальных частиц, способных вызвать реакцию полимеризации, которое образуется в расчете на 1 квант затраченной энергии.

Кинетическая гибкость - см. Подвижность макромолекул.

Кинетическая цепь - последовательность элементарных реакций в цепных процессах (см. длина кинетической цепи).

Коллигативные свойства растворов - свойства, которые определяются только числом молекул, находящихся в системе.

Конфигурация макромолекул - определенное пространственное расположение атомов и атомных групп в цепи. Оно не может быть изменено путем вращения (поворота) отдельных частей звена (мера) или макромолекулы без разрыва химических связей.

Конфигурационное звено - составное звено полимерной цепи, содержащее один или более центров известной и вполне определенной стереоизомерии.

Конфигурационное основное звено - составное (элементарное) звено, конфигурация которого определена и известна хотя бы в одном центре стереоизомерии основной цепи макромолекулы.

Конфигурационное повторяющееся звено - наименьшая последовательность одного или более конфигурационных основных звеньев (см.), определяющая повторение конфигурации (см.) вдоль цепи макромолекулы.

Конформация макромолекул - форма полимерной цепи, обусловленная возможностью вращения звеньев вокруг валентных связей в результате теплового движения, не сопровождающегося разрушением химических связей между атомами и атомными группами. Вид поворотных изомеров, ротамеров (см. Гибкость макромолекул).

Коэффициент вязкости - см. Эффективная вязкость.

Коэффициент кристалличности - см. Степень кристалличности.

Кристаллизация - процесс перехода полимера из аморфного в кристаллическое состояние. Кристаллизация является фазовым переходом, сопровождающимся скачкообразным изменением термодинамических параметров: внутренней энергии и удельного объема. При этом переходе происходит поглощение или выделение тепла (теплота кристаллизации).

Кристаллиты - наименьшие упорядоченные области в массе кристаллизующегося полимера, обладающие протяженностью в несколько сот ангстрем. Их можно рассматривать как единичные дефектные кристаллы.

Кристаллическое состояние полимеров - фазовое состояние (см.) полимеров, характеризующееся наличием как ближнего, так и дальнего ориентационного и координационного порядка во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом агрегатном состоянии.

Ламель - кристаллическая форма полимера, характеризующаяся складчатой конформацией (см.) макромолекул. Возникновение таких упорядоченных структур, сложенных наподобие ленты, обусловлено возникновением избыточной поверхностной энергии на поверхностях раздела фаз в процессе кристаллизации полимеров из растворов или расплавов.

Лестничные полимеры - полимеры, макромолекулы которых попарно сшиты регулярными химическими связями.

Линейные полимеры - полимеры, в макромолекулах которых атомы или атомные группы располагаются в виде цепи атомов или вытянутых в цепной последовательности циклов.

Макроионы - макромолекулы, содержащие функциональные группы с избытком или недостатком электронов.

Макромолекула - молекула высокомолекулярного соединения.

Макрорадикалы - макромолекулы, обладающие неспаренным электроном на внешней (валентной) орбитали одного из атомов.

Мезоморфное состояние полимеров (см. Жидкокристаллическое состояние).

Межмолекулярные реакции - реакции взаимодействия функциональных групп различных макромолекул друг с другом.

Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела фаз) - реакция синтеза полимеров, протекающая на границе раздела двух несмешивающихся, но взаимодействующих жидкостей или жидкости и газа.

Механическая деструкция (механодеструкция) - снижение молекулярной массы полимеров при механических воздействиях, приводящих к разрывам основной цепи макромолекул и сопровождающееся образованием свободных радикалов.

Механические свойства полимеров - комплекс свойств, определяющих поведение полимеров при действии на них внешних сил (см. Реология полимеров).

Механическое стеклование (стеклование в силовых полях) - переход полимеров из высокоэластического в твердое стеклообразное состояние под воздействием энергетических полей, приводящих к резкому уменьшению сегментальной подвижности полимерных цепей.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) - соотношение количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера.

Молекулярная упаковка в полимерах - взаимное расположение макромолекул и их звеньев в пространстве, обусловленное их гибкостью, формой и взаимодействием.

Молекулярный статистический клубок - беспорядочно свернутая макромолекула.

Монокристалл - кристалл, все части которого относятся к одной и той же микроскопической кристаллографической решетке.

Надмолекулярная структура полимеров - особенности взаимной упаковки макромолекул и их ассоциатов в полимерном материале.

Невозмущенные размеры молекулярного клубка - размеры макромолекулы в растворителе, определяемые только длинами валентных связей и углами между ними. Реализуются только в тета-условиях.

Нематическая фаза - жидкокристаллическая структура, центры тяжести частиц которой расположены случайным образом, в связи с чем в ней не существует дальнего координационного порядка. Оси всех частиц внутри элементарного объема одноосно-ориентированы.

Неорганические полимеры - полимеры, макромолекулы которых имеют главные цепи из неуглеродных атомов и не содержат органических боковых радикалов ("обрамляющих" групп).

Нижняя критическая температура растворения (НКТР) - температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

Обрыв кинетической цепи - стадия цепного процесса, приводящая к исчезновению активного центра на частице.

Обрыв цепи диспропорционированием - вариант прекращения роста кинетической цепи, при котором происходит передача протона от одного радикала к другому с дезактивацией продуктов реакции (вариант "смерти" растущих макромолекул).

Обрыв цепи рекомбинацией - вариант превращения роста кинетической цепи, при котором происходит взаимодействие двух одинаковых или различных свободных радикалов (вариант "смерти" растущих макромолекул).

Олигомеры - низшие члены полимергомологического ряда, имеющие тот же химический состав, что и полимеры, но отличающиеся меньшей молекулярной массой и физическими свойствами, позволяющими разделять их на индивидуальные соединения.

Ориентированное состояние полимеров - специфическое состояние материала из линейных полимеров, характеризуемое тем, что составляющие эти материалы макромолекулы имеют преимущественное расположение осей вдоль некоторых направлений - осей ориентации - во всем объеме материала (см. Анизотропия свойств полимеров).

Паропроницаемость полимеров - см. Газо- и паропроницаемость полимеров.

Пачки - росвые, флуктуационные образования, состоящие из различных по количеству, но плотно и преимущественно параллельно расположенных макромолекул (или их сегментов).

Первичная структура макромолекул - порядок и способ чередования элементарных звеньев в полимерной цепи.

Передача кинетической цепи - элементарный акт процесса полимеризации, приводящий к переносу активного центра от макрорадикала на другую частицу (так называемый передатчик цепи). Приводит к прекращению роста материальной цепи полимера (вариант "смерти" растущих макромолекул).

Персистентная длина - средняя длина проекции бесконечно длинной цепи на направление первого звена макромолекулы.

Пластичность - способность твердых полимерных материалов развивать необратимые (истинно остаточные) деформации при приложении внешнего поля механических сил.

Плейномеры - средномолекулярные продукты синтеза полимеров, которые уже не могут быть разделены на индивидуальные соединения. Средние члены полимергомологического ряда.

Подвижность макромолекул (кинетическая гибкость) - способность полимерных цепей изменять свою конформацию под влиянием внешних энергетических полей. Размер сегмента (см.) макромолекулы зависит от скорости приложения внешних воздействий (гидродинамических, механических, электромагнитных).

Ползучесть полимеров (крип) - процесс нарастания деформации материала во времени в режиме постоянного его нагружения.

Полидисперсность - см. Молекулярно-массовое распределение.

Поликонденсация - реакция соединения молекул в полимерную цепь, представляющая собой совокупность последовательных бимолекулярных реакций.

Поликонденсация на границе раздела фаз - см. Межфазная поликонденсация.

Поликонденсация в расплаве - способ проведения синтеза полимеров методом поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя. Образующийся в этом процессе полимер находится в расплавленном состоянии.

Поликонденсация в растворе - способ проведения синтеза полимеров методом поликонденсации, при котором и мономеры, и полимер находятся в одной жидкой фазе в растворенном состоянии.

Полимер - высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых или различных группировок (звеньев), соединенных внутри- и межмолекулярными (реже) ковалентными связями.

Полимер атактический - полимер, в макромолекулах которого беспорядочно (статистически) чередуются асимметрические атомы углерода D- и L-конфигурации.

Полимер изотактический - высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого имеют цепное строение, описываемое одной последовательностью одинаковых конфигурационных основных звеньев (см.).

Полимер синдиотактический - высокомолекулярное соединение, строение макромолекулы которого может быть описано

чередующейся последовательностью конфигурационных основных звеньев (см.), являющихся энантиомерными по отношению друг к другу (повторяющиеся звенья имеют конфигурации, противоположные конфигурациям соседних с ними звеньев).

Полимер тактический - высокомолекулярное соединение, строение макромолекул которого может быть описано одной последовательностью одинаковых конфигурационных повторяющихся звеньев (см.).

Полимераналогичные превращения - химические реакции боковых групп или атомов основной цепи с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей между звеньями макромолекулы и не приводящие к изменению строения ее скелета. Принимается, что степень полимеризации при этом остается постоянной.

Полимергомологи - макромолекулы, состоящие из одинаковых звеньев, но имеющие разную длину (см. Молекулярно-массовое распределение).

Полимеризация - реакция соединения молекул мономера между собой, протекающая по цепному механизму.

Полимеризация газофазная - способ синтеза полимеров, при котором реакция полимеризации начинается в результате инициирования (см.) мономеров, находящихся в газообразном состоянии.

Полимеризация в массе (в блоке) - способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в неразбавленном виде.

Полимеризация в растворе ("лаковая" полимеризация) - процесс образования полимера с использованием в качестве реакционной среды вещества, являющегося растворителем как для мономера, так и для образующегося полимера (см. Гомофазная полимеризация).

Полимеризация суспензионная (микроблочная, бисерная, жемчужная, гранульная) - способ гетерофазного (см.) синтеза полимеров, осуществляемого в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде.

Полимеризация эмульсионная - способ гетерофазного синтеза полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер.

Полимеризация стереоспецифическая - реакция получения тактического полимера (см.).

Полимерная смесь (полисмесь) - физическая смесь двух или более различных полимеров или сополимеров, которые не связаны в твердом состоянии ковалентными связями.

Полиморфизм - существование различных кристаллических модификаций у полимеров одинакового химического строения. Может быть обусловлен конформационными различиями макромолекул, а также различной упаковкой макромолекул, имеющих одинаковую конформацию.

Полирекомбинация - процесс синтеза полимеров, в котором рост цепей происходит в результате взаимодействия разнородных растущих макрорадикалов.

Полиэлектролиты - полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации.

Пост-эффект (пост-полимеризация) - нестационарное протекание реакции от момента прекращения инициирования до ее практически полной остановки (обрыва кинетической цепи).

Пре-эффект - нестационарное состояние реакции полимеризации от момента начала инициирования до установления стационарного процесса синтеза.

Приведенная вязкость - отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации.

Привитой сополимер (графт-сополимер) - разветвленный сополимер, у которого основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней присоединена одна или больше боковых цепей, построенных из звеньев другого мономера.

Прочность полимера - свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений.

Равновесная гибкость макромолекул - способность к конформационным переходам цепи, окруженной другими молекулами (соседние макромолекулы, молекулы растворителя и т.п.).

Радиационно-химический выход - число кинетических цепей, образующихся при поглощении 100 эВ энергии.

Разрушение - нарушение сплошности материала, его разрыв, приводящий к образованию новых поверхностей.

Разветвленные полимеры - полимеры, в основной цепи которых имеются статистически или регулярно расположенные ответвления. Химическая природа основной цепи и ветвлений идентична.

Расплавы полимеров - жидкое агрегатное состояние несшитых полимеров, способных к вязкому течению при деформации.

Растворы концентрированные - растворы, в которых $C > [\eta]^{-1}$ и макромолекулы растворенного полимера взаимодействуют друг с другом

Растворы разбавленные - растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, и их взаимодействием можно пренебречь. $C < [\eta]^{-1}$.

Реактопласты - полимеры различной химической природы, которые в процессе нагревания необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Реакционная способность мономеров - способность мономеров вступать в реакции, приводящие к образованию макромолекул.

Реакция сшивания - реакция, в результате которой образуется сетка макромолекул, соединенных межцепными ковалентными мостиками. Придает полимерным материалам нерастворимость, неплавкость, увеличение упругости, прочности. Частные случаи: вулканизация, отверждение, радиационное сшивание.

Регулярность повторяемости (структурная изомерия) - регулярность, с которой повторение данной конфигурации следует вдоль полимерной цепи.

Регулярно-чередующийся сополимер - полимер, содержащий звенья различных мономеров в эквивалентных количествах и с правильным чередованием их вдоль цепи.

Рекомбинационное присоединение - полимераналогичные превращения (см.), протекающие в результате взаимодействия макрорадикалов с низкомолекулярными свободными радикалами.

Релаксация - процесс, связанный с переходом системы из нестабильного состояния в стабильное (временной процесс).

Реология полимеров - наука, изучающая деформационные свойства полимерных материалов.

Рост (продолжение) кинетической цепи - элементарные стадии цепной реакции, протекающие с сохранением свободной валентности или другого активного центра. При полимеризации на этой стадии происходит присоединение мономера к растущему концу полимерной цепи, приводящее к удлинению макрорадикала с сохранением его свойств.

Свободный объем - флуктуационные неплотности упаковки макромолекул, обуславливающие возможность их теплового сегментального движения.

Сегмент макромолекулы - статистический элемент гипотетической цепи, адекватно моделирующий способность реальной макромолекулы к конформационным переходам в результате теплового движения (статистический сегмент) или под влиянием внешних энергетических полей (кинетический сегмент).

Сетчатые полимеры - см. сшитые полимеры.

Скелетная гибкость макромолекул - способность к конформационным переходам изолированной цепи. В изотермических условиях зависит только от химического строения макромолекулы. Определяется высотой потенциального барьера, препятствующего свободному вращению звеньев.

Смектическая фаза - жидкокристаллическая структура, в которой центры тяжести макромолекул расположены в равноудаленных слоевых плоскостях. Макромолекулы могут располагаться в слоях своими продольными осями как перпендикулярно, так и под некоторым углом.

Сольватация - взаимодействие разнородных молекул в растворе.

Сомономер - мономер, участвующий в реакции сополимеризации.

Сополиконденсация (совместная поликонденсация) - реакция синтеза сополимера, в которой участвуют три или более различных мономеров.

Сополимеризация - реакция синтеза полимеров, при которой одновременно полимеризуются два или более различных мономеров.

Сополимер - полимер, макромолекулы которого содержат звенья различной химической природы.

Сополимер статистический - сополимер, в котором вероятность нахождения данного мономерного звена в заданном месте полимерной цепи не зависит от природы соседних с этим местом звеньев.

Спинодать - кривая на диаграмме состояния смеси полимер - полимер или полимер - растворитель, отвечающая составу фаз,

находящихся в метастабильном состоянии при различных температурах: она является границей между метастабильным и нестабильным состояниями смесей. Определяет границы метастабильного состояния.

Спирополимеры - полициклические высокомолекулярные соединения, циклы в которых соединены через один общий атом.

Стеклование полимера - агрегатный переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние, связанный с уменьшением кинетической активности (подвижности) его звеньев, сегментов.

Степень кристалличности - величина, показывающая долю полимера (по массе или объему), которая является кристаллической, т.е. имеет и ближний, и дальний порядок (как координационный, так и ориентационный).

Степень набухания - количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера.

Степень полимеризации - число мономерных единиц в одной среднестатистической макромолекуле.

Степень сшивания (плотность сшивания) - доля общего количества звеньев полимера, которые вовлекаются в образование сетчатого полимера.

Структура полимера - все уровни взаимного расположения в пространстве элементов полимерного материала: звеньев и сегментов макромолекул (первичная структура - молекулярный уровень), ассоциатов макромолекул (надмолекулярный уровень); геометрические формы и расположение надмолекулярных структур (морфология).

Структурная вязкость - степень различия эффективной вязкости расплавов или концентрированных растворов полимеров при малых и больших напряжениях сдвига.

Структурная изомерия - см. Регулярность повторяемости.

Структурное стеклование - агрегатный переход от высокоэластического к твердому стеклообразному состоянию, обусловленный уменьшением сегментальной подвижности макромолекул в результате понижения температуры.

Студнеобразование - см. Гелеобразование.

Студни (гели) - поликомпонентные системы, состоящие из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющие способность к высокой обратимой деформации при практическом отсутствии текучести.

Ступенчатая полимеризация - реакция образования полимера путем последовательного присоединения молекул сначала к себе подобной, а затем и к растущей молекуле с миграцией атома или группы атомов.

Сферолиты - надмолекулярные трехмерные поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра. Построены из микрофибрилл, расходящихся радиально от центра.

Сшитые (трехмерные, сетчатые, пространственные) полимеры - полимеры, цепи которых соединены между собой статистически расположенными химическими связями с образованием единой пространственной структуры (полимерной сетки).

Твердофазная поликонденсация - поликонденсация двух- и полифункциональных веществ, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии.

Твердофазная полимеризация - полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом (или в стеклообразном) состоянии.

Текстура полимера - ориентированное состояние кристаллизующихся полимеров, которое характеризуется определенным преимущественным расположением кристаллитов и соответствующей анизотропией свойств (см.).

Теломеризация - цепная реакция неспредельного соединения (мономера, или "таксогена") с каким-либо веществом ("телогеном"), в результате которой образуется разделяющаяся смесь гомологических низкомолекулярных соединений (теломеров).

Температура ВКТР - см. Верхняя критическая температура растворения.

Температура НКТР - см. Нижняя критическая температура растворения.

Температура кристаллизации полимера - температура, при которой происходит возникновение дальнего порядка во взаимном расположении сегментов макромолекул.

Температура осаждения - температура, при которой становится возможным визуальное определение мутности растворов полимеров.

Температура плавления - температура, при которой происходит плавление кристаллической фазы полимера.

Температура размягчения полимеров - температура, при которой в процессе нагревания резко возрастает деформируемость образца под влиянием заданной нагрузки.

Температура стеклования - температура, выше которой начинает "размораживаться" сегментальная подвижность в аморфном полимере. Вязкость полимера в стеклообразном состоянии достигает 10^{12} Па · с.

Температура текучести полимера - температура, при которой полимер при нагревании переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

Θ-температура (температура Флори, θ-температура) - температура, при которой взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует. Клубки макромолекул имеют невозмущенные размеры (см.). Ниже этой температуры полимер теряет способность растворяться.

Температура хрупкости - температура, при которой полимер разрушается в момент достижения предела вынужденной эластичности.

Термодинамическая гибкость - способность макромолекулы к конформационным переходам в термодинамически равновесном состоянии под влиянием бесконечно медленных тепловых воздействий.

Термопласты - полимеры различной химической природы, способные к многократному повторению цикла нагрев - охлаждение без изменения комплекса физических свойств.

Теоретическая прочность твердого тела - прочность тела с идеальной структурой (без повреждений и дефектов) при

температуре абсолютного нуля (т.е. в отсутствие теплового движения) при однородной статической деформации растяжения и сдвига.

Терполимер - сополимер, в котором расположение двух (трех, четырех и более) химически различающихся звеньев образует нерегулярную последовательность.

Тиксотропия - кинетика обратимого изменения реологических свойств полимеров в вязкотекучем состоянии, происходящего под влиянием приложенного внешнего силового поля.

Точка гелеобразования - момент, в который полимерная система теряет текучесть.

Трехмерные полимеры - см. Сшитые полимеры.

Транскристаллизация - кристаллизация, предполагающая образование большого числа зародышей на поверхности расплава.

Турбулентность эластическая - нарушение стабильности потока концентрированного раствора или расплава полимера, проявляющееся в искажении формы струи жидкости, вытекающей из капилляра.

Удельная вязкость раствора - приращение вязкости (обусловленное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя.

Удельный парциальный объем растворенного полимера v - отношение объема V к массе m полимера в растворе: V/m ; $v = 1/C_0 - (1/\rho)[1/(1 - C_m)]$, где C_0 - объемная концентрация (г/см³, кг/м³); C_m - массовая концентрация (г/г, кг/кг); ρ - плотность растворителя (г/см³, кг/м³).

Упругая деформация - способность материала полностью восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки; во многих случаях описывается законом Гука.

Упругость - способность полимерного материала мгновенно восстанавливать форму после прекращения действия внешних сил. Характеризуется модулем упругости (начальным модулем).

Фаза - физически однородная часть системы, характеризующаяся определенным термодинамическим потенциалом.

Фазовые превращения полимеров (фазовые переходы) - переходы полимера из одного фазового состояния в другое, происходящие при изменении температуры, давления или другого внешнего термодинамического фактора и сопровождающиеся изменением взаимного расположения элементов структур и скачкообразным изменением термодинамических и структурных характеристик полимерной системы.

Фибрилла - нитевидное надмолекулярное образование с чередующимися кристаллическими и аморфными областями, с поперечным сечением примерно таким же, как поперечное сечение кристаллитов.

Физические состояния полимеров - состояния полимеров, различающиеся взаимным расположением элементов структуры (см. Фазовые превращения полимеров) и их подвижностью (см. Агрегатные состояния полимеров).

Форполимер, препполимер - олигомер (см.), молекулы которого содержат реакционноспособные группы, обеспечивающие возможность роста цепей с образованием высокомолекулярного соединения.

Фракционирование полимеров - разделение полимеров на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе, степени стереорегулярности (для гомополимеров) или по составу (для сополимеров).

Холестерическая фаза - жидкокристаллическая структура, в которой проявляется только ориентационный порядок, а координационный (дальний) - отсутствует. Направление осей полимерных цепей непрерывно меняется, в результате его макромолекулы закручены вокруг осей, перпендикулярных продольным осям макромолекул.

Хрупкость - способность стеклообразных полимеров разрушаться при малых деформациях - меньших, чем деформация, соответствующая пределу вынужденной эластичности.

Цепная реакция - механизм синтеза полимеров, при котором превращение мономеров в полимер осуществляется путем последовательного чередования нескольких реакций активных центров с их сохранением в течение всего процесса синтеза.

Эластичность - см. Высокоэластичность.

Элементарное звено макромолекулы (мономерное звено, повторяющееся звено) - наименьшая часть полимерной цепи, которая при многократном повторении образует макромолекулу.

Элементоорганические полимеры - полимеры с неорганическими главными цепями молекул, содержащие в боковой цепи органические радикалы (полисилоксаны, полиалюмоксаны, полтитаноксаны).

Эпитаксия - направленный рост кристаллов одного вещества на подложке другого.

Эффективная вязкость - коэффициент вязкости аномально вязкой жидкости, определенный при данных напряжении сдвига (или градиенте скорости сдвига) и температуре.

Эффективность инициирования - доля образующихся в результате тех или иных реакций радикалов, которые принимают участие в иницировании реакции полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия.- 1976..
2. А.М. Торопцева Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград: Химия.- 1972.
3. Практикум по высокомолекулярным соединениям/ Под ред. В.А.Кабанова.- М: Химия, 1987.
4. В.Ф. Куренков, Л.А. Бударина, А.Е. Заикин. Практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. М: КолосС.- 2008.
5. Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам. Практические работы по органическому синтезу. Л.: ЛГУ.- 1976.
6. Ф. Арндт. Синтезы органических препаратов. М.: ИЛ.- сб. 2.-1949.
7. В.А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия.- 1975.- 224 с.
8. В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. Химия и физика полимеров. . М: КолосС.- 2007. – 368 с.
9. М. Федтке. Химические реакции полимеров. М. Химия, 1990.

10. Кирсеев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учеб. М.: Высш. шк., 1992.
11. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учеб. 3-е изд., перераб и доп. М.: Высш. шк., 1981.
12. В.Ф. Куренков. Химия высокомолекулярных соединений: Конспект лекций. Казань: Издательство – Редакция “Бутлеровские сообщения, 2004.
13. Методические указания по общему курсу ВМС. Томск, изд-во ТГУ, 2000.
14. Методические материалы к преподаванию спецкурсов ВМС. Томск, изд-во ТГУ, 2001.
15. Практикум по синтезу полимеров. Учебно-методическое пособие. Томск, изд-во ТГУ, 2007г.
16. <http://students.chemport.ru>
17. Ю.Д. Семчиков. Высокомолекулярные соединения, М.: Издательский центр «Академия», 2003.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Химические реакции макромолекул	6
1.1 Особенности химических реакций полимеров	6
1.2 Химические превращения полимеров без изменения средней степени полимеризации	23
1.2.1 Полимераналогичные превращения	23
1.2.2 Внутримолекулярные превращения	29
1.2.3 Некоторые подходы к анализу кинетики полимераналогичных реакций	32
1.3 Макромолекулярные реакции в полимерах	34
1.3.1 Химические превращения с увеличением степени полимеризации. Формирование сетчатых структур.	34
1.3.1.1 Основные параметры и характеристики сетчатых структур в полимерах	38
1.3.1.2 Примеры химических реакций синтеза сетчатых структур полимеров	39
1.3.2 Химические превращения, приводящие к уменьшению средней степени полимеризации	52
1.3.2.1 Деструкция под действием химических реагентов	54
1.3.2.2 Физическая деструкция полимеров	58
2 Старение и стабилизация полимеров	68
2.1 Процессы старения полимеров	68
2.2 Защита полимеров от старения	69
3 Лабораторный практикум	72
Лабораторная работа № 1	

Получение поливинилового спирта щелочным алкоголизом поливинилацетата; этерификация поливинилового спирта	72
Лабораторная работа № 2	
Определение содержания ацетатных групп в сополимерах	75
Лабораторная работа №3	
Получение поливинилкетеля	78
Лабораторная работа №4	
Определение содержания ацетальных групп в полимерном образце	79
Лабораторная работа №5	
Определение кислотного числа полимерного образца	82
Лабораторная работа №6	
Этерификация полиметакриловой кислоты диазометаном	83
Лабораторная работа №7	
Определение эфирного числа полимерного образца	84
Лабораторная работа №8	
Ацетилирование целлюлозы	86
Лабораторная работа №9	
Получение триметилцеллюлозы	89
Лабораторная работа №10	
Этерификация сополимера стирола и малеинового ангидрида	90
Лабораторная работа №11	92
Получение сополимера стирола и аммонийной соли малеиновой кислоты	
Лабораторная работа №12	
Получение анионита на основе сополимера тирола и	

дивинилбензола	93
Лабораторная работа №13	
Определение содержания азота в сополимере методом Кьельдаля	97
Лабораторная работа №14	
Определение статической объемной емкости анионитов	100
Лабораторная работа №15	
Получение сильнокислотного катионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола	101
Лабораторная работа №16	
Определение статической объемной емкости катионитов	102
Лабораторная работа №17	
Привитая сополимеризация винилацетата на полиметилметакрилат	103
Лабораторная работа № 18	
Привитая сополимеризация акриламида на целлофановую пленку	105
Лабораторная работа № 19	
Деструкция линейного алифатического полимера в растворе	107
Лабораторная работа № 20	
Деструкция полиакриламида в растворе	108
4 В помощь преподавателю и студенту	111
Примерные вопросы для текущего контроля	111
Вопросы для промежуточного контроля	112
Примеры заданий в тестовой форме	113
Словарь полимерных терминов	125
Список литературы	154

Отпечатано на участке оперативной полиграфии
Редакционно-издательского отдела ТГУ

Заказ № ²⁷~~27~~ от «16» марта 2011 г. Тираж 75 экз.