

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

И.В. Федусенко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

2018

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

В пособии рассматриваются основные способы синтеза полимеров, описаны реакции полимераналогичных превращений и основные физико-химические свойства полимеров.
Для студентов и аспирантов

Рекомендуют к печати:

Кафедра полимеров на базе ООО «Акрипол» Саратовского госуниверситета

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Перечень используемых сокращений

ПАВ – поверхностно-активные вещества,

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования,

КЧ – кислотное число,

М – молекулярная масса,

ПП – полимераналогичные превращения,

Ц – целлюлоза,

АЦ – ацетат целлюлозы,

ТАЦ – триацетат целлюлозы,

T_c – температура стеклования,

T_T – температура текучести,

T_p – температура термического разложения,

$T_{пл}$ – температура плавления.

1. Цепная полимеризация

1.1. Теоретическая часть

Полимеры синтезируют из низкомолекулярных веществ (мономеров) в результате реакций полимеризации. Различают два основных принципа синтеза полимеров — цепную и ступенчатую полимеризации. В свою очередь, цепная полимеризация подразделяется на радикальную, ионную и координационную. Ступенчатая полимеризация включает процессы (реакции) поликонденсации, полиприсоединения и полимеризации с раскрытием цикла.

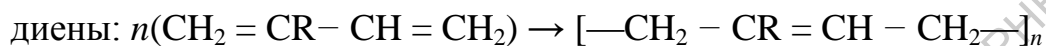
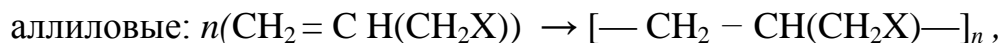
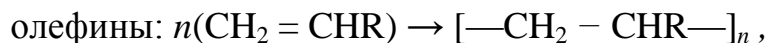
Вещества могут выполнять функции мономеров, если они полифункциональны. Функциональность может быть связана с наличием в молекуле мономера:

- 1) кратных связей (ненасыщенные мономеры): олефины, диены, ацетилены;
- 2) неустойчивых циклов, способных раскрываться в процессе реакции: оксиды олефинов, лактамы, лактоны;
- 3) реакционноспособных функциональных групп, таких как $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ и других.

В зависимости от функциональности мономера (числа и типа функциональных групп) образуются полимеры различного пространственного строения. Если мономер бифункциональный, то получается линейный полимер, если мономер трифункциональный, то формируется сшитый полимер. В зависимости от соотношения би- и трифункциональных мономеров получают полимеры разной степени разветвленности. Такой сложный и многоступенчатый процесс, как полимеризация, зависит от очень многих условий и подвержен влиянию разнообразных случайных факторов, в результате чего в каждой конкретной реализации, как правило, образуются макромолекулы с различной длиной и массой.

Цепная полимеризация — реакция последовательного ковалентного связывания молекул-мономеров в длинную цепочку. Ее характерными свойствами являются:

1) участие мономеров с кратными связями:

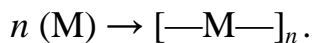


2) наличие следующих основных стадий: инициирование роста цепи, рост цепи, ограничение роста (обрыв цепи, передача цепи);

3) присоединение молекул мономера друг к другу протекает по механизму цепных реакций с высокой скоростью;

4) в ходе реакции не выделяются побочные продукты и, следовательно, элементный состав полимера идентичен составу мономера.

Схематически реакция полимеризации описывается уравнением:



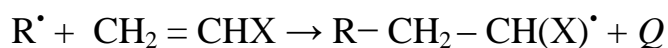
Радикальная полимеризация - один из основных промышленных методов, которым получают более половины производимых в мире полимеров, в т. ч. полиэтилен (высокого давления), полистирол, сополимеры этилена и стирола с различными полярными мономерами, поливинилхлорид, полиакрилаты и полиметакрилаты, ряд синтетических каучуков и водорастворимых карбоцепных полиэлектролитов.

Инициирование роста цепей осуществляется свободными радикалами, возникающими при симметричном разложении неустойчивых соединений, называемых инициаторами. Разрыв связи в инициаторе происходит по гомолитическому типу под воздействием тепловой энергии (T°), ультрафиолетового облучения ($h\nu$) или катализатора (kat).

В качестве инициаторов используют в основном азосоединения, пероксиды и гидропероксиды, перкислоты и перэферы. Например,

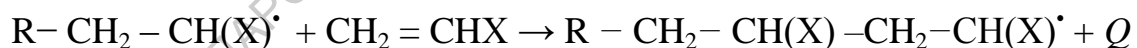
азосоединения распадаются на свободные радикалы с выделением азота под действием УФ-облучения, пероксиды и гидропероксиды распадаются при нагревании или с участием катализаторов (редокс-полимеризация, или окислительно-восстановительная).

На стадии инициирования один из электронов π -связи молекулы мономера взаимодействует с неспаренным электроном радикала, образуя устойчивую σ -связь, а второй становится неспаренным, и активный центр перемещается с фрагмента инициатора на мономерное звено. Образование σ -связи вместо менее прочной π -связи сопровождается выделением энергии (экзотермическая реакция):



Сразу после инициирования начинается стадия роста цепи. Различают цепь материальную, подразумевающую число составных звеньев (или степень полимеризации), и кинетическую — число элементарных актов присоединения молекул мономера, приходящихся на один свободный радикал.

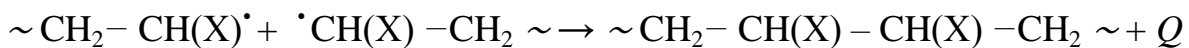
На стадии роста цепи активный центр, перемещенный на молекулу мономера, атакует двойную связь другой молекулы мономера, в результате чего вторая молекула присоединяется к первой. Активный центр перемещается на второе присоединенное звено и так далее:



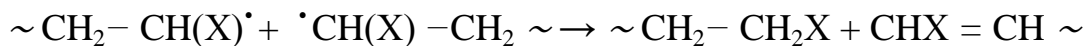
Исходя из энергетики химических связей разного типа, выделение теплоты в случае полимеризации виниловых мономеров составляет примерно 20 ккал/моль.

Цепь, которая несет на конце активный центр (макрорадикал) способна присоединять все новые и новые молекулы мономера. Рано или поздно растущая цепь прекращает свой рост. Существует несколько механизмов обрыва (или ограничения роста) цепи.

Обрыв цепи по механизму *рекомбинации* означает спаривание электронов двух растущих макрорадикалов с образованием σ -связи, и оба активных центра прекращают свое существование с высвобождением энергии в виде тепла:



При *диспропорционировании* один из макрорадикалов отрывает атом водорода от конца второй растущей цепи, образуя с ним стабильную σ -связь. Цепь, отдавшая атом водорода, стабилизируется за счет образования *двойной* связи на конце макромолекулы:



При низких температурах наиболее вероятна реакция рекомбинации. Реакция диспропорционирования может играть заметную роль для относительно активных радикалов в области повышенных температур. Обрыв цепи наиболее часто происходит на начальных этапах полимеризации, когда вязкость системы еще невелика.

Реакции *передачи цепи* происходят, как правило, за счет отрыва атома водорода или любого другого подвижного атома от молекулы инициатора (передача цепи на инициатор), мономера (передача цепи на мономер), растворителя (передача цепи на растворитель) или любых примесных молекул.

Концентрация инициатора, как правило, очень мала и, следовательно, вероятность взаимодействия активных центров с инициатором очень низка. Концентрация мономера в реакционной смеси велика и, следовательно, реакция передачи цепи на мономер более вероятна, однако обычно мономеры не содержат подвижных атомов водорода (или других подвижных групп) и поэтому в большинстве случаев передача на мономер несущественна. Гораздо большее значение имеют реакции передачи цепи на растворитель. Если в процессе полимеризации отсутствует передача цепи, то кинетическая длина цепи соответствует степени полимеризации. В противном случае кинетическая длина цепи гораздо больше степени полимеризации полимера. Передача цепи может произойти на полимерную цепочку, тогда получают разветвленные макромолекулы.

В большинстве случаев реакция роста цепи является обратимой. Обратную реакцию называют *деполимеризацией*.

В обычных условиях скорость деполимеризации очень мала по сравнению со скоростью прямой реакции роста цепи. С увеличением же температуры возрастают обе эти скорости, но обратная реакция ускоряется в большей степени. Можно достичь и такой температуры, при которой скорость прямой реакции равна скорости обратной — это так называемая *предельная* температура полимеризации.

Изменение давления в пределах нескольких мегапаскалей на скорость полимеризации практически не влияет. Однако *очень* высокие давления существенно ускоряют процесс.

Основные закономерности радикальной полимеризации могут нарушаться вследствие ряда причин. Прежде всего, это связано со спецификой фазового состояния полимеризующейся системы. Нарушение гомогенности системы вследствие нерастворимости образующегося полимера в реакционной среде влияет как на скорость полимеризации, так и на степень полимеризации полимера. В данном случае образуются полимеры с большей молекулярной массой из-за уменьшения константы скорости обрыва цепи при переходе макрорадикалов в твердую фазу. В то же время их малая подвижность в твердой фазе приводит к уменьшению скорости полимеризации. Другой причиной отклонения от идеальной радикальной полимеризации является процесс «самопроизвольной» полимеризации под влиянием независимых дополнительных агентов, например кислорода воздуха. В данном случае мономеры могут взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием пероксидов, которые далее распадаются с образованием свободных радикалов с пониженной активностью по сравнению с растущими цепями.

Это оказывает замедляющее действие на процесс радикальной полимеризации вплоть до ее полного прекращения. В классической теории радикальной полимеризации не учитывается возможное влияние растворителя на физические условия протекания процесса (например, вязкость среды) и на реакционную способность образующихся макрорадикалов.

Существует ряд факторов (природа мономера, механизм полимеризации, тип выбранного инициатора и физическое состояние образующегося полимера), которые определяют физико-химические условия проведения полимеризации.

Полимеризация в массе (блоке).

При полимеризации в массе в мономере растворяют инициатор и агент передачи цепи (если последний необходим для регулирования молекулярной массы полимера). Реакционная масса представляет собой гомогенную (однородную) систему, которую нагревают либо облучают для инициирования полимеризации. Готовый полимер имеет форму сосуда, в котором проводили процесс (блок, стержень, трубка). Метод отличается простотой: изделия практически не содержат загрязнений и не требуют дальнейшей переработки. К недостаткам способа можно отнести низкую теплопроводность реакционной массы, обусловленную высокой (и все возрастающей) вязкостью системы. Это приводит к местным перегревам, что способствует ускорению реакции передачи цепи на полимер и снижению степени полимеризации. Полимеризация различных слоев мономера происходит при разной температуре, при этом увеличивается полимолекулярность полимера. Давление паров перегретого мономера внутри блока создает внутренние напряжения, что ведет к неоднородности блока по физико-механическим свойствам, ухудшению эксплуатационных свойств и сокращению долговечности изделия.

Полимеризация в растворе

При данном способе проведения реакции полимеризации мономер и агент передачи цепи (если он необходим) растворяют в подходящем инертном растворителе. В нем же растворяют либо диспергируют инициаторы и катализаторы. Из-за легкого протекания реакции передачи цепи на растворитель чаще всего образуются сравнительно низкомолекулярные продукты. При полимеризации в растворе существенно облегчается отвод тепла из реакционной массы, перемешивание и транспортировка продуктов реакции, вследствие чего уменьшается полимолекулярность полимеров. К недостаткам способа относят необходимость очистки и регенерации органических

растворителей, что сопряжено с дополнительными затратами. Применение органических растворителей в значительных количествах всегда нежелательно с экологической точки зрения.

Суспензионная полимеризация

Суспензионная полимеризация применяется чаще всего для водонерастворимых мономеров, которые диспергируют в воде в виде мелких капель (диаметром от $\sim 0,1$ до ~ 5 мм), стабилизированных от коалесценции (слипания) водорастворимыми полимерами, поверхностно-активными веществами (ПАВ) в условиях перемешивания. Размер образующихся капель мономера зависит от концентрации мономера, типа и концентрации стабилизатора, скорости и способа перемешивания реакционной смеси.

Инициатор обычно растворяют в мономере (до диспергирования), и полимеризация протекает внутри капель с образованием шарообразных частиц (гранул полимера), легко оседающих после прекращения перемешивания. Для проведения суспензионной полимеризации используют растворимые в мономере инициаторы. Агрегативная устойчивость полимеризующейся эмульсии обеспечивается применением эмульгаторов - обычно водорастворимых полимеров в количестве менее 0,1% от массы мономера (например, поливинилового спирта и его производных, эфиров целлюлозы, сополимеров на основе акриловой, метакриловой, малеиновой кислот, желатины), а также трудно растворимых в воде высокодисперсных веществ в количествах менее 1% (например, карбонатов, сульфатов, фосфатов, силикатов, гидроксидов Mg и Al, каолина).

Процесс полимеризации проводят при интенсивном перемешивании, обеспечивающем заданную степень дисперсности мономера в воде, определенный гранулометрический состав и пористость полимерных зерен. Из полученной суспензии отгоняют не вступивший в реакцию мономер, полимер отделяют от воды и сушат.

Концентрация дисперсной фазы в суспензии почти не влияет на ход полимеризации. В случае разбавленной эмульсии тепловой эффект процесса

незначителен, что облегчает отвод тепла. Основная трудность при суспензионной полимеризации заключается в предотвращении коалесценции отдельных гранул полимера. Коалесценция обычно наблюдается при степени конверсии 30-70% и в течение нескольких секунд может привести к образованию частиц очень больших размеров. Даже твердые частицы полимера могут иногда слипаться, сохраняя форму шариков. Коалесценция часто вызывается наличием небольшого количества примесей, присутствующих в реакционной среде. В некоторых случаях ее можно предотвратить, добавляя небольшое количество поверхностно-активных веществ.

Контроль длины кинетических цепей осуществляется относительно просто, поскольку каждая капля мономера изолирована от других и их можно рассматривать как отдельные микроблочные реакторы. Из-за малой удельной поверхности гранул и слабых сил адсорбции стабилизатор легко отмывается и практически отсутствует в готовом полимере. Использование воды в качестве среды очень экономично и, кроме того, водная фаза служит эффективным переносчиком тепла. Благодаря отсутствию больших количеств органических растворителей улучшается экологическая обстановка производства.

Эмульсионная полимеризация

Значительную часть промышленных полимеров в настоящее время получают эмульсионной полимеризацией. Мономер диспергируют в водной фазе в виде эмульсии, которую стабилизируют эмульгаторами или ПАВ. Как правило, последние молекулярно растворимы в воде до некоторой концентрации (так называемой критической концентрации мицеллообразования — ККМ). При концентрации ПАВ выше ККМ образуются молекулярные агрегаты, называемые мицеллами. При образовании мицелл в воде углеводородные цепи обращены внутрь частиц, а полярные группы — наружу. Благодаря близкому расположению углеводородных концов молекул эмульгатора внутренняя часть мицелл имеет повышенный гидрофобный характер, что способствует проникновению внутрь мицелл молекул мономера. Образующаяся при перемешивании реакционной массы эмульсия является

сложной системой: молекулярный раствор эмульгатора в воде представляет собой непрерывную фазу, в которой диспергированы мономерные капли и мицеллы с мономером внутри.

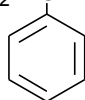
1.2. Практическая часть

Цель работы: синтез полистирола методом радикальной полимеризации в суспензии и термомеханический анализ полученного образца.

1.2.1. Синтез полистирола

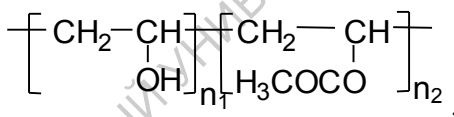
Реактивы:

- стирол свежеперегнанный $\text{CH}_2 = \text{CH}$ 10 г,

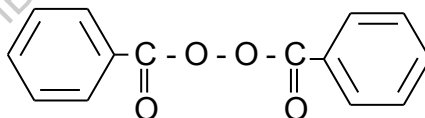


- поливиниловый спирт $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$ 0,34 г

или сольвар (частично гидролизованный поливинилацетат)



- перекись бензоила 0,2 г



Оборудование, химическая посуда:

- трехгорлая колба с масляным затвором и стеклянной мешалкой,
- термометр,
- водяная баня,
- плитка лабораторная.

Навеску 0,34 г поливинилового спирта после предварительного набухания в течение одних суток в 60 мл воды растворить при температуре 80-85°C на водяной бане и горячий раствор отфильтровать. Поливиниловый спирт можно заменить одной каплей сольвара. Затем приготовить раствор 0,2 г

перекиси бензоила в 10,0 г (11 мл) стирола. Время приготовления раствора - 15-20 мин.

В водяную баню 1, нагретую до кипения воды, поместить трехгорлую колбу 2, снабженную обратным холодильником 3, стеклянной мешалкой 4 с масляным затвором 5 и термометром 6 (рис.1). В колбу влить горячий отфильтрованный раствор поливинилового спирта и раствор стирола с перекисью бензоила. Включить мешалку, установив такую скорость вращения, чтобы размер капель мономера визуально составлял 2-3 мм.

Когда температура в бане понизится до 80°C, поддерживать эту температуру в течение 6 часов (при использовании сольвара - 3 часа). Полученные гранулы полимера отфильтровать, промыть водой и просушить фильтровальной бумагой.

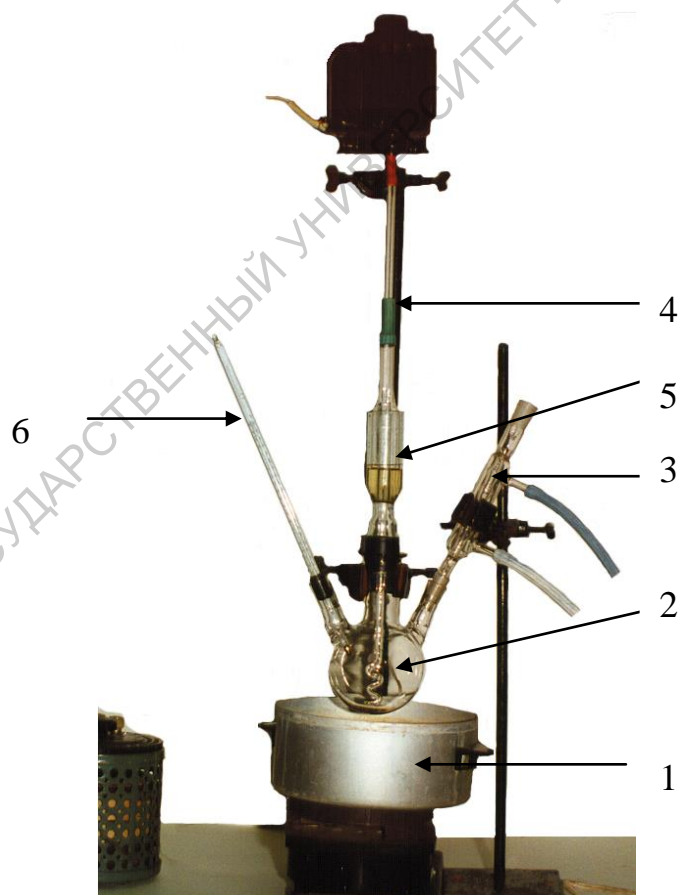


Рис. 1. Установка для синтеза полистирола суспензионным методом

1.2.2. Термомеханический анализ полистирола

Провести термомеханический анализ синтезированного и промышленного образцов полистирола согласно материалу, изложенному в главе «Структурные и фазовые переходы в полимерах».

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

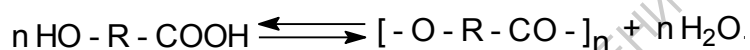
2. Ступенчатая полимеризация

2.1. Теоретическая часть

Поликонденсация – это процесс образования полимеров из би- или полифункциональных соединений, сопровождающийся выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, галогеноводородов и др.).

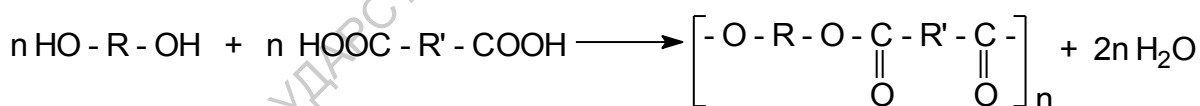
Процесс называют **гомополиконденсацией**, если в нем участвует один мономер с различными функциональными группами, способными в условиях реакции взаимодействовать друг с другом.

Например, синтез сложных полиэфиров из оксикислот:



Процесс называют **гетерополиконденсацией**, если в реакции участвуют по крайней мере два типа мономеров, каждый из которых имеет одинаковые функциональные группы (многоатомные соединения, чаще всего двухатомные). В процессе гетерополиконденсации функциональные группы одного мономера реагируют с функциональными группами другого.

Например, синтез сложных полиэфиров из гликолей и дикарбоновых кислот протекает по схеме полиэтерификации:

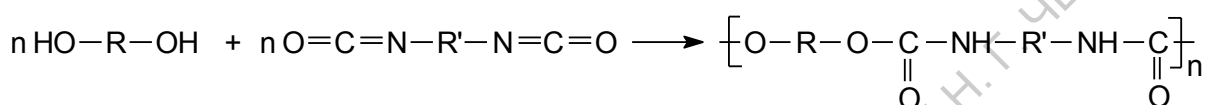


При поликонденсации реагирующие группы молекул мономеров взаимодействуют друг с другом и получаются димеры; последние при взаимодействии с мономером или димером образуют соответственно тримеры или тетрамеры и т.д. Так, по мере протекания процесса образуются всё более длинные цепи. В отличие от этого, при полимеризации к активному концу i -мера присоединяются только молекулы мономера, т.е. процесс протекает по схеме:

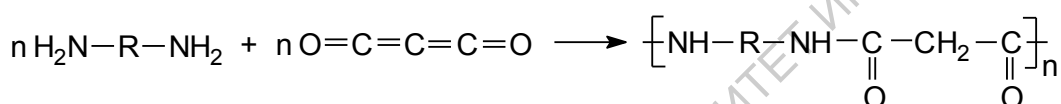


Как правило, в процессе поликонденсации выделяются низкомолекулярные продукты, что и лежит в основе приведенного выше традиционного определения поликонденсации.

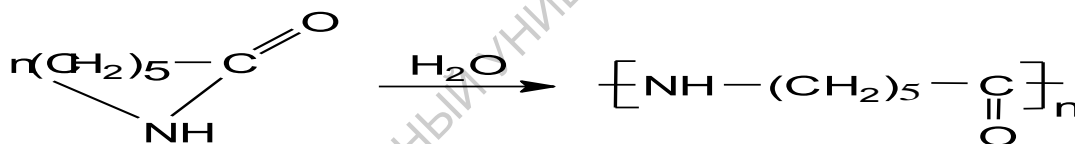
Вместе с тем, в последние годы все большее значение приобретают процессы, которые не сопровождаются выделением побочных низкомолекулярных соединений. К таким реакциям относятся реакции полиприсоединения и полимеризации с раскрытием цикла. В качестве примера можно привести синтез полиуретанов из гликолей и диизоцианатов –



получение полиамидов из диаминов из недоокиси углерода –



или ϵ -капролактама -



Полимеризация происходит при нагревании (200°C) ϵ -капролактама.

С другой стороны, открыт и изучен ряд реакций, протекающих по схеме (1), но с выделением низкомолекулярных веществ.

Таким образом **поликонденсация** - процесс синтеза полимеров из би- или полифункциональных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия функциональных групп молекул мономеров друг с другом и с n-мерами, а также молекул n-меров между собой.

Поликонденсацию осуществляют как в гомогенных жидких (поликонденсация в расплаве, в растворе), так и в гетерогенных системах (межфазная поликонденсация). Известна также твердофазная и газофазная поликонденсация.

Поликонденсация в расплаве

Поликонденсацию в расплаве проводят с мономерами, у которых температура плавления ниже температуры разложения. Смесь мономеров длительное время нагревают при температуре, на 10-20°C превышающей температуру плавления образующегося полимера, обычно при 200-400°C. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс вначале проводят в токе инертного газа (азота или углекислого газа), а затем, для удаления побочных продуктов реакции, — под вакуумом. Образующийся расплав полимера периодически выгружают из реактора и направляют на дальнейшую переработку. Этот способ чаще всего используют для поликонденсации мономеров с низкой реакционной способностью.

Поликонденсация в расплаве обладает рядом преимуществ: отличается сравнительной простотой технологической схемы, даёт высокий выход полимера, позволяет получать полимеры высокой степени чистоты, обеспечивает возможность непосредственного использования полученного расплава полимера для формования плёнок и волокон. К недостаткам метода следует отнести узкий круг мономеров (только термически устойчивые), а также длительность процесса и использование высокотемпературного оборудования.

Поликонденсация в расплаве - практически единственный промышленный способ синтеза алифатических полиамидов и полиэфиров.

Поликонденсация в растворе

Мономеры растворяют в инертном растворителе, который, как правило, служит и для связывания выделяющегося низкомолекулярного продукта. Реакцию проводят при умеренных температурах.

Известно несколько вариантов проведения поликонденсации в растворе:

- мономеры и полимер растворимы в реакционной среде;
- мономеры растворимы в реакционной среде, а образующийся полимер - нерастворим и выпадает в осадок;

- мономеры частично (до 50%) растворимы в реакционной среде, в которой полностью растворим образующийся полимер.

Наиболее высокомолекулярные полимеры получают в том случае, когда мономеры и полимер полностью растворимы в реакционной среде. К преимуществам поликонденсации в растворе следует отнести: возможность проведения процесса в относительно мягких условиях, что исключает деструкцию мономеров и полимера; хороший теплоотвод, что особенно важно для экзотермических реакций; возможность использования растворителя в качестве катализатора реакции; возможность непосредственного использования растворов полимера для изготовления плёнок и волокон. К недостаткам этого способа относится необходимость удаления продукта реакции и возврата растворителя в реакционную смесь.

Поликонденсация на границе раздела фаз

Один мономер растворяют в воде, другой — в органическом растворителе, два этих раствора быстро и тщательно перемешивают до образования эмульсии. Образование полимера происходит на границе раздела фаз в виде тонкой плёнки. Постепенно эмульсия переходит в суспензию. Реакция протекает с большой скоростью.

Свойства сложных полиэфиров

Сложные полиэфиры - это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы $-\text{COO}-$. Общая формула линейного сложного полиэфира $[-\text{CO}-\text{R}-\text{COO}-\text{R}'-\text{O}-]_n$, где R и R' - двухвалентные радикалы, или $[-\text{RCOO}-]_n$, где R - двухвалентный радикал гетерофункционального соединения (оксикислоты).

В зависимости от характера R и R' сложные полиэфиры подразделяют на алифатические (насыщенные и ненасыщенные) и ароматические, макромолекулы которых состоят из элементарных звеньев одинаковой химической структуры. Их относят к однородным или к гомополиэфирам. Смешанные сложные полиэфиры содержат в полимерной цепи два или более типа структурных звеньев, которые могут различаться строением R или R'

(сополиэфиры) или содержать наряду со сложноэфирными такие группы, как амидные (полиамидоэфиры), имидные (полиимидоэфиры), оксадиазольные и некоторые др.

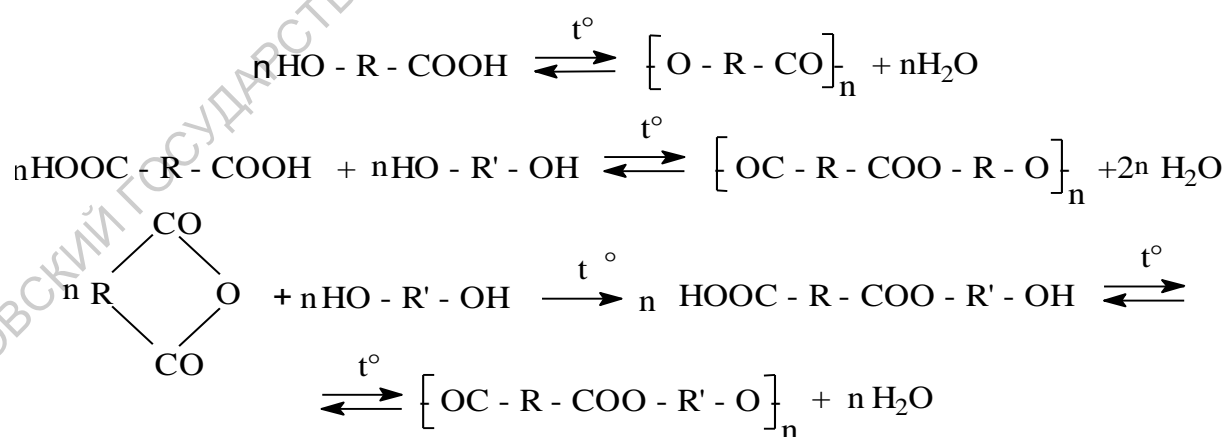
Сложные полиэфиры - это высоковязкие жидкости или твердые вещества (аморфные или аморфно-кристаллические). Плотность сложных полиэфиров лежит в пределах 0,9-1,5 г/см³. Молекулярная масса и полимолекулярность зависят от реакционной способности исходных соединений, метода и условий синтеза. Сложные полиэфиры нерастворимы в воде, а растворимость в органических растворителях зависит от химического строения и молекулярной массы. Физико-механические свойства определяются не только химическим строением, но и конкретными условиями синтеза, влияющими на молекулярную массу, степень кристалличности и морфологию.

Получение сложных полиэфиров

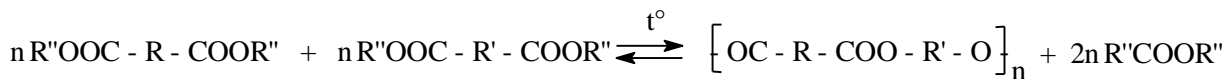
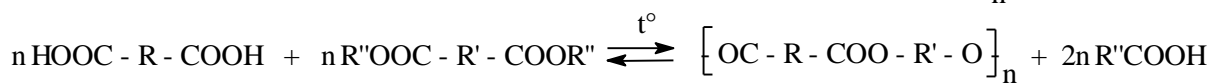
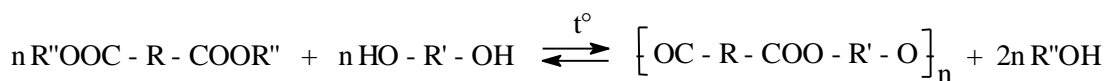
Сложные полиэфиры получают как методом поликонденсации, так и методом полимеризации. Поликонденсация, в которой рост цепи приводит к образованию сложноэфирных связей, называется **полиэтерификацией**.

1. Обратимая этерификация:

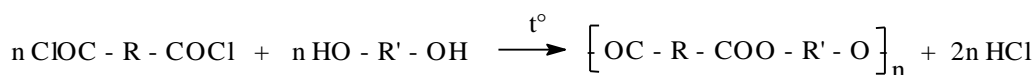
а)



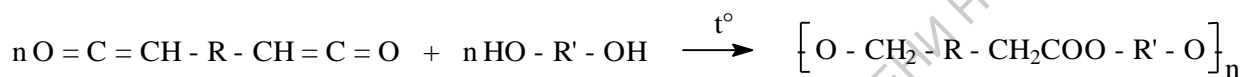
б) переэтерификация (алкоголиз, ацидолиз, эфирилиз):



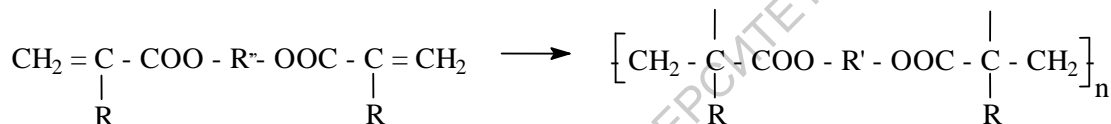
2. Необратимая полиэтерификация:



3. Миграционная полимеризация:

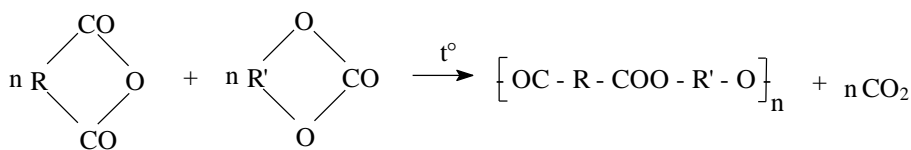
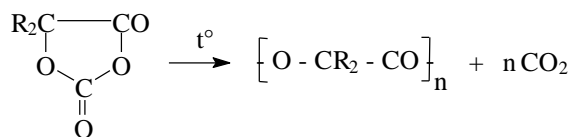
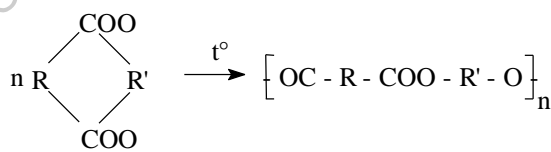
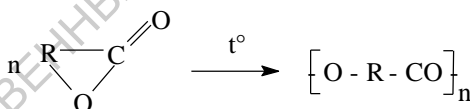


4. Полимеризация ненасыщенных соединений:



где R' - остаток диола или сложного эфира.

5. Полимеризация циклов (гидролитическая или каталитическая):



2.2. Практическая часть

2.2.1. Поликонденсация фталевого ангидрида и глицерина

Цель работы: получение полиэфира поликонденсацией фталевого ангидрида с глицерином и определение кислотного числа (КЧ) полимера.

Реактивы:

- фталевый ангидрид (M=148) 22 г,
- глицерин безводный (M=92) 13,3 г,
- NaOH (0,5 н),
- HCl (0,1н, стандартный),
- раствор фенолфталеина.

Оборудование, химическая посуда:

- песчаная баня,
- термометр,
- фарфоровая чашка,
- стеклянная воронка,
- стеклянная палочка для перемешивания,
- просушенные и взвешенные конические колбы на 100 мл (3 шт).

При нагревании фталевый ангидрид с глицерином образует кислый эфир. Если реагенты взяты в эквимольных количествах, то реакция протекает по схеме 1. При избытке фталевого ангидрида возможна реакция, представленная на схеме 2.

Схема 1

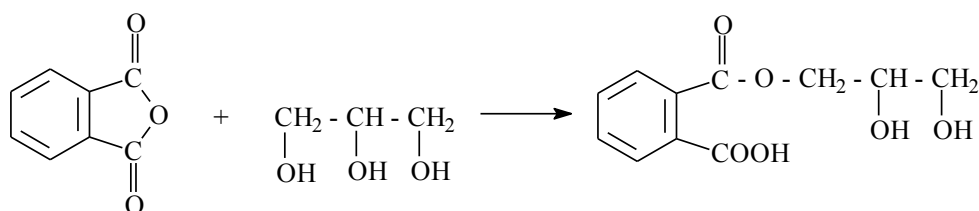
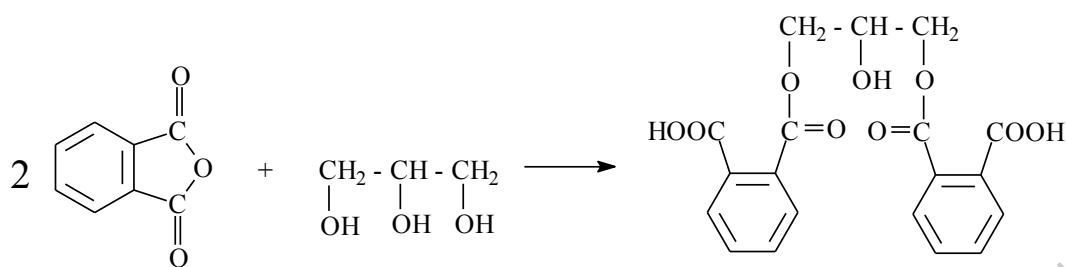
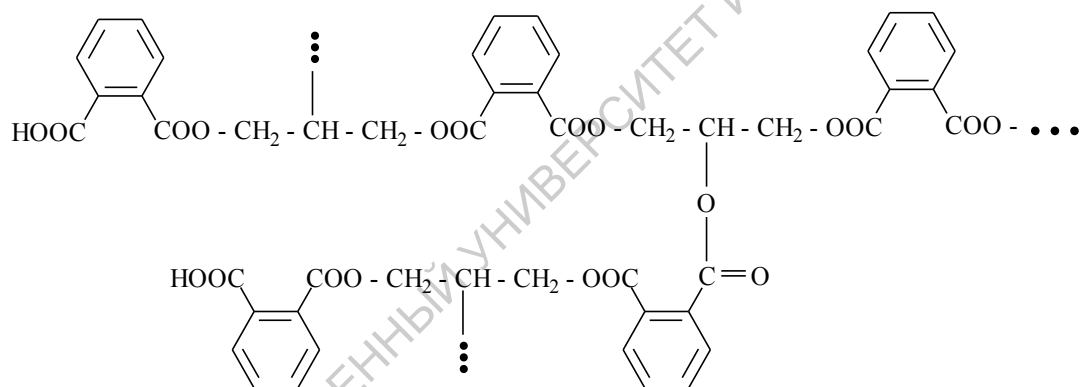


Схема 2



Далее с кислотными полиэфирами проводят реакцию поликонденсации с образованием линейных полимеров. При последующем росте цепи возможно образование полиэфира сетчатой структуры:



Работу проводят в вытяжном шкафу!

Синтез

22 г фталевого ангидрида и 13,3 г (10,6 мл) безводного глицерина, поместить в фарфоровую чашку 2 и накрыть стеклянной воронкой 1 (рис. 2).

Смесь нагреть на песчаной бане 3 до температуры 180-185°C и поддерживать эту температуру в течение 2-х часов. Фталевый ангидрид возгоняется и кристаллизуется на стенках воронки. Его необходимо периодически счищать стеклянной палочкой и возвращать в реакционную смесь. Следует избегать повышения температуры во избежание улетучивания фталевого ангидрида, а также сильного перегрева смеси, которое может

привести к деструкции полимера. Через 2 часа температуру повысить до 200-220 °С и продолжать процесс в течение 1-1,5 часов. Образующийся полимер в расплавленном состоянии представляет собой слегка желтоватую массу смолообразной консистенции, которая на воздухе быстро застывает в стекловидное тело.



Рис. 2. Установка для поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина

Из расплава можно легко вытянуть нити. Полученный полимер хорошо растворяется в 0,5н щелочи, плохо растворяется в разбавленной щелочи (0,2н), практически не растворяется в ацетоне. После завершения синтеза для определения кислотного числа в конические колбы отобрать три пробы полимера, примерно по 0,5 г, взвесить на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г.

Определение кислотного числа

1. Приготовить раствор NaOH.

Для приготовления 0,5н раствора навеску 8 г NaOH, взвешенную с точностью $\pm 0,0002$ г, растворить в 1 л дистиллированной воды. Определить концентрацию этого раствора титрованием 0,1н HCl (стандартным, приготовленным из фиксанала).

2. Три навески полимера залить 30-ю мл приготовленного раствора NaOH уже известной концентрации, плотно закрыть пробками и оставить на одни или несколько суток для растворения. Одновременно поставить контрольный опыт без навески полимера.

3. Оттитровать полученные растворы раствором HCl известной концентрации.

Рассчитать КЧ по формуле:

$$KЧ_{\text{эксп.}} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 1000}{g}, \quad T = \frac{C_k \cdot \mathcal{E}_{\text{щ.}}}{1000},$$

где a - количество раствора HCl, израсходованного в контрольном опыте, мл;

b - количество раствора HCl, израсходованного в опыте с навеской, мл;

T - титр HCl по NaOH, г/мл;

g - навеска полимера, г;

C_k - концентрация кислоты, н;

$\mathcal{E}_{\text{щ.}}$ - эквивалент щелочи.

Экспериментальное КЧ сравнить с теоретическим КЧ, которое рассчитать

по формуле:
$$KЧ_{\text{теор.}} = \frac{2 \cdot 40 \cdot 1000}{M(\text{ф.а.}) + M(\text{глиц.})},$$

где 40 - молекулярная масса щелочи;

$M(\text{ф.а.})$ - молекулярная масса фталевого ангидрида;

$M(\text{глиц.})$ - молекулярная масса глицерина.

Полученные результаты представить в виде таблицы:

$m_{\text{навески}}, \text{Г}$	$V_{\text{титранта}}, \text{МЛ}$	$V_{\text{в контр.}}, \text{МЛ}$	Титр	КЧ

2.2.2. Поликонденсация лимонной кислоты и этиленгликоля

Цель работы: получение сложного полиэфира поликонденсацией лимонной кислоты и этиленгликоля, определение кислотного числа синтезированного продукта.

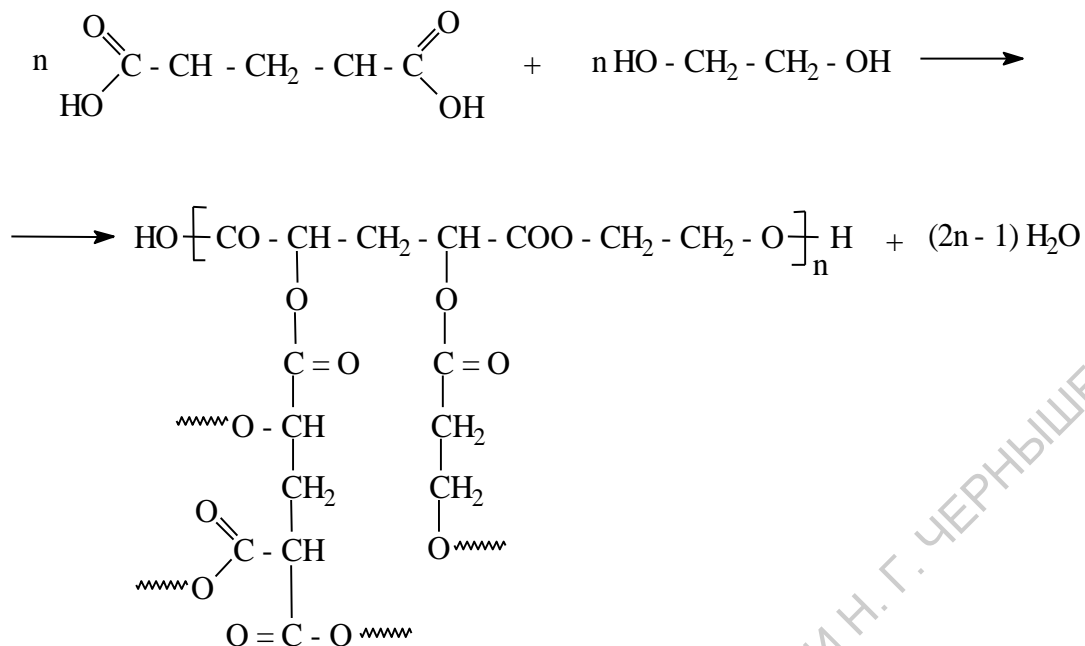
Реактивы:

- лимонная кислота ($M=192$) 19 г,
- этиленгликоль ($M=62, \rho=1,114 \text{ г/см}^3$) 8 г,
- HCl (0,1н, стандартный),
- NaOH (0,5н),
- КОН (0,5н),
- этиловый спирт ($M=46$),
- ацетон ($M=58$),
- раствор фенолфталеина.

Оборудование, химическая посуда:

- трехгорлая колба с мешалкой,
- обратный холодильник,
- ловушка Дина и Старка,
- термометр,
- колбы конические на 50 мл (4 шт).

Поликонденсация лимонной кислоты и этиленгликоля – один из примеров синтеза полиэфиров разветвленного строения.



Работу проводят в вытяжном шкафу!

Синтез

19 г лимонной кислоты, взвешенной на аналитических весах, поместить в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и ловушкой Дина и Старка.

Поместить колбу в глицериновую баню и нагревать в течение трех часов при температуре 150-155°C. Через 1 час после установления заданной температуры отобрать две пробы по 0,5 г, взвешенные на аналитических весах с точностью ± 0,0002 г, в заранее приготовленные и взвешенные колбы. Вторую серию проб отобрать по окончании синтеза.

Определение кислотного числа

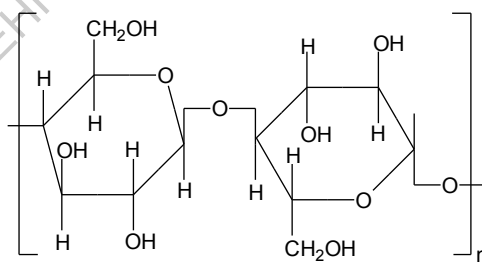
Рассчитать кислотные числа синтезированного полиэфира. Методику определения кислотных чисел см. в 2.2.1.

3. Полимераналогичные превращения

3.1. Теоретическая часть

Полимераналогичные превращения (ПП) - это химические реакции макромолекул с низкомолекулярным соединением, в процессе которых изменяется природа связанных с основной цепью функциональных групп, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи. В результате ПП фрагменты низкомолекулярного реагента (атомы или группы атомов) входят в состав получаемого полимера. К ПП относят главным образом различные реакции замещения, например, галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и т.д. ПП используют для синтеза полимеров, получение которых прямым путем невозможно.

Особое значение реакции ПП имеют для широко распространенного природного полимера - целлюлозы. Целлюлоза - это полимер, элементарным звеном которого является целлобиоза, состоящая из двух остатков глюкозы, соединенных β -1,4-глюкозидной связью:



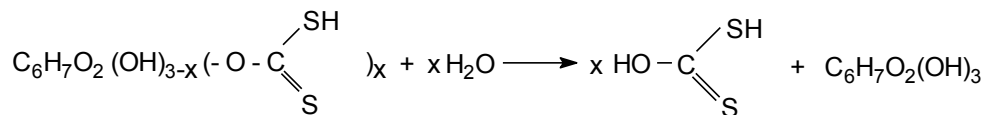
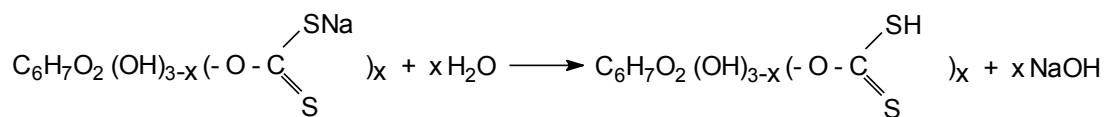
При обработке целлюлозы щелочью и сероуглеродом получается вязкий раствор ксантогената целлюлозы (сложный кислый эфир $RO-C(=S)SH$)

дитиоугольной кислоты $HO-C(=S)SH$).

Ксантогеновый эфир целлюлозы в растворе гидроксида натрия продавливается через фильеры, образуя тонкую струю, которую переводят в твердую нить, подвергая эфир гидролизу. При этом $NaOH$ и CS_2 отщепляются,

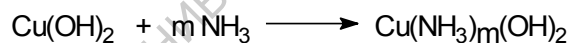
восстановленная целлюлоза теряет растворимость и затвердевает в виде нитей.

Реакция гидролиза происходит по следующим схемам:

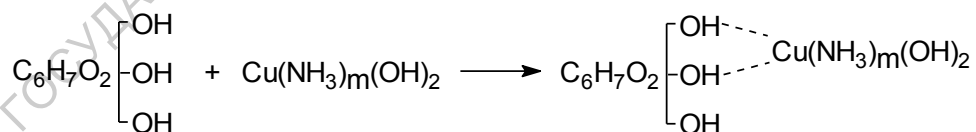


где x - степень замещения, выражающая число ксантогенатных групп на один глюкозный остаток.

Реакцию омыления эфира целлюлозы проводят в кислой среде. Примером такой реакции служит получение медноаммиачного волокна, при котором целлюлозу переводят в растворенное состояние через взаимодействие её с гидроокисью меди в присутствии концентрированного водного раствора аммиака:

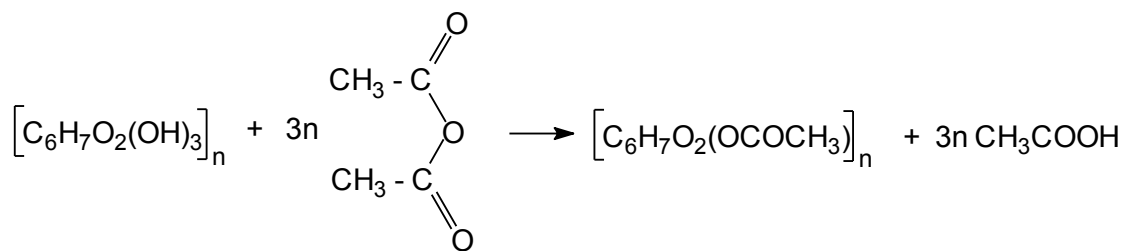


Образующееся соединение реагирует с гидроксильными группами целлюлозы с образованием комплексного соединения, растворимого в аммиачном растворе:



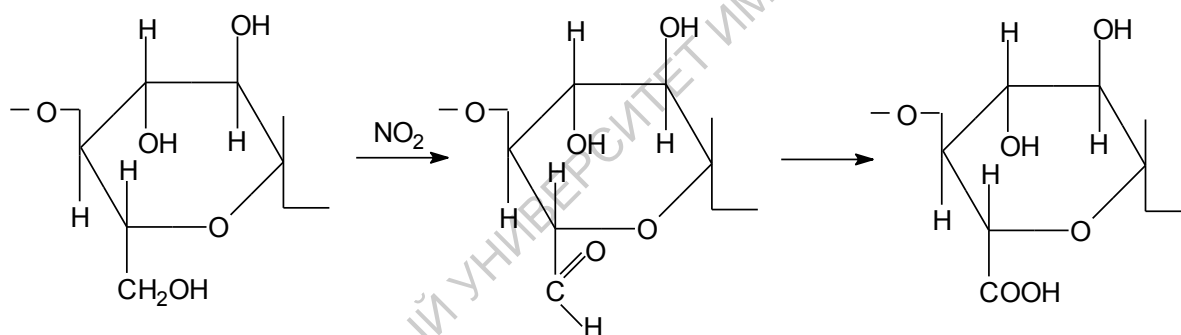
Если тонкую струю такого раствора пропустить через воду, то комплекс распадается, струя затвердевает, т. к. комплекс переходит снова в исходную целлюлозу, нерастворимую в воде.

Широко используются в промышленности сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты - так называемые ацетаты целлюлозы. Получаются они взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом:



Ацетаты целлюлозы растворимы во многих органических растворителях и широко используются для производства волокна, пленок и др. изделий.

К полимераналогичным реакциям целлюлозы можно отнести и реакцию избирательного окисления (без разрыва цепи главных валентностей). Если обработать целлюлозу диоксидом азота NO_2 , то происходит окисление гидроксила у шестого атома углерода мономерного глюкозного звена:

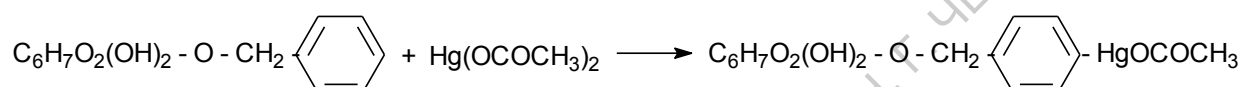
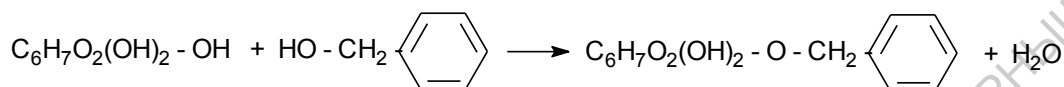


В настоящее время для модификации целлюлозы используют достижения современной органической химии: реакции нуклеофильного и электрофильного замещения, ионного и радикального присоединения, синтез блок- и привитых сополимеров целлюлозы, участие её в полимеризации циклов, ступенчатой и цепной полимеризации различных мономеров. Такими методами получают производные целлюлозы с комплексом новых физико-механических свойств.

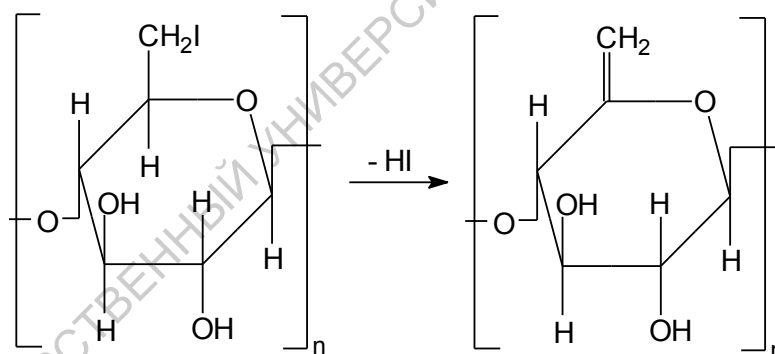
Реакции нуклеофильного замещения - это замещение OH -группы элементарного звена целлюлозы на отрицательно заряженные группы, обладающие сродством к протону углерода. Однако эта реакция проходит с OH -группой, замещенной на определенный радикал, так что в реакцию вступает эфирная группа. Известны лишь несколько таких эфирных группировок. В частности, так называемая толуол-сульфогруппа:



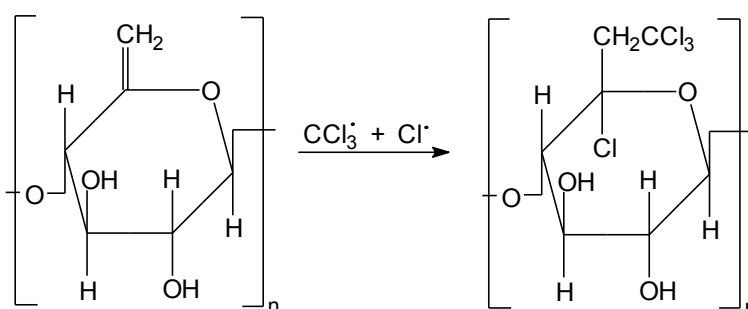
В реакциях электрофильного замещения целлюлоза после введения ароматического кольца с пониженной электронной плотностью становится электрофильным веществом, способным притягивать к себе электроны. Таким образом можно ввести в молекулу целлюлозы атомы ртути и сделать целлюлозный материал антисептическим:



Реакции радикального и ионного присоединения осуществляют с производными целлюлозы, в которые предварительно включена двойная связь. Например, за счет дегидрогалогенирования галогидсодержащей целлюлозы:

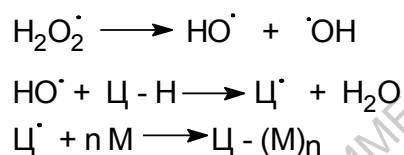


Реакция протекает в спиртовом растворе KOH. Возникшая двойная связь дает возможность синтезировать новые классы производных целлюлозы путем присоединения радикалов:



Реакция осуществляется в среде аргона при облучении реакционной смеси ультрафиолетовыми лучами.

Используя комплекс реакций, к целлюлозе прививают различные полимерные макромолекулы. Одним из наиболее перспективных методов получения привитых полимеров является радикальная полимеризация. Макромолекулу целлюлозы переводят в радикал, и затем по месту нахождения неспаренного электрона у одного из атомов углерода целлюлозы идет присоединение мономера (M):



Таким образом, полимераналогичные превращения полимеров - перспективный путь создания новых материалов.

Получение ацетатов целлюлозы

Ацетаты целлюлозы можно получить действием на целлюлозу различных этерифицирующих реагентов уксусной кислоты: ангидрида и хлорангидрида, кетена. Однако наибольшее распространение получила реакция с уксусным ангидридом (см. выше).

Исходным сырьем для получения ацетата целлюлозы (АЦ) служит хлопковый линт или древесная целлюлоза. Для равномерного протекания процесса ацетилирования целлюлозу перед ацетилированием обрабатывают ледяной уксусной кислотой в течение 3-4 часов. Конечным продуктом ацетилирования целлюлозы является триацетат целлюлозы (ТАЦ), называемый первичным ацетатом. При частичном омылении триацетата целлюлозы получается вторичный ацетат, содержащий 2,4-2,7 ацетильных групп на глюкозидную группу.

В качестве катализаторов применяют серную или хлорную кислоты, хлористый цинк и пиридин. На практике чаще всего применяют серную кислоту (3-12% от веса целлюлозы), однако при этом протекают побочные

реакции: деструкция целлюлозы и образование сульфэфиров целлюлозы. Последние неустойчивы и легко разлагаются с выделением свободной серной кислоты, которая активизирует деструкцию АЦ. Поэтому АЦ, полученный в присутствии серной кислоты, подвергают стабилизации (обработке разбавленной серной кислотой или водой при повышенной температуре), в результате чего происходит омыление сульфэфиров.

С хлорной кислотой, используемой в качестве катализатора, увеличивается скорость процесса ацелирования, получаемый АЦ более устойчив к деструкции. Недостатком процесса является гелеобразование растворов и их непригодность для переработки.

Хлорид цинка - малоактивный катализатор. Ацелирование с ним проводят при температуре 50 - 70°C, однако отмечается очень низкая скорость реакции.

Наиболее мягкое ацелирование происходит с пиридином. В этом случае полностью исключается реакция деструкции целлюлозы и можно получить ацетаты целлюлозы, не отличающиеся по степени полимеризации от исходной целлюлозы. Скорость ацелирования в этих условиях очень мала.

Ацелирование проводят в среде растворителя, в котором растворяется образующийся АЦ (гомогенное ацелирование) или в среде разбавителя, в котором образующийся АЦ не растворяется (гетерогенное ацелирование). Во втором случае ацелирующая смесь состоит из уксусного ангидрида 60%, разбавителя 40%, катализатора 1%.

Полученные АЦ отмывают от уксусного ангидрида разбавителем, затем разбавитель отгоняют с водяным паром, а АЦ промывают водой, отжимают на центрифуге и сушат.

Для получения вторичного ацетата целлюлозы ацелирование проводят в гомогенной среде при температуре 30-35°C. В качестве катализатора используют серную или соляную кислоты. Для частичного омыления триацетата целлюлозы к полученному раствору добавляют такое количество воды, чтобы получился раствор ацетата в 90-95% уксусной кислоте, который

выдерживают при 30-45°C в течение 12-24 часов. Затем вторичный ацетат высаживают из раствора водой или разбавленной уксусной кислотой, промывают и сушат.

Основными свойствами АЦ, которые обеспечили их широкое применение в промышленности, являются: высокая светостойкость, хорошие физико-механические свойства, негорючесть. Первичный ацетат растворим в ледяной уксусной кислоте, метилхлориде, хлороформе, анилине, пиридине. Этот полимер применяют в производстве волокон, кино- и фотопленок и лент для магнитных носителей.

Вторичный ацетат растворим в ацетоне, уксусных эфирах, низких алифатических спиртах, в диоксане и циклогексане. Вторичный АЦ используется в производстве ацетатного волокна, пленок и пластических масс.

3.2. Практическая часть

3.2.1. Ацетилирование целлюлозы

Цель работы: провести ПП целлюлозы в ацетат целлюлозы. Изучить кинетику процесса ацетилирования, определить ацетильные числа и средневязкостную молекулярную массу полученного полимера.

Активация

Реактивы:

- хлопковая (или древесная) целлюлоза,
- уксусная кислота (ледяная),
- уксусный ангидрид,
- серная кислота (конц.).

Оборудование, химическая посуда:

- колба на 250 мл,
- цилиндр на 100 мл,
- водяная баня.

Работу проводят под тягой в перчатках и защитных очках!!!

Навеску хлопковой целлюлозы (5 г), разрыхленную и взвешенную на технических весах, поместить в колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой и залить 100 мл ледяной уксусной кислотой. Вся навеска должна быть смочена уксусной кислотой. При необходимости её можно примять стеклянной палочкой. Колбу поместить в водяную баню при температуре 70°C на 40 мин. Пробку закрепить проволокой к колбе, чтобы она не выскакивала при нагревании.

Ацетилирование

Оборудование, химическая посуда:

- колба на 500 мл,
- цилиндр на 100 мл,
- пипетки Валя ($V = 1$ мл),
- универсальная индикаторная бумага,
- водяная баня,
- кристаллизатор.

По окончании активации слить в склянку для слива уксусную кислоту из колбы, отжимая целлюлозу стеклянной палочкой. Отдельно в колбе на 500 мл приготовить ацетилирующую смесь. Для этого к 100 мл ледяной уксусной кислоты прилить 40 мл уксусного ангидрида и 0,1 мл серной кислоты. Ацетилирующая смесь не должна содержать воду.

Залить приготовленной ацетилирующей смесью целлюлозу, поместить колбу в водяную баню с температурой 60°C до полного растворения целлюлозы.

Во время ацетилирования необходимо проследить за степенью завершенности процесса. Для этого отбирают две пробы (по ~50 мл) через 20 мин и после полного растворения целлюлозы.

Каждую пробу высадить в 750 мл 9,5% раствора уксусной кислоты (10 мл ледяной уксусной кислоты + 100 мл воды).

После высаживания полученный продукт - ацетат целлюлозы - отделить от жидкости через капроновую ткань, тщательно отмыть от кислоты большим количеством воды (не менее 10 раз до pH=7).

Готовый продукт поместить на чистый лист бумаги и оставить до следующего занятия.

Определить содержание связанной уксусной кислоты и средневязкостную молекулярную массу полученного АЦ.

Приготовление растворов для определения ацетильных чисел

Для приготовления 0,5н NaOH требуется растворить 80 г NaOH в 4000 мл воды. Для контроля точной концентрации полученного раствора щелочи оттитровать 5 мл этого раствора стандартным раствором HCl, приготовленным из фиксанала (0,1н HCl) с 2-3 каплями раствора фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

По формуле

$$C_1V_1=C_2V_2,$$

где C_1 - концентрация стандартного раствора HCl,

V_1 - объем стандартного раствора HCl,

C_2 - концентрация щелочи,

V_2 - объем щелочи,

определить концентрацию раствора NaOH. Раствором NaOH уточненной нормальности оттитровать 0,5 н раствор HCl.

По формуле

$$C_1V_1=C_2V_2,$$

где C_1 - концентрация 0,5 н NaOH,

V_1 - объем 0,5 н NaOH,

C_2 - концентрация 0,5 н HCl,

V_2 - объем 0,5 н HCl,

определить концентрацию HCl. Поправочный коэффициент рассчитать по формуле:

$$K = C_{\text{HCl}} / 0,5.$$

Все операции проводить с раствором фенолфталеина (2-3 капли).

3.2.2. Определение содержания связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы

Определение содержания связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы основано на омылении АЦ щелочью и титровании избытка щелочи, не вступившей в реакцию.

Реактивы:

- NaOH (0,5 н),
- HCl (0,5 н),
- HCl (0,1 н),
- NaOH (0,1 н),
- спирт-ректификат.

Оборудование, химическая посуда:

- колбы на 150 мл с клапанами Бунзена,
- бюретки для титрования.

По количеству щелочи, затраченной на омыление, вычислить содержание связанной уксусной кислоты в пробах.

Высушить АЦ в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 1 часа. АЦ измельчить в фарфоровой ступке и просеять через сито. Две навески каждой пробы (0,45-0,55 г с точностью $\pm 0,0002$ г) поместить в колбы с клапанами Бунзена. В колбы налить по 5 мл C_2H_5OH , перемешать в течение 5 минут, после чего прилить из бюретки 20 мл 0,5 н раствора NaOH, закрыть пробкой с клапаном Бунзена.

Параллельно в двух колбах поставить холостой опыт, т.е. 5 мл C_2H_5OH , смешать с 20 мл 0,5 н NaOH. Поставить все колбы в водяную баню и выдержать при 60°C в течение 2 часов.

После завершения реакции омыления в каждую колбу добавить по 3-4 капли раствора фенолфталеина и титровать 0,5 н раствором HCl до исчезновения малиновой окраски.

Содержание связанной кислоты вычислить по формуле:

$$A = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 0,03 \cdot 100\%}{m},$$

где V_2 - объем 0,1н раствора HCl пошедшего на титрование холостой пробы, мл,

V_1 - объем 0,5н HCl, пошедшей на титрование рабочей пробы, мл,

K - поправка на нормальность кислоты,

0,03 - количество CH_3COOH (г), соответствующее 0,5н раствора KOH,

m - навеска ацетата целлюлозы, г.

Полученные данные представить в виде таблицы.

№ пробы	m , г	V_1 , мл	V_2 , мл	Ацетильное число, %
Холостая проба				
Проба №1				
Проба №2				

3.2.3. Определение средневязкостной молекулярной массы

Реактивы:

- метиленхлорид (или ацетон).

Оборудование, химическая посуда:

- вискозиметр Уббелодде,

- бюксы (2 шт.),
- пипетки,
- термостат,
- колба на 50 мл,
- фильтр Шотта.

Перед определением средневязкостной молекулярной массы выбрать растворитель. Для этого проверить растворимость образца в метилхлориде и ацетоне.

Высушенный продукт растереть в ступке и приготовить раствор концентрации $0,5 \text{ г/дл}$ в выбранном растворителе. В колбу на 50 мл влить растворитель на $1/2$ объема и поместить навеску, взвешенную на аналитических весах (с точностью $\pm 0,0002 \text{ г}$), взбалтывая содержимое колбы до полного растворения полимера. Затем долить вторую порцию растворителя. Раствор отфильтровать через фильтр Шотта №2. После приготовления раствора отобрать пробу на сухой остаток для контроля концентрации приготовленного раствора.

Прокалить 2 бюкса до постоянного веса. Для этого бюксы поместить в сушильный шкаф ($T=100-105^\circ\text{C}$) на 1 час с открытыми крышками, затем в течение 30 минут выдержать в эксикаторе с закрытыми крышками.

Взвесить и повторить операцию, пока разница в весе не превысит $\pm 0,0002 \text{ г}$. Приготовленный раствор концентрации $0,5 \text{ г/дл}$ налить пипеткой в оба бюкса по 10 мл и оставить под тягой до полного испарения растворителя. После этого провести те же действия, что и для пустых бюксов. Данные представить в виде таблиц:

1. Доведение пустых бюксов до постоянного веса.

Бюкс	1 взв.	2 взв.	3 взв.	4 взв.
№1				
№2				

2. Доведение бюксов с раствором до постоянного веса.

Бюкс	1 взв.	2 взв.	3 взв.	4 взв.
№1				
№2				

3. Сводная таблица.

Бюкс	Вес пустого бюкса, г	Вес бюкса с пленкой, г	Вес пленки, г	Концентрация, г/дл
№1				
№2				

Далее приступить к определению вязкости раствора на вискозиметре Уббелюде. Измерения проводить при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Вначале измерить время истечения растворителя.

Слить растворитель из вискозиметра и приступить к измерению вязкости раствора. В вискозиметр залить 10 мл раствора и измерить 3-4 раза время истечения раствора. Добавить в вискозиметр 2 раза по 5 мл растворителя, измерить время истечения раствора, предварительно хорошо перемешав его продуванием воздуха. Потом в вискозиметр добавить ещё 10 мл растворителя и хорошо перемешать. Снова измерить время истечения раствора. Затем добавить еще 20 мл растворителя, перемешать и снова измерить время истечения раствора. Данные занести в таблицу.

№ п/п	V р-ля	C р-ра, г/дл	Время истечения р-ля t ₀ , с	Время истечения р-ра t, с	$\eta_{\text{отн}}=t/t_0$	$\eta_{\text{уд}}=\eta_{\text{отн}}-1$	$\eta_{\text{уд}} / C$, дл/г
1							
2							
3							
4							

По данным таблицы построить график функции $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$. Определить предельное число вязкости $[\eta]$ (отрезок прямой зависимости $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$, отсекаемый на оси ординат). Средневязкостную молекулярную массу вычислить из уравнения Куна-Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = KM_{\eta}^a, \quad \text{дл/г},$$

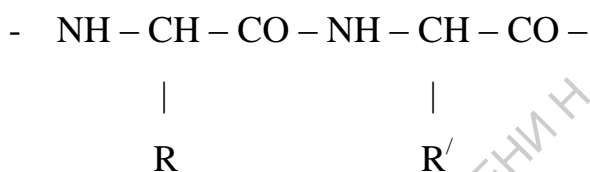
где для АЦ в метиленхлориде $K = 3,8 \cdot 10^{-4}$,
 $a = 0,74$,

для АЦ в ацетоне $K = 1,49 \cdot 10^{-4}$,
 $a = 0,82$.

4. Определение изоэлектрической точки белков

4.1. Теоретическая часть

Белки - высокомолекулярные вещества природного происхождения, образующиеся путем соединения амидной связью карбоксильной группы (-COOH) и аминогруппы (-NH₂) аминокислот HOOC-R-NH₂:



Белки выполняют ряд предназначений в организме. Они обеспечивают структурные и энергетические функции жизнедеятельности живых организмов. Биохимические процессы осуществляются при участии биокатализаторов – ферментов, в роли которых выступают также белки. В регуляции обмена веществ участвуют белки-гормоны. Важные защитные функции, обуславливающие иммунитет, выполняют белки-антитела. Белки мышечных тканей выполняют механохимические функции. Наряду со структурной ролью, белки проявляют и функциональные свойства в составе мембран и оболочек клеток. Белки являются необходимой составной частью продуктов питания. Белки подвергаются обработке в пищевой и легкой промышленности, при производстве кожевенных материалов, желатины, клеев и др. Важное значение имеет обработка белков в производстве медицинских препаратов: гормонов, токсинов, антисывороток, кровезаменителей и т.п.

До настоящего времени используют предложенную в 1908 году классификацию белков по их растворимости, кислотности или основности, наличию в белках небелковых компонентов. В соответствии с этими принципами белки делят на:

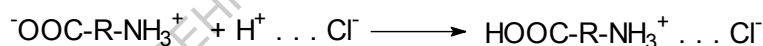
- простые (протеины): альбумины, глобулины, склеропротеины;

- сложные (протеиды): комплексы белков с нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеиды), с полисахаридами (гликопротеиды), с липидами (липопротеиды), с окрашенными веществами (хромопротеиды) и др.;
- производные белков: продукты частичного гидролиза белков.

Белки также классифицируют по степени асимметрии их молекул на глобулярные и фибриллярные. По функциональным свойствам белки подразделяют на ферменты, гормоны, антитела.

Большое разнообразие белков обусловлено различной последовательностью двадцати типов аминокислот в полипептидных цепях белков.

Белки являются амфолитами, поскольку содержат кислые и основные группы. Диссоциация этих групп определяет наличие заряда на молекулах белка. В кислой среде, например, в слабом растворе HCl, в результате избытка в растворе H⁺ ионов, диссоциация группы COOH подавлена, а группа NH₂ в этих условиях диссоциирована: NH₂ → NH₃⁺ ... Cl⁻. Вследствие этого участок молекулы белка получает положительный заряд:



В щелочной среде, например, в слабом растворе NaOH, в результате избытка OH⁻ ионов подавлена диссоциация группы NH₂, а карбоксильные группы переходят в диссоциированную форму: COO⁻ ... Na⁺, обеспечивающую участку молекулы белка отрицательный заряд. Значение pH, при котором количество отрицательных или положительных ионов скомпенсировано, называется **изоэлектрической точкой** белка. Поскольку в белках кислых групп больше, чем основных, то их изоэлектрическая точка лежит при pH 4,6 - 4,8.

Существует четыре уровня структурной организации белков.

Последовательность расположения аминокислотных остатков (**первичная структура**) является основным фактором, определяющим структуру белка, его функциональные свойства и взаимодействие с другими

соединениями. Последовательность аминокислотных остатков можно сравнить с порядком следования букв алфавита в каком-либо слове. Подобно тому, как из букв можно составить бесконечное число разных слов, так и из двадцати аминокислот можно построить бесконечное разнообразие различных последовательностей, а, следовательно, разных белков. Определенная специфичность в чередовании аминокислотных остатков обуславливает появление у полипептидных цепей разнообразных свойств (ферментативных, структурных, гормональных) и предопределяет возникновение пространственной структуры белковых молекул, необходимой для функционирования биологических систем.

Разнообразие последовательности чередования остатков аминокислот должно обуславливать существование бесконечного множества белков. На самом деле в процессе эволюции остались только те белки, в которых изменения первичной структуры не нарушали определенного типа структуры молекул. Поэтому число встречающихся белков не так уж велико. Исследование конформации полипептидных цепей методом дифракции рентгеновских лучей показало, что полипептидные цепи в молекулах белков свернуты. В 1951 г. Полинг Л. и Кори Р. установили, что полипептидные цепи свернуты в α -спираль, в которой на один виток спирали приходится $3\frac{2}{3}$ аминокислотных остатка, т.е. примерно 11 остатков на 3 витка спирали.

Спиральные участки полипептидной цепи называют **вторичной структурой** белка. Известны два типа вторичных структур: свернутая в спираль полипептидная цепь (α -спираль) и растянутые параллельно расположенные цепи (плоские складчатые слои или β -структура).

Под **третичной структурой** понимают фиксированное пространственное расположения полипептидной цепи. В стабилизации третичной структуры решающее значение имеет кооперативное действие ряда связей (условно названных вторичными), таких как, водородные, вандерваальсовы, гидрофобные взаимодействия и др.

Термин **четвертичная структура** относится к ассоциатам, в состав которых входит несколько полипептидных цепей.

В определенных условиях белки подвергаются денатурации: нарушению конформации полипептидных цепей, вторичной, третичной и четвертичной структуры без разрыва пептидных связей. Денатурацию белков обычно вызывают нагревание растворов выше 60°C , подкисление или подщелачивание растворов, облучение УФ-светом и др. Степень денатурации может быть различной - от незначительных структурных изменений (нарушение четвертичной и третичной структуры) до разрушения вторичной структуры.

В случае фибриллярных белков, к которым относится желатина, денатурационные изменения сопровождаются разрушением спиральной структуры, в результате чего полипептидная цепь принимает конформацию статистического клубка. В изоэлектрической точке из-за отсутствия заряда и действия вандерваальсовых сил притяжения происходит агрегация макромолекул в более крупные структурные образования. Это приводит к увеличению мутности раствора. Таким образом, в изоэлектрической точке раствор белка имеет максимальную мутность, что можно использовать для определения изоэлектрической точки. Метод спектра мутности позволяет проследить за изменением размеров структурных образований при различных значениях рН растворов и определить изоэлектрическую точку белка. Максимальное значение оптической плотности растворов амфотерных высокомолекулярных электролитов - белков - отвечает изоэлектрической точке. Денатурация белка приводит к уменьшению размеров структурных образований.

4.2. Практическая часть

4.2.1. Определение величин pH растворов денатурированной желатины

Цель работы: определение изоэлектрической точки желатины и размеров структурных образований при денатурации белка в кислой и щелочной средах.

Реактивы:

- HCl (0,1н),
- $NaOH$ (0,1н).

Оборудование, химическая посуда:

- pH -метр,
- коническая колба на 250 мл,
- пронумерованные стаканчики, 8 шт.

Приготовить 1 % раствор желатины в количестве 230 мл. Для этого навеску желатины залить дистиллированной водой и оставить набухать на 40 минут. Затем на водяной бане при температуре $50-55^{\circ}C$ растворить желатину в воде. Горячий раствор отфильтровать через ватный тампон. После охлаждения до комнатной температуры в восемь пронумерованных стаканчиков отобрать пипеткой по 25 мл отфильтрованного раствора. Затем из микропипетки в стаканчики добавить 0,1н раствор HCl и 0,1н раствор $NaOH$ в количестве, приведенном в таблице. Сразу после приготовления растворов измерить их pH на pH -метре. Полученные данные занести в верхнюю графу таблицы. Через 15 минут, через 1 и 2 часа после контроля значения pH измерить оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре.

	№ стакана							
	1	2	3	4	5	6	7	8
pH								
HCl 0,1н, мл	2,0	1,3	0,9	0,65	0,25	-	-	-
NaOH 0,1н, мл	-	-	-	-	-	-	0,24	0,38

Прежде чем приступить к измерению pH исследуемых растворов, необходимо произвести корректировку прибора. Изменение настройки pH-метра может быть обнаружено либо проверкой прибора по нескольким стандартным буферным растворам, либо проверкой по свежеприготовленному буферному раствору.

Буферные растворы готовят из реактивов квалификации «для pH-метрии». Реактивы «для pH-метрии» выпускаются в виде стандарт-титров, рассчитанных на приготовление 1000 мл буферного раствора. Для приготовления буферных растворов применяется дистиллированная вода, предварительно прокипяченная в течение 30-40 минут для удаления растворенной углекислоты.

Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам 4 pH; 6,88 pH; 9,22 pH. Ошибки измерения не должны превышать 0,05 pH. После этого можно приступать к измерению pH растворов желатины.

4.2.2. Определение изоэлектрической точки желатины и размеров ее структурных агрегатов по спектру мутности

Реактивы:

- растворы желатины с разным значением pH.

Оборудование:

- КФК.

Измерить оптическую плотность растворов в диапазоне длин волн 400-600 нм с интервалом 50 нм. За величину оптической плотности брать среднее значение трех измерений. Мутность растворов (τ) рассчитать по формуле

$$\tau = \frac{2,3 \cdot D}{l},$$

где l - длина кюветы, см;

D - оптическая плотность.

Данные представить в виде таблицы.

	№ стакана							
	1	2	3	4	5	6	7	8
pH								
τ для $\lambda=$								
τ для $\lambda=$								
τ для $\lambda=$								

Построить графики зависимости τ от pH (для $\lambda=500$ нм) исследуемых растворов. Максимум по оси абсцисс соответствует изоэлектрической точке. Определить изоэлектрическую точку для различных образцов желатины.

Построить график зависимости размеров частиц от pH растворов. Методику работы см. в [2]. Для белков $m = 1,16$.

5. Структурные и фазовые переходы в полимерах

Для низкомолекулярных соединений характерны три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное, которые отличаются друг от друга плотностью упаковки, характером теплового движения атомов и молекул, а также откликом на механическое воздействие.

Полимеры существуют только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком, поскольку температура кипения полимера намного выше температуры разложения.

Низкомолекулярные соединения существуют в трех фазовых состояниях: кристаллическом, жидком и газообразном.

Полимеры существуют в двух фазовых состояниях: аморфном и аморфно-кристаллическом (максимальное содержание кристаллической фазы не превышает 90%).

Физическое состояние полимера и температуру переходов из одного состояния в другое можно определить по изменению любого показателя, чувствительного к изменению структуры полимера. Наиболее распространенным методом является метод термомеханического анализа, заключающийся в изменении деформации полимера (E) под действием постоянного напряжения в зависимости от температуры (T).

В зависимости от соотношения внешних сил и теплового движения макромолекулы могут принимать различные конформации. При реализации различных конформаций макромолекул меняется среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи. Согласно формуле Больцмана: $S = k \ln \Omega$, конформация полностью вытянутой цепи маловероятна. Наиболее вероятны конформации статистического клубка.

Рассмотрим аморфные полимеры. При сравнительно низкой температуре они, как правило, находятся в твердом агрегатном состоянии. Такое состояние

называется **стеклообразным**, а температура, соответствующая переходу в стеклообразное состояние, называется **температурой стеклования (T_g)**.

Для стеклообразного состояния характерна упругая обратимая деформация. По мере повышения температуры, прежде чем в движение приходит вся макромолекула, приобретают локальную подвижность отдельные ее сегменты. В этом состоянии в полимере можно выделить два вида молекулярных движений:

- 1) внутреннее (или микроброуновское), обусловленное локальной подвижностью сегментов;
- 2) внешнее (или макроброуновское), обусловленное подвижностью макромолекулы как целого.

Температурный диапазон перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое для полимеров достаточно велик. Возможен такой промежуточный интервал температур, в котором реализуется только сегментальная подвижность. В этом случае отдельные участки полимерных цепей обладают значительной подвижностью и могут относительно свободно перемещаться в пространстве, а другие участки цепей остаются кинетически неподвижными (локальные участки неподвижности). Такие участки можно считать точками зацепления или физическими сшивками. Определенная спутанность (существование узлов) является неизбежным следствием беспорядочно свернутых конформаций очень длинных цепей. В результате этого реализуется **высокоэластическое** или **каучукоподобное** состояние. Под действием внешних сил полимеры в этом состоянии обладают свойством **высокоэластической** деформации.

Для высокоэластического состояния характерна большая величина обратимой деформации, которая остается практически постоянной вплоть до температуры перехода полимера в вязкотекучее состояние. Высокоэластическое состояние характерно только для полимеров.

Дальнейшее повышение температуры приводит к реализации обоих механизмов броуновского движения; макромолекулы начинают перемещаться

друг относительно друга и полимерный материал приобретает свойство *текучести*. Это состояние можно сравнить с жидким агрегатным состоянием низкомолекулярных соединений с той лишь разницей, что жидкое состояние полимерных материалов характеризуется высокой вязкостью и называется **вязкотекучим**. Температура перехода в вязкотекучее состояние называется **температурой текучести (T_T)**.

На рис. 3 приведена термомеханическая кривая, характерная для аморфных линейных полимеров.

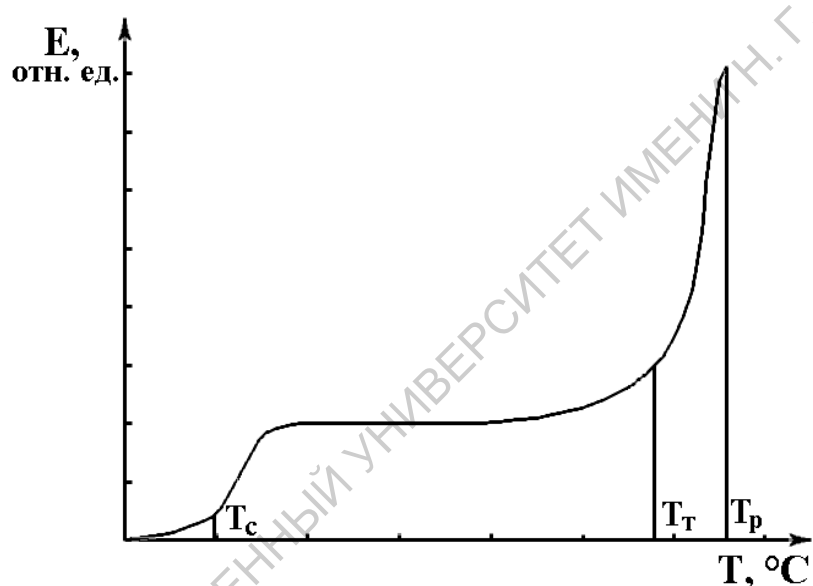


Рис. 3. Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров

Термомеханическую кривую условно можно разбить на несколько участков.

При $T < T_c$ полимер находится в стеклообразном состоянии. В области $T_c < T < T_t$ полимер находится в высокоэластическом состоянии. При $T > T_t$ полимер переходит в вязкотекучее состояние, в котором находится вплоть до **температуры термического разложения (T_p)** полимера.

Рис. 4 иллюстрирует изменение вида термомеханической кривой в зависимости от молекулярной массы полимера: с увеличением молекулярной массы температурная область существования высокоэластического состояния полимера увеличивается. Для низкомолекулярных соединений область

высокоэластического состояния отсутствует. С увеличением длины макромолекулы возрастает число зацеплений, между которыми располагаются протяженные участки цепей в статистически свернутой конформации. Поэтому, чем больше молекулярная масса полимера, тем больше энергии надо затратить для его перевода из стеклообразного состояния в вязкотекучее, а следовательно, тем больше температурный диапазон существования высокоэластического состояния.

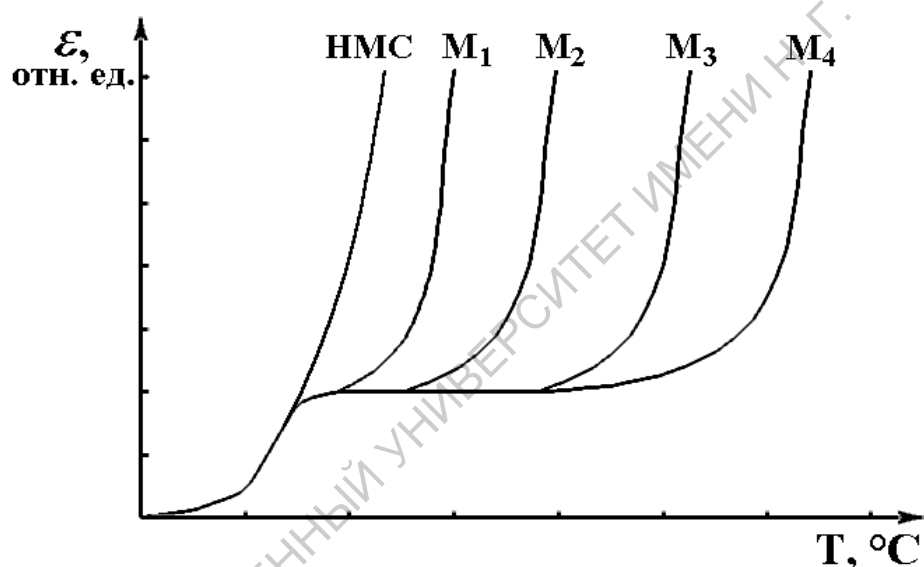


Рис. 4. Термомеханические кривые аморфных линейных полимеров с молекулярной массой M_1, M_2, M_3, M_4 ; $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$, НМС – низкомолекулярное соединение

Термодеформационное поведение химически сшитых (сетчатых) полимеров значительно отличается от такового для аморфных линейных полимеров. При большой длине макромолекул достаточно иметь незначительное число таких химических «сшивок». Поскольку поперечные связи не мешают локальному свободному движению сегментов макромолекул относительно сегментов соседних макромолекул, то при достижении температуры стеклования полимер переходит в высокоэластическое состояние. Причем, чем меньше число сшивок, тем больше температурная область существования высокоэластичности. Однако наличие поперечных связей препятствует реализации макроброуновского движения (перемещению одной

макромолекулы относительно другой), что является необходимым условием течения. Поэтому для химически сшитых полимеров вязкотекучее состояние отсутствует. Область высокоэластичности для таких полимеров наблюдается вплоть до температуры начала термического разложения (деструкции полимера). На рис. 5 представлена термомеханическая кривая, характерная для сшитых полимеров.

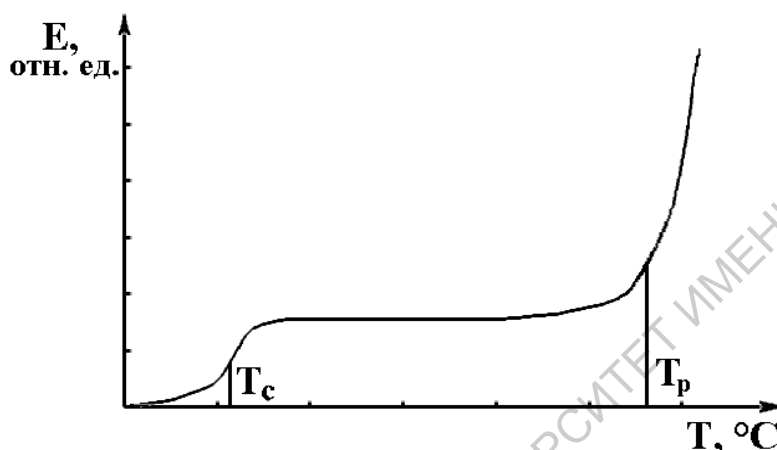


Рис. 5. Термомеханическая кривая сшитых полимеров

Аморфно-кристаллические (кристаллизующиеся) полимеры при невысоких напряжениях ведут себя как твердое тело, их деформация мала и снижается по мере увеличения степени кристалличности.

Какие же факторы способствуют процессу кристаллизации полимеров?

Основное условие кристаллизации – регулярность строения полимерной цепи. Любое нарушение регулярности (стереорегулярности) отдельных цепей приводит к нарушению их плотной упаковки в виде последовательности одинаковых элементарных ячеек. Атактические полимеры, как правило, не кристаллизуются, а степень кристалличности изотактических полимеров может достигать 60%.

Одним из видов нарушения регулярности цепи является ее разветвленность. Каждая точка разветвления в макромолекуле представляет собой нерегулярность и поэтому такая макромолекула в кристаллическую решетку без нарушения структуры не укладывается. Химические сшивки

оказывают на процессы кристаллизации то же действие, что и разветвленность цепей, поскольку каждый узел фактически является множественным разветвлением. На рис. 6 представлены термомеханические кривые аморфно-кристаллических полимеров.

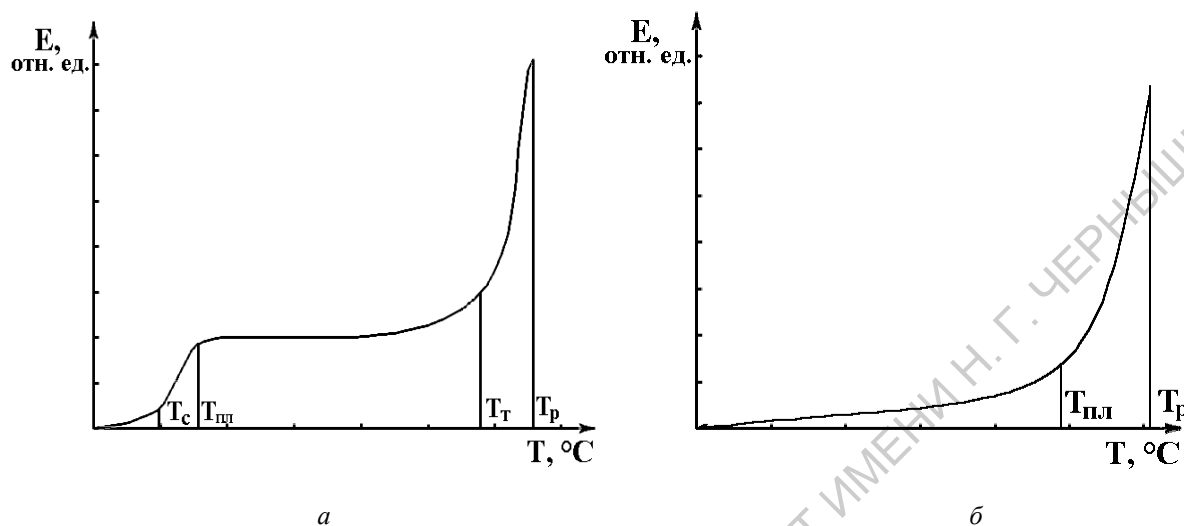


Рис. 6. Термомеханические кривые аморфно-кристаллических полимеров

При температуре выше **температуры плавления** ($T_{пл}$) кристаллитов полимер переходит в высокоэластическое состояние, если $T_r > T_{пл} > T_c$ (a), или в вязкотекучее, если $T_r < T_{пл}$ (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия, 1977.
2. *Кленин В.И.* Практикум по коллоидной химии. – М.: Соль, 1996. – 56 с.
3. *Федусенко И.В.* Классификация и номенклатура полимеров. – Саратов: Изд-во Кубик, 2012. – 48 с.
4. *Тейтельбаум Б.Я.* Термодинамический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 234 с.
5. *Кленин В.А.И., Федусенко И.В.* Высокомолекулярные соединения. СПб: Изд-во «Лань», 2012 – 512 с.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Содержание

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЪЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	3
1. ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.....	4
1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	4
1.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	12
1.2.1. Синтез полистирола.....	12
1.2.2. Термомеханический анализ полистирола.....	14
2. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.....	15
2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	15
2.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	21
2.2.1. Поликонденсация фталевого ангидрида и глицерина.....	21
2.2.2. Поликонденсация лимонной кислоты и этиленгликоля.....	25
3. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.....	27
3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	27
3.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	33
3.2.1. Ацетилирование целлюлозы.....	33
3.2.2. Определение содержания связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы.....	36
3.2.3. Определение средневязкостной молекулярной массы.....	37
4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКОВ.....	41
4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	41
4.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	45
4.2.1. Определение величины рН растворов денатурированной желатины.....	45
4.2.2. Определение изоэлектрической точки желатины и размеров ее структурных агрегатов по спектру мутности.....	46
5. СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕРАХ.....	48
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	54