

Солнышкова В.К., Карузина И.А.

018-204-
019

43-2
ПСС-2
АБ-12

16-

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Учебное пособие для студентов химических и
химико-технологических специальностей

Павлодар



54
X 46
83

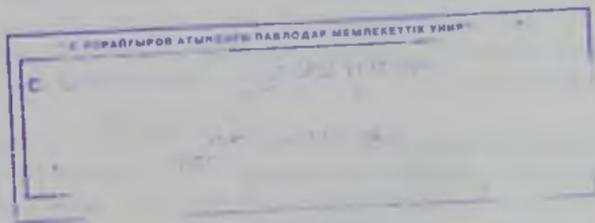
Министерство образования и науки Республики Казахстан
Павлодарский государственный университет
им. С. Торайгырова

Факультет химических технологий и естествознания

Кафедра химии и химических технологий

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Учебное пособие для студентов химических и химико-
технологических специальностей



Павлодар
Кереку
2011

УДК 547 (07)

ББК 24.23 я7

X 46

Рекомендовано к изданию Ученым Советом Павлодарского государственного университета им. С. Торайгырова

Рецензенты:

М. А. Сулейменов – доктор химических наук, профессор Павлодарского государственного университета им. С. Торайгырова

Л. Н. Сирормаха – кандидат химических наук, профессор Павлодарского государственного педагогического института

Ж. А. Нургалиев – кандидат химических наук, доцент Инновационного евразийского университета

Составители В. К. Солнышкова, И. А. Карузина

X 46 Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей / сост. В. К. Солнышкова, И. А. Карузина. – Павлодар : Кереку, 2011. – 71 с.

ISBN 978-601-238-162-7

Настоящий практикум составлен в соответствии с программой дисциплин «Химия ВМС» и «Технология пластмасс» и предназначен для студентов старших курсов специальности 050721 – Химическая технология органических веществ.

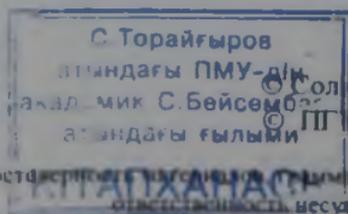
Основные темы лабораторных работ: растворы полимеров, определение молекулярной массы полимеров, химические превращения полимеров, полимерные композиционные материалы.

В каждой лабораторной работе даны методика проведения синтеза (опыта), перечень необходимых реактивов, приборов, химической посуды.

ISBN 978-601-238-162-7

УДК 547 (07)

ББК 24.23 я7



Солнышкова В. К., Карузина И. А., 2011
им. С. Торайгырова, 2011

За достоверность фактических, статистических и орфографических ошибок
авторы и составители

Введение

Полимерное состояние – особая форма существования веществ, которая в основных физических и химических проявлениях качественно отличается от низкомолекулярных веществ.

Работы, представленные в данном спецпрактикуме, предполагают углубление и применение на практике теоретических знаний, полученных при изучении дисциплин: «Химия высокомолекулярных соединений» и «Технология пластмасс» (раздел «Полимерные композиционные материалы»).

Методику проведения синтеза (опыта) в работах предваряет теоретический обзор, включающий химизм процесса, физико-химическую характеристику получаемого продукта (полимера, ПКМ), основные области его применения и др.

Учитывая, что основные навыки эксперимента – освоение техники лабораторных работ, умение работать с химическим оборудованием и приборами – студенты приобрели в лабораторных практикумах дисциплин: «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» – задачей настоящего практикума является научить студента:

- самостоятельно осуществлять сборку лабораторной установки и выполнять синтезы, в том числе сложные;
- идентифицировать полученный или модифицированный полимер;
- математически и графически обрабатывать результаты эксперимента;
- самостоятельно анализировать и обсуждать полученные результаты.

Студенты изучают дисциплины «Химия ВМС» и «Технология пластмасс» в течение двух семестров (на 3-м и 4-м курсах). Студентами 3-го курса выполняются лабораторные работы № 1-3, 7, 9-11; 4-го курса - № 4-6, 8, 12-15.

Составители благодарят сотрудника кафедры химии и химических технологий ПГУ Быковскую И. Б. за оказанное содействие в работе над экспериментальной частью учебного пособия.

1 Общие правила при проведении лабораторных работ по химии полимеров и полимерных композиций

1.1 К работе допускаются студенты, ознакомленные с правилами техники безопасности в лаборатории органического синтеза.

Нужно всегда помнить, что неаккуратность, невнимательное выполнение лабораторной работы, незнание установки могут привести к несчастным случаям: ожогам, потере зрения, пожарам, взрывам и пр.

1.2 Основными правилами поведения студентов являются:

- не приступать к выполнению работы, не усвоив ее смысла, последовательности операций, не изучив свойств исходных и образующихся веществ;

- к работе разрешается приступать, получив допуск преподавателя;

- перед началом работы необходимо надеть лабораторный халат;

- запрещается оставлять без наблюдения действующие приборы и установку.

1.3 Результаты измерений количеств исходных и полученных веществ, параметры процесса, внешние изменения реакционной массы (изменение цвета, выделение газов, вспучивание и т.д.) необходимо записывать в лабораторный журнал, а затем вносить в отчет по работе.

2 Идентификация полимерных волокон

2.1 Теоретические сведения

Волокна состоят из гигантских молекул с прямой цепью, которые характеризуются высокой степенью полимеризации. По своей химической природе они весьма различны. В зависимости от происхождения и способа получения волокна делят на три большие группы:

- натуральные волокна: шерсть и шелк, состоящие из белков; лен, хлопок, конопля, состоящие из целлюлозы;

- «полусинтетические волокна», которые получают в результате переработки природных веществ: различные виды искусственного шелка и штапельное волокно из целлюлозы, искусственное волокно из белка казеина;

- синтетические волокна – высокомолекулярные химические соединения, синтезируемые из мономеров. К ним относятся

поливинилхлоридное, полиамидное, полиакриловое, полиэфирное и другие волокна.

Химическая природа волокон определяет их устойчивость, способность к окрашиванию и набуханию. Последняя влияет на электрические свойства и на прочность во влажном состоянии. Теплоизолирующие свойства определяются общим строением волокон и состоянием поверхности. Структура волокна с гладкой поверхностью не может содержать много воздуха, поэтому они будут менее теплыми. Волокна с гладкой поверхностью прилегают друг к другу плотнее, чем извитые волокна типа шерсти, которые могут закручиваться в клубок или завиваться спиралью.

Шерсть состоит из тонких волоконцев- фибрилл, состоящих из скопления клеток. Волоконца покрыты чешуйчатой роговой оболочкой. Главная составная часть шерсти – кератин - белок, содержащий 4-5 % серы. Обнаружение серы позволяет сделать заключение о том, что данное волокно является шерстью.

Шерсть стойка к разбавленным кислотам и щелочам. С концентрированной азотной кислотой она дает при нагревании интенсивное желтое окрашивание (ксантопротеиновая реакция на белок). Если затем пожелтевшую шерсть промыть водой и поместить в концентрированный водный раствор аммиака, то она приобретет оранжевую окраску.

Горение шерсти сопровождается запахом паленых волос. Выделяющиеся пары дают щелочную реакцию.

Натуральный шелк не содержит серы. Нити шелка-сырца покрыты шелковым клеем – серицином, который удаляется при обработке кипящей водой или горячим мыльным раствором. Шелковые нити гладкие. Проба на сгорание выдает такой же результат, что и шерсть. Стойкость шелка по отношению к щелочам несколько больше, чем у шерсти. Ксантопротеиновая реакция для шелка положительна.

Хлопковым волокном называют волоски, покрывающие семена хлопчатника. Это волокно, очищенное от примесей, состоит в основном из чистой целлюлозы.

Хлопок при комнатной температуре стоек к растворам щелочей, но быстро разрушается сильными кислотами. Хлопковые нити горят, распространяя запах горелой бумаги. После сгорания остается светло-серая масса с желтоватым оттенком. Выделяющиеся при горении пары имеют слабокислую реакцию.

У искусственных шелков волокна не закручены. Они гладкие, более блестящие, чем хлопок. В мокром виде, за исключением

ацетатного шелка, они менее прочные. Вискозный и медно-аммиачный шелк при пробе на сгорание ведут себя так же, как хлопок. Ацетатный шелк горит и плавится, выделяющиеся пары имеют кислую реакцию, а зола получается белой.

Синтетические волокна можно различить, прежде всего по поведению в пламени, а также при сухой перегонке (нагреванию в пробирке) – таблица 1.

Таблица 1

Тип волокна	Поведение в пламени, цвет пламени, характер горения, запах, реакция паров
Поливинилхлоридное (хлорин)	Не воспламеняется, а спекается, приобретая при этом черный цвет. Запах едкий (HCl), пары имеют кислую реакцию
Полиамидные волокна (капрон, нейлон)	Плавятся и текут по каплям, издавая неприятный запах. Остаток – твердая масса с окраской от коричневой до черной. Пары имеют щелочную реакцию
Полиакрилонитрильные волокна (нитрон)	Горят быстро с потрескиванием, желтым пламенем, остаток – твердый, черного цвета. Пары пахнут паленым рогом и обнаруживают щелочную реакцию
Полиэфирные волокна (полиэстер)	Воспламеняются с трудом, горят медленно желтым коптящим пламенем. Пары коричневатые, имеют щелочную реакцию.

2.2 Лабораторная работа 1 Химический анализ волокон. Получение искусственного волокна

Цель работы:

- 1) освоить методику проведения анализа волокон для определения их природы;
- 2) получить медно-аммиачное искусственное волокно.

Опыт 1 Исследование шерстяных волокон

Реактивы и оборудование: сухая овечья шерсть, раствор ацетата свинца, 5 %-ный раствор щелочи, концентрированные растворы азотной кислоты и аммиака, пробирки, штатив и держатель для пробирок, спиртовка.

Ход работы: а) поместить в пробирку немного сухой овечьей шерсти, нагреть пробирку на спиртовке и в парах над пробиркой подержать полоску фильтровальной бумаги, пропитанную раствором ацетата свинца. Проверить реакцию паров на лакмус;

б) растворить немного шерсти в 5 %-ном растворе едкого натра и смешать полученный раствор с раствором ацетата свинца. Появление черной окраски говорит о присутствии в волокне серы;

в) поджечь исследуемое волокно и понаблюдать за процессом горения. Шерстяные нити горят медленно и вспучиваются, оставляя после сгорания черную углевидную золу;

г) поместить в пробирку немного шерсти и обработать ее концентрированным раствором азотной кислоты (**Осторожно! Работать в вытяжном шкафу!**). Шерсть приобретет желтую окраску. Осторожно пинцетом извлечь ее из пробирки, промыть водой и опустить в пробирку с концентрированным раствором аммиака. Окраска станет оранжевой.

Опыт 2 Анализ хлопка

Реактивы и оборудование: вата, растворы щелочи и серной кислоты, пробирки, штатив и держатель для пробирок, спиртовка.

Ход работы: а) поместить в пробирку немного ваты, обработать слабым раствором щелочи без нагревания. Отметить результат. Пробирку со щелочью осторожно нагреть. Отметить результат;

б) поместить в пробирку немного ваты, обработать слабым раствором серной кислоты, отметить результат;

в) в пламени горелки осторожно поджечь кусочек ваты; наблюдайте за процессом горения.

Опыт 3 Анализ искусственных волокон

Реактивы и оборудование: искусственные волокна, пинцет, спиртовка.

Ход работы. Наблюдая за процессом горения искусственных волокон, отметьте отличия от процесса горения натуральных волокон.

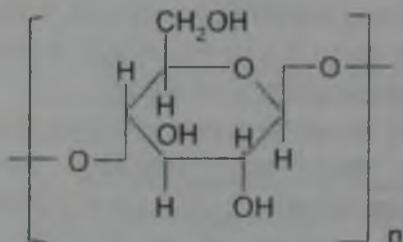
Опыт 4 Анализ синтетических волокон

Реактивы и оборудование: Набор синтетических волокон, пинцет, спиртовка.

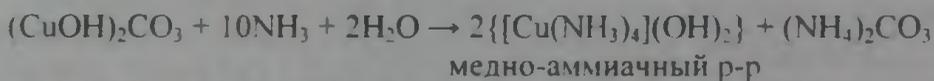
Ход работы. Наблюдая за процессом горения различных синтетических волокон, сделайте выводы, пользуясь данными таблицы 1.

Опыт 5 Получение медно-аммиачного искусственного волокна

Искусственные волокна получают химической модификацией природных полимеров, называемых волокнообразующими. К последним относится целлюлоза, общий вид формулы которой $[C_6H_{10}O_5]_n$ – гидрат-целлюлоза



Нити искусственного волокна получают растворением целлюлозы в медно-аммиачном растворе с дальнейшим осаждением ее в сернокислом растворе.



Механизм растворения целлюлозы в медно-аммиачном растворе не установлен.

Реактивы:

целлюлоза (фильтровальная бумага) – 0,5 г;
раствор аммиака (25 %) – 20 мл;
основной карбонат меди – 2 г
серная кислота (10 %-ный раствор) – 30 мл.

Посуда:

химический стакан на 50 мл – 2 шт. ;
пипетка на 10 мл;
стеклянная палочка
шприц с тонкой иглой (0,7 мм);
пинцет;
чашка Петри.

Ход работы. Взвесьте в стаканчике гидрокарбонат меди, прилейте раствор аммиака и перемешайте палочкой. Раствор синего цвета слейте с осадка в другой стаканчик. В полученный медно-аммиачный раствор постепенно прибавляйте мелкие кусочки фильтровальной бумаги, тщательно перемешивая. После того, как вся фильтровальная бумага растворится и будет получен сиропообразный раствор целлюлозы, можно приступать к формированию волокна. Для

этого чашку Петри наполните раствором серной кислоты (осадительный раствор), наберите в шприц (без иглы) раствор целлюлозы, затем оденьте иглу на шприц и погрузите ее в осадительный раствор. Постепенно выдавливайте содержимое шприца, при этом помощник пинцетом вытягивает волокно (рисунок 1). Через некоторое время, когда волокно обесцветится, его можно вынуть и высушить на листке фильтровальной бумаги или накрутить на бобину

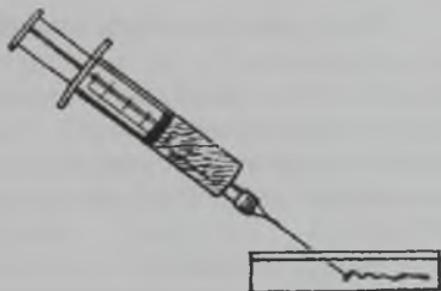


Рисунок 1 – Формирование медно-аммиачного волокна

В промышленных условиях раствор целлюлозы продавливают через фильеры с диаметром 0,01 мм. При этом молекулы целлюлозы в нитях высокоориентированы, чем достигается высокая прочность волокна.

В настоящее время медно-аммиачный способ получения искусственного волокна применяется относительно редко, он вытесняется вискозным и ацетатным способами.

Вискозные волокна – искусственные волокна, получаемые путем формования вискозного прядильного раствора. Вискоза – это концентрированный раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе NaOH. Этот раствор отличается высокой вязкостью. Из вискозы можно формировать искусственный шелк (нити бесконечной длины, состоящие из многих элементарных непрерывных нитей), искусственное штапельное волокно (коротко нарезанные волокна, применяемые для производства пряжи), технические нити – кордную нить и т.д. Штапельное волокно получают из вискозы, протягивая ее одновременно через множество (до 15000) тончайших отверстий. Нити, выходящие из нескольких отверстий, скручивают вместе в жгут. После дальнейшей обработки их разрезают на так называемые

штапельки длиной 30-200 мм. Затем волокно обрабатывают соответствующими растворителями, чтобы придать ему извитость и ворсистость, свойственную шерсти.

Ацетатный шелк – ценное искусственное волокно, получаемое из ацетилцеллюлозы. Он превосходит натуральные по прочности в мокром виде, лучше натурального по блеску и гладкости нитей. Но уступает натуральному по эластичности. Ацетатный шелк не окрашивается обычными красителями для шерсти и хлопка.

Контроль усвоенных знаний

1. Чем можно объяснить повышенную вязкость растворов, из которых формуется искусственное волокно?
2. Какие синтетические волокна вы знаете?
3. Какие химические реакции лежат в основе получения вискозного волокна?
4. Что такое полиэфирное волокно?
5. Чем отличается полиамидное волокно от шерсти? Что у них общего?
6. Какие изменения нужно произвести в молекуле целлюлозы, чтобы получить ацетатный шелк?
7. Из каких мономеров синтезируются полиэфирные волокна? Есть ли у них аналоги среди натуральных волокон?
8. Какие классы высокомолекулярных соединений используются для получения химических волокон?
9. Чем отличается искусственный шелк от натурального с химической точки зрения?
10. Составьте схему поликонденсации аминокaproновой кислоты. Как называется полученный полимер?
11. Напишите реакции поликонденсации ω -аминокaproновой и ω -аминоэнантовой кислот и укажите, где они используются.

3 Растворы высокомолекулярных соединений

3.1 Теоретические сведения

Растворы высокомолекулярных соединений имеют специфические, только им присущие свойства. Наиболее важными из них являются большая вязкость и наличие стадии набухания растворяемого вещества, предшествующего растворению.

Растворы полимеров представляют собой гомогенные термодинамически устойчивые системы. При образовании идеальных

растворов изменения энтальпии, а также изменения объема не происходит: ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$). Изменение энтропии смешения $\Delta S_{см} = -R \ln N_1$, где N_1 – мольная доля растворенного вещества. Растворы полимеров относятся к истинным растворам. Термодинамические параметры растворения зависят от химического строения цепи полимера, его гибкости, молекулярной массы, плотности упаковки макромолекул и фазового состояния полимера. Механизм образования истинных растворов ВМС состоит из 2-х стадий:

а) набухания;

б) полного растворения с образованием истинного раствора.

Растворение полимеров с линейными гибкими макромолекулами сопровождается набуханием, т.е. поглощением полимером низкомолекулярной жидкости. При этом происходит не только диффузия молекул растворяемого вещества в растворителе, но, главным образом, диффузия молекул растворителя в высокомолекулярное соединение. Набухание не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается. Это можно объяснить ограниченным смешением полимера и растворителя («плохой» растворитель для данного полимера), а также существованием между молекулами полимера поперечных связей (сетчатая структура полимера), что исключает разделение макромолекул и их переход в раствор. Набухание может быть ограниченным, когда диффузии растворителя внутрь молекул ВМС препятствует прочность связей его молекул. Так происходит набухание желатина в холодной воде, набухание резины в бензоле.

Неограниченное набухание приводит к разрыву некоторых связей между макромолекулами и получению истинных растворов ВМС в растворителе. Например, неограниченно набухает желатин в горячей воде, каучук в бензине и т.д.

Набухание полимера характеризуется степенью набухания Q . Степенью набухания называется количество жидкости, поглощенной 1 граммом вещества, и выражается в % по отношению к массе сухого вещества. Расчет степени набухания в процентах проводится по формуле

$$Q = (Q_2 - Q_1) \cdot 100 / Q_1 \quad (1)$$

где Q – степень набухания, %;

Q_1, Q_2 – объем или масса вещества до и после набухания.

Определяя степень набухания через определенные промежутки времени (5, 10, 30, 50 минут), можно получить кривые, характеризующие кинетику набухания. Скорость набухания выражается уравнением:

$$dQ/d\tau = K \cdot (Q_{\max} - Q_{\tau}) \quad (2)$$

где Q_{\max} - степень предельного набухания

Q_{τ} - степень набухания к моменту τ .

K - константа скорости набухания, зависящая от природы

ВМС, природы растворителя и температуры.

Константа набухания выражается уравнением:

$$K = 1/\tau \cdot 2,303 \lg i_{\infty}/i_{x-1}, \quad (3)$$

где i_{∞} - предельное количество поглощенного растворителя, приходящееся на 1 г набухающего вещества;

τ - время набухания, мин.

3.2 Лабораторная работа 2 Исследование кинетики набухания ВМС

Цель работы:

1) рассмотреть процессы набухания и полного растворения полимеров;

2) изучить кинетику набухания ВМС.

Реактивы:

высокомолекулярное соединение – резина;

растворители – спирт, бензол, сложный эфир

Оборудование:

стеклянные бюксы с притертой крышкой;

весы аналитические

Ход работы. Для проведения опыта в стеклянный бюкс налейте растворитель (этиловый спирт, бензол и др.) и опустите в него на проволоке кусочек взвешенной резины.

Через 5, 10, 30 и 50 минут набухающую резину вновь взвесьте и данные занесите в таблицу 2.

Таблица 2

№ опыта	т, мин	Масса сухой резины + проволоки, г	Масса набух. резины + проволоки, г	Масса поглощенного растворителя, г	К-во поглощ. раст-ля на 1г сухой резины (i)
1	0				
2	5				
3	10				
4	30				
5	50				

По результатам опыта рассчитайте константу набухания и постройте график зависимости i от t .

Контроль усвоенных знаний

1. Из каких стадий состоит процесс растворения ВМС?
2. Что называется истинным раствором?
3. Чем отличается истинный раствор от коллоидного?
4. Как определяется концентрация раствора?
5. Чем отличается ограниченное набухание ВМС от неограниченного?
6. Охарактеризуйте основные особенности процесса набухания полимера.
7. Что такое связанная вода? Чем она отличается от свободной воды в растворе ВМС?
8. Перечислите признаки истинных растворов полимеров.
9. Каковы особенности термодинамики растворения полимеров?
10. Каково практическое значение растворов полимеров, какую роль они играют в процессах синтеза и переработки полимеров?

4 Растворы полиэлектролитов

4.1 Теоретические сведения

Полиэлектролиты – высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы, способные в растворах распадаться на ионы. К числу полиэлектролитов относятся важнейшие биополимеры – белки и нуклеиновые кислоты. Широкое практическое применение имеют трехмерные полиэлектролиты – иониты.

По природе содержащихся ионогенных групп полиэлектролиты разделяются на три класса – поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. В растворах, вследствие ионизации ионогенных групп, молекулы полиэлектролитов могут испытывать значительные электростатические взаимодействия, что приводит к сильной деформации гибких макромолекул. Электростатические взаимодействия в растворах поликислот и полиоснований тем сильнее, чем выше степень ионизации, зависящая от pH среды, причем в солевой форме поликислоты и полиоснования ионизированы сильнее.

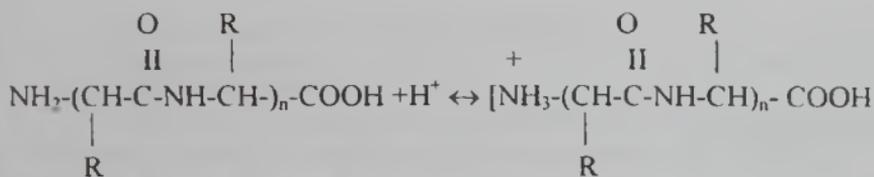
Степень ионизации слабого полиэлектролита, содержащего n ионизируемых групп в макромолекуле, зависит от констант ионизации функциональных групп. В растворе такого электролита присутствуют молекулы со всеми промежуточными степенями ионизации от нейтральных до полностью ионизированных молекул.

Введение низкомолекулярной соли в раствор полиэлектролита приводит к образованию около заряженных макромолекул ионных оболочек из противоионов, которые экранируют взаимодействие зарядов по цепи.

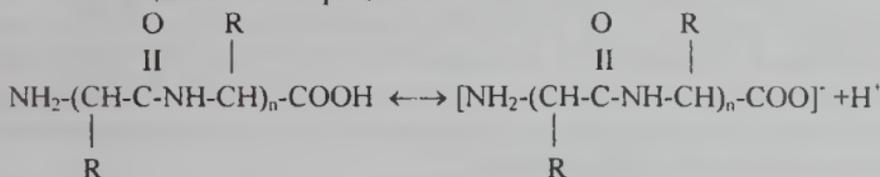
Изучение зависимости характеристической вязкости и других свойств полиэлектролитов от молекулярной массы показывает, что молекулы полиэлектролитов представляют собой сильно набухшие клубки, при этом средние размеры молекул полиэлектролитов могут с увеличением степени ионизации увеличиваться в 5 и более раз.

Водные растворы полиамфолитов, содержащих в цепи кислотные и основные группы, обладают свойствами амфотерных электролитов. Например, макромолекулы белка в зависимости от pH среды диссоциируют по кислотному или основному типу.

В кислой среде молекулы белка заряжаются положительно:



А в щелочной – отрицательно:



При определенном значении рН среды степень диссоциации макромолекул по кислотному и основному типу становится одинаковой, положительно и отрицательно заряженные частицы нейтрализуют друг друга, а макромолекулы белка становятся нейтральными.

Такое состояние полиамфолита называется **изоэлектрическим**, а рН среды, отвечающее этому состоянию – его **изоэлектрической точкой**. Значение рН среды, при котором частицы полиамфолита находятся в изоэлектрическом, т.е. наиболее неустойчивом состоянии, для различных ВМС индивидуально и определяется по наибольшей степени помутнения раствора.

4.2 Лабораторная работа 3 Определение изоэлектрической точки белка

Цель работы:

- 1) изучить особенности растворов полиэлектролитов;
- 2) определить рН среды, при котором полиамфолит находится в изоэлектрическом состоянии.

Реактивы и оборудование. 1 %-ный раствор желатина, 0,1 н водный раствор ацетата натрия, 0,1 и 1 н растворы уксусной кислоты, этанол, дистиллированная вода, пробирки, рН-метр.

Ход работы. Для выполнения опыта приготовьте 5 буферных растворов. Для этого возьмите 5 стаканов, в каждый из них, пользуясь табл.3, налейте соответствующее количество растворов для создания буферной смеси. Определите для них значение рН на рН-метре или ионметре.

Таблица 3

Раствор, мл	Номер стакана				
	1	2	3	4	5
CH ₃ COONa, 0,1н	16	16	16	16	16
CH ₃ COOH, 0,1 н	2	4	8	16	32
Дистиллированная вода	30	28	24	16	0

Затем возьмите 5 пробирок, в каждый из них, поместите по 3 мл буферной смеси, по 1 мл 1 %-ного раствора желатина и 4 мл спирта. Содержимое перемешайте и оставьте на 20-30 мин, по истечении которых во всех пробирках появляется помутнение. Наибольшее помутнение наблюдается в той пробирке, рН в которой соответствует изоэлектрической точке желатина.

Результаты наблюдений запишите в табл.4. В графе «Степень коагуляции» отсутствие помутнения обозначают знаком (-) наличие помутнения – знаком (+), значительное помутнение – несколькими знаками «плюс».

Величина рН раствора, в котором наблюдается наибольшее помутнение (наибольшее число знаков «плюс»), соответствует изоэлектрической точке белка.

Таблица 4

Параметр	Номер пробирки				
	1	2	3	4	5
рН раствора	5,6	5,3	5,0	4,7	4,4
Степень коагуляции					

Контроль усвоенных знаний

1. Как зависит вязкость раствора полиамфолита от рН?
2. Что такое изоэлектрическая точка полиамфолита? Как она определяется?
3. Каковы различия в кривых течения ньютоновских и неньютоновских жидкостей?
4. Каковы особенности термодинамики растворения полимеров?
5. В чем принцип действия ионообменных смол? Каково их применение?
6. Чем обуславливается полиэлектролитное набухание полимера?
7. Охарактеризуйте основные типы реологического поведения растворов полимеров.

5 Способы получения полимеров

5.1 Теоретическая часть

Основные методы синтеза полимеров – **полимеризация и поликонденсация**. Исходными веществами для получения ВМС являются низкомолекулярные вещества – мономеры.

Полимеризацией называется реакция последовательного присоединения молекул мономера друг к другу с образованием длинной цепи полимера. Полимеризация протекает без изменения химического состава мономера и не сопровождается образованием побочных продуктов:



где n – степень полимеризации

Полимеризоваться могут не только вещества с кратными углерод-углеродными связями, но и соединения с кратной связью между углеродным и каким-либо другим атомом (кислородом, азотом, серой), а также ненасыщенные соединения, содержащие легко раскрываемые циклы.

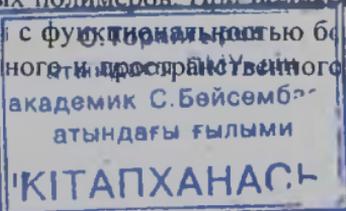
Большое число реакций полимеризации протекает по цепному механизму, причем реакция состоит из трех элементарных реакций: образование активного центра, роста цепи и обрыва цепи. Реакция образования активных центров всегда требует затраты большого количества энергии и протекает медленно. **Активными центрами** цепной реакции могут быть свободные радикалы или ионы. В соответствии с этим различают радикальную и ионную полимеризацию.

Реакцией полимеризации получают промышленно важные полимеры: полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиакрилонитрил и др.

Поликонденсацией называется реакция соединения нескольких молекул, сопровождающаяся отщеплением простейших веществ – воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и других. В отличие от продуктов полимеризации, элементарный состав конденсационного полимера не совпадает с элементарным составом исходных веществ.

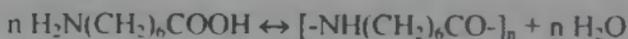
Реакция поликонденсации бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров. При поликонденсации полифункциональных соединений с функциональностью больше двух образуются полимеры разветвленного и пространственного строения.

618204

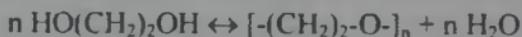


причем число функциональных групп макромолекулы возрастает по мере прохождения реакции.

Различают **гомополиконденсацию**, в которой участвуют однородные молекулы с различными реакционноспособными функциональными группами:



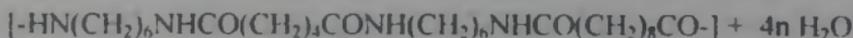
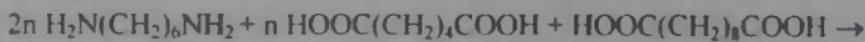
или однородные молекулы с одинаковыми реакционноспособными функциональными группами:



и **гетерополиконденсацию**, в которой участвуют разнородные реакционноспособные молекулы с функциональными группами:

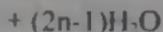


Сополиконденсация – процесс получения высокомолекулярных соединений, в котором участвуют два или более мономеров, каждый из которых способен образовывать собственный полимер:



По характеру химических процессов, лежащих в основе реакции поликонденсации, различают равновесную и неравновесную поликонденсацию.

Если в результате поликонденсации наряду с полимерами образуется низкомолекулярное вещество, способное реагировать в условиях реакции с образовавшимся полимером, то процесс является равновесным. Например:



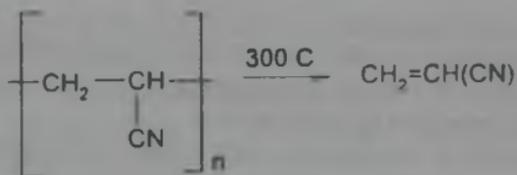
Если образовавшееся при поликонденсации низкомолекулярное соединение не реагирует в условиях реакции с полимером, то поликонденсация является неравновесной.

При проведении неравновесной поликонденсации подбирают такие реагенты и условия, чтобы реакция протекала в области, далекой от равновесия, т.е. отсутствовали реакции деструкции полимера, обменные реакции и т.д. Это достигается проведением процесса при таких низких температурах, при которых обратимые реакции замедлены, а исходные вещества достаточно реакционноспособны.

Реакция поликонденсации может быть использована для синтеза различных классов как гетероцепных, так и карбоцепных полимеров.

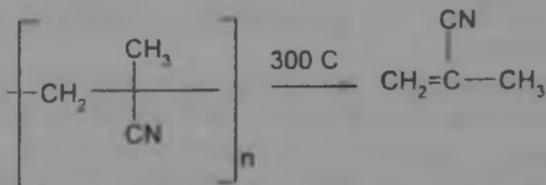
Направление реакций полифункциональных соединений определяется, главным образом, строением молекулы мономера. Для максимального превращения исходных веществ в полимер из реакционной среды необходимо удалять выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции. Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции низкомолекулярного соединения способствует получению полимера с высокой молекулярной массой.

«Классическими» мономерами для полимеризации помимо этилена являются т.н. виниловые мономеры (содержащие винильную группу $\text{CH}_2=\text{CH}-$): пропилен, винилхлорид, винилбензол (стирол), винилацетат, акрилонитрил и др., получаемые на основе базовых веществ основного органического и нефтехимического синтеза. В лабораторной практике для получения некоторых мономеров широко используется **деполимеризация**. Деполимеризация – реакция, протекающая с отщеплением мономера – является разновидностью термической деструкции полимеров. Деполимеризации легко подвергаются только те полимеры, которые содержат четвертичный атом углерода и не содержат групп, легко подвергающихся при нагревании химическим превращениям. Например, при нагревании полиакрилонитрила и полиметилакрилонитрила в продуктах деструкции обнаруживаются следующие количества мономеров:



ПАН

~ 1%



ПМАН

~ 85%

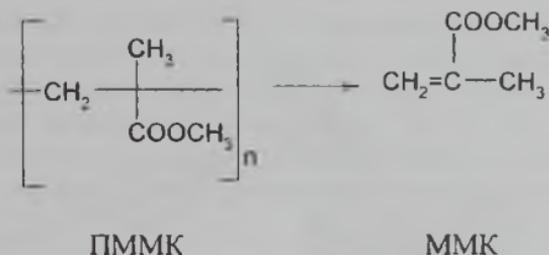
5.2 Лабораторная работа 4 Деполимеризация органического стекла (ПММК)

Цель работы:

- 1) изучить в лабораторных условиях реакцию деполимеризации;
- 2) провести сухую перегонку полиметилметакрилата (органическое стекло) и рассчитать выход мономера – метилметакрилата.

Деполимеризация некоторых полимеров (капрона, полистирола, полиизобутиленов, полиметилметакрилата) применяется в лабораторной практике для получения мономера (капролактама, стирола, изобутилена, метилметакрилата). В промышленности деполимеризацию используют для регенерации отходов механической обработки полимерных материалов (например, ПММК) с целью получения мономеров.

Основная реакция



5.2.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

органическое стекло – 8 г;

Оборудование:

колба Вюрца на 50-100 мл;
холодильник Либиха (l = 200 мм);
аллонж;
приемник;
термометр до 300 °С;
песчаная баня.

В песчаную баню на высокой подставке поместите колбу Вюрца, закрепленную в штативе таким образом, чтобы колба была наклонена под углом ~30 ° к столу. Соедините ее с нисходящим холодильником (см. рисунок 2)

Ход работы. В колбу Вюрца поместите 8 г мелко истолченного органического стекла, вставьте термометр и нагревайте на предварительно подогретой (до 50-60 °С) бане. Примерно 1,5-2 часа органическое стекло размягчается и начинается отгон мономера. Перегонку ведите до тех пор, пока в колбе не останется небольшое количество черного остатка.

Полученный метилметакрилат загрязнен и требует перегонки.

Чистый метиловый эфир метакриловой кислоты представляет собой бесцветную жидкость с приятным эфирным запахом. $T_{\text{кип}} = 100,3 \text{ } ^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.936 \text{ г/мл}$, $M = 100,11$.

ММК хорошо растворяется во всех обычных органических растворителях. Растворимость его в воде при комнатной температуре составляет 1,5 % (масс).

В технике ММК получают синтетическим путем из ацетона и синильной кислоты через ацетонциангидрин.

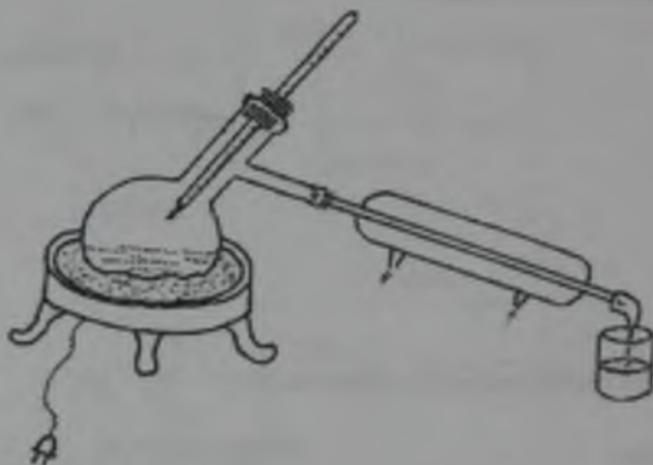


Рисунок 2 – Установка для проведения реакции деполимеризации полиметилметакрилата.

5.2.2 Обработка результатов

Температура начала отгона мономера -	°C
Масса взятого полимера $m_{\text{ПММК}}$ -	г
Масса колбы-приемника $m_{\text{к}}$ -	г
Масса приемника с метилметакрилатом $m_{\text{к+ММК}}$	г
Масса метилметакрилата $m_{\text{ММК}}$	г
Выход мономера	%

Вывод:

5.3 Лабораторная работа 5

Получение полиметилметакрилата

Цель работы:

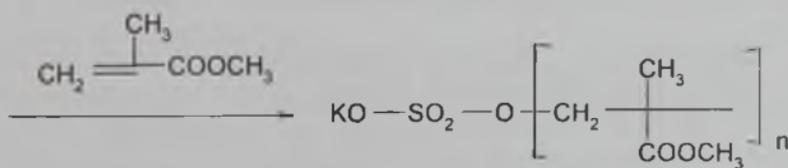
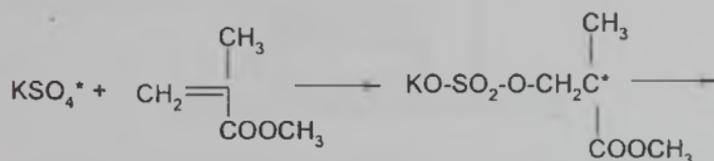
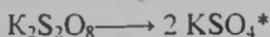
- 1) изучить в лабораторных условиях эмульсионную полимеризацию метилметакрилата, полученного в лабораторной работе 4;
- 2) рассчитать выход полимера.

Полиметилметакрилат (ПММК) может быть получен полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты под действием УФ-света, при нагревании в присутствии инициаторов

результате блочной полимеризации образуется прозрачный светостойкий бесцветный полимер, применяемый как органическое стекло в авиационной, автомобильной промышленности. ПММК – эмульсии применяют в качестве долговечных и непахучих покрытий.

ПММК имеет молекулярную массу 50.000 – 200.000; плотность 1,18 – 1,19 г/см³, температуру стеклования 98 °С. Растворяется в ацетоне, сложных эфирах, хлорированных углеводородах. Полимер может быть почти количественно деполимеризован до мономера.

Основные реакции



5.3.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

метилметакрилат – 5 г;
персульфат калия - 0,5 г;
раствор NaCl, 10 %-ный - 10 мл

Приборы:

трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметическим затвором и обратным холодильником;
термометр;
водяная баня;
парообразователь;
прибор для фильтрации.

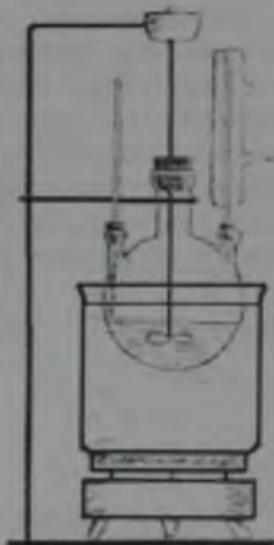


Рисунок 3 - Установка для проведения полимеризации метилметакрилата

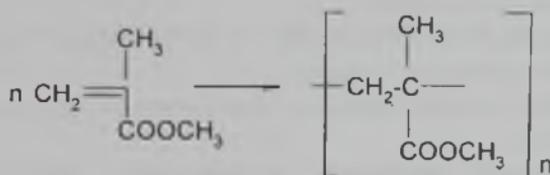
Ход работы. В 50 мл дистиллированной воды растворите персульфат калия. Полученный раствор влейте в трехгорлую колбу, туда же загрузите свежеперегранный метилметакрилат. Включите мешалку. Нагрейте колбу на водяной бане до 80°C . Реакция идет при этой температуре 3,5- 4 часа.

Примерно через 15 минут жидкость в колбе приобретет молочную окраску. По истечении 3,5 часов в реакционную массу, не прекращая нагрев и перемешивание, добавьте 15-20 мл 10 %-ного раствора хлорида натрия для коагуляции эмульсии. Если коагуляция идет слабо, то уберите мешалку из колбы и пропустите туда пар из парообразователя.

Осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте на фильтре водой до отрицательной реакции на ионы хлора (50 мл воды) и высушите на воздухе или в сушильном шкафу при температуре $40-60^{\circ}\text{C}$. Измельчите.

Полученный продукт – мелкодисперсный порошок белого цвета применяется как основа для белого клея.

5.3.2 Обработка результатов



ММК

ПММК

Масса взятого мономера $m_{\text{ММК}}$ г

Масса синтезированного полимера $m_{\text{ПММК}}$ г

Выход полиметилметакрилата %

Вывод:

Контроль усвоенных знаний

1. Напишите уравнение реакции полимеризации метакриловой кислоты.
2. Напишите уравнение реакции получения метакриловой кислоты из метилметакрилата.
3. Чем отличается радикальная полимеризация от ионной?
4. Приведите примеры радикальной полимеризации. Напишите уравнение полимеризации полиэтилена.
5. Объясните механизм цепной полимеризации.
6. Объясните механизм катионной полимеризации.
7. Объясните механизм анионной полимеризации.
8. Что может служить активным центром при проведении цепной реакции полимеризации?
9. Напишите уравнение реакции полимеризации метилметакрилата.
10. Как влияет функциональность мономера на строение и свойства полученного полимера?

5.4 Полиэфирные смолы

Гетероцепные сложные полиэфиры содержат сложноэфирную группировку $-\text{COO}-$ в основной цепи. Они образуются при поликонденсации многоатомных спиртов и дикарбоновых кислот или их производных.

Наибольший практический интерес представляют:

1) полиэферы на основе глицерина и фталевого ангидрида – глифталы или алкидные смолы;

2) полиэферы из пентаэритрита и фталевого ангидрида – пентафталы (пентафталевые смолы);

3) полиэфир этиленгликоля и терефталевой кислоты – лавсан (лавсановые смолы).

По физическим свойствам полиэфирные смолы близки к природным смолам (канифоль, янтарь).

Промышленный синтез полиэфиров осуществляют методом равновесной поликонденсации в основном в расплаве исходных веществ при сравнительно высоких температурах (170-250 °С) в токе инертного газа, атмосферном давлении и заканчивают в вакууме для обеспечения полноты удаления низкомолекулярного продукта (H₂O, HCl). Полиэтерификацию можно вести и в растворе высококипящего растворителя, однако последующее удаление его из полимера затруднительно.

5.4.1 Лабораторная работа 6 Синтез и исследование глифталевой смолы

Цель работы:

1) получить полиэфир равновесной поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина;

2) определить молекулярную массу, теоретический и практический выход глифталевой смолы;

3) построить кинетическую кривую зависимости молекулярной массы полиэфера от продолжительности поликонденсации.

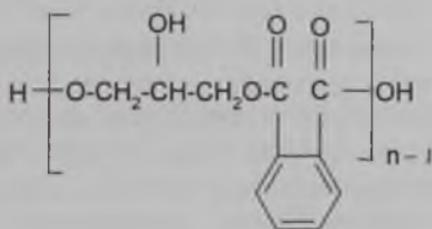
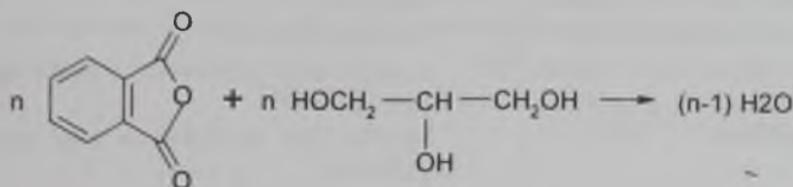
Глифталевые смолы имеют молекулярную массу ~ 600-700 и обладают следующими свойствами: высокой нагревостойкостью до температуры 130 °С, высокой клеящей способностью, растворяются в органических растворителях.

Применяются, главным образом, для изготовления лаков, клеев. Эти смолы – ценное сырье для изготовления электроизоляционных материалов на основе стеклоткани.

Глифталы – это термореактивные смолы, для их получения берут избыток фталевого ангидрида (ФА) в мольном соотношении: ФА : глицерин = 3:2. Для исследовательских целей (изучение кинетики) соотношение берут 1:1; температуру не поднимают выше 220 °С. Это позволяет предотвратить «сшивку» между молекулами

полимера вторичной гидроксильной группой глицерина и получить линейный полимер.

Основная реакция полиэтерификации для получения линейного полимера:



Степень полиэтерификации при получении алкидных смол контролируют по двум показателям:

1) кислотному числу, характеризующему число непрореагировавших групп -COOH (кислотное число выражают в мг KOH на 1 г смолы);

2) вязкости раствора алкидных смол, характеризующей в определенной мере их молекулярную массу.

В данной работе молекулярная масса полимера и далее степень полиэтерификации вычисляется через кислотное число (так называемый химический метод определения молекулярной массы; см. раздел 6.1).

5.4.1.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

фталевый ангидрид – 10,7 г (0,072 моль);
глицерин – 6,4 г (0,07 моль);
KOH 0,2 н спиртовой раствор;
растворитель бензол :этанол 7:3;
HCl 0,1 н водный раствор;
фенолфталеин;

Оборудование:

фарфоровый тигель на 25-30 мл;
термометр на 300 °С – 2 шт;
воронка;
песчаная баня;
стеклянные трубочки для отбора проб;
колбы для титрования емкостью 100 мл;
бюретка на 10 мл;
формочка из фольги.

Ход работы

В фарфоровом тигле взвесьте 6,4 г глицерина и внесите 10,7 г измельченного в ступке фталевого ангидрида, тщательно перемешайте и поместите тигель в песчаную баню, накрыв его перевернутой воронкой с термометром. Смесь нагрейте на песчаной бане до расплавления и начала кипения (~180 °С) и отберите пробу реакционной массы в предварительно взвешенную колбу для титрования (0,2–0,3 г). Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки. Перед отбором пробы его счистите в реакционный сосуд и тщательно перемешайте реакционную смесь.

Колбу с пробой взвесьте на технических весах и навеску растворите в 10-15 мл спиртобензольной смеси, предварительно нейтрализованной 0,2 н спиртовым раствором KOH по фенолфталеину. Если навеска растворяется плохо, колбу подогрейте на водяной бане. Затем раствор охладите под проточной водой до комнатной температуры и оттитруйте 0,2 н спиртовым раствором KOH по фенолфталеину до бледно-розового цвета, не исчезающего в течение 30 сек.

Пробы реакционной массы отбирайте каждые 30 минут, заканчивая процесс при 220 °С (должно быть не менее трех проб). Скорость нагрева должна быть такой, чтобы не допускать большой разницы температур между баней и реакционным сосудом, иначе может произойти схватывание полиэфира прямо в тигле (образование так называемого «козла» - неплавкого и труднорастворимого полимера).

По окончании нагрева готовую глифталевую смолу слейте в формочку из фольги, охладите на воздухе и взвесьте.

5.4.1.2 Обработка результатов

1) По результатам титрования рассчитайте кислотное число реакционной массы в каждой точке отбора по формуле (4):

$$\text{К.ч.} = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KOH}}}{m_{\text{пробы}}}, \text{ мг KOH / г навески} \quad (4)$$

где N_{KOH} – нормальность раствора KOH;

V_{KOH} – объем раствора KOH, пошедшего на титрование навески, мл;

M_{KOH} – молекулярная масса KOH;

$m_{\text{пробы}}$ – масса навески.

Например, на титрование пробы пошло 3,25 мл 0,11 н раствора KOH (масса навески 0,19 г), тогда

$$\text{К.ч.} = \frac{56 \cdot 3,25 \cdot 0,11}{0,19} = 106,3$$

2) Кислотное число, как было указано выше, характеризует количество непрореагировавших карбоксильных групп. По количеству концевых групп –COOH можно вычислить молекулярную массу полимера через его кислотное число.

$$M_{\text{смоля}} = \frac{M_{\text{KOH}} \cdot 1 \cdot 1000}{\text{К.ч.}} \text{ г / моль} \quad (5)$$

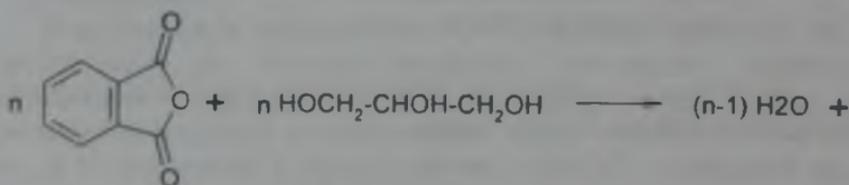
Полученные данные занесите в таблицу 5.

Таблица 5

№ отбираемой пробы реакционной массы	Время от начала кипения, мин	Т-ра в реакционном соуде, °С	Кислотное число мг КОН/г р. массы	Молекулярная масса, г/моль
1-я проба		~ 180		
2-я проба				
3-я проба		~ 220		
			К.ч. (ср.) =	М _{смолы} (ср.)

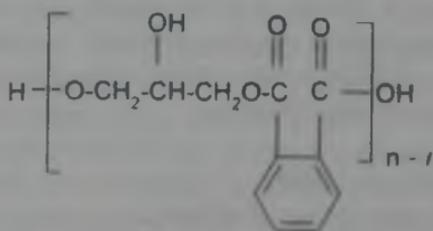
Подставив в формулу (5) К.ч. (ср), найдите среднюю молекулярную массу глифталевой смолы – М_{сред.}

3) Исходя из основного уравнения реакции найдите степень полиэтерификации – «п».



148 n

92n



222n + 18

М_{средн. смолы} = 222n + 18, отсюда

$$n = \frac{M_{\text{смолы}} - 18}{222} \quad (6)$$

4) Вычислив степень этерификации « n », можно определить массы глицерина и фталевого ангидрида, вступивших в реакцию:

$$m \text{ глицерина} = 92 \cdot n$$

$$m \text{ ангидрида} = 148 \cdot n$$

5) Теоретическая масса смолы – m теор. (глицерин в небольшом недостатке).

6) Практическая масса смолы – m практ.

Выход глифталевой смолы (в %).

Для построения кинетической зависимости молекулярной массы смолы от продолжительности поликонденсации рассчитайте молекулярную массу для каждой отбираемой пробы через соответствующее кислотное число – К.ч. (1), К.ч. (2), К.ч. (3). и занесите ее в таблицу 5. Постройте график.

Контроль усвоенных знаний

1. Какой тип химических реакций называется реакциями поликонденсации?

2. Чем отличаются реакции поликонденсации от реакций полимеризации?

3. Напишите уравнения синтеза: полиамидов, полиэфиров, полиалкиленфениленов.

6 Определение молекулярной массы полимеров

Молекулярная масса – важнейшая характеристика полимера, определяющая его физические и технологические свойства. Так как при синтезе полимеров получается всегда смесь макромолекул различной молекулярной массы (разной степени полимеризации), то приходится говорить о средних значениях молекулярных масс – $M_{ср}$.

Свойства растворов полимеров, положенные в основу того или иного метода измерения молекулярной массы, могут зависеть как от а) числа растворенных молекул (осмотическое давление, понижение температуры замерзания, повышения температуры кипения) так и от б) их массовой концентрации (рассеяние света раствором). Для полидисперсных полимеров определяемая $M_{ср}$ в случае а) называется **среднечисловой**, в случае б) – **среднемассовой молекулярной массой**.

6.1 Обзор методов

Существуют различные методы измерения молекулярной массы полимеров: осмометрический, светорассеяния, вискозиметрический, химический, седиментационного равновесия и др.

Осмометрический (среднечисловой) – основан на законе Вант-Гоффа, согласно которому взаимосвязь между осмотическим давлением, объемом, абсолютной температурой и числом грамм-молекул вещества в разбавленном растворе выражается уравнением:

$$pV = nRT = (m/M) RT \quad m/V = C, \quad (7)$$

где m – масса растворенного вещества;
 M – молекулярная масса вещества;
 C – концентрация раствора полимера
 p – осмотическое давление.

После преобразования уравнение Вант-Гоффа приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} p/C &= RT/M \\ C \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Для построения графической зависимости « p/C » от « C » измеряют осмотическое давление ряда разбавленных растворов полимера в одном и том же растворителе. Отрезок, отсекаемый экспериментальной прямой на оси ординат при $C=0$, дает величину p/C , по которой вычисляется средняя молекулярная масса полимера.

Метод светорассеяния (среднемассовый) – основан на законе Ламберта-Бэра

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau x} \quad (9)$$

где I_0, I – интенсивность света до и после его прохождения в растворе полимера пути « x » (x – расстояние от центра кюветы до точки наблюдения).

На основе этого закона Дебай вывел зависимость, которой подчиняются разбавленные растворы полимеров:

$$\frac{HC}{\tau} = 1/M \quad (10)$$

$$C \rightarrow 0$$

где H – постоянная величина;

C – концентрация раствора полимера;

τ – мутность раствора, определяемая из отношения интенсивности рассеянного света к интенсивности первичного луча; измеряется обычно с помощью фотоэлектрических нефелометров.

Для экспериментального определения молекулярной массы экстраполируют зависимость « HC/τ » от « C » до $C=0$ и находят среднюю молекулярную массу по уравнению Дебая.

Химический метод применяется для полимеров, несущих на конце цепи (как основной, так и боковой) характерную функциональную группу. Молекулярную массу можно определить **химически** с помощью анализа на соответствующие группы.

Вискозиметрический метод основан на уравнении Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = KM^a, \quad (11)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости (характеристическая вязкость)

K и a – постоянные для данной системы «полимер-растворитель» при определенной температуре.

Суть метода и техника определения молекулярной массы подробно описаны в лабораторных работах 7 и 8.

В настоящий практикум включены две лабораторные работы по определению молекулярной массы двух различных полимеров вискозиметрическим методом, отличающиеся способом приготовления рабочих растворов. При определении средневязкостной молекулярной массы полиакриламида – основной (первоначальный) раствор наиболее концентрированный, а последующие рабочие растворы готовятся разбавлением основного раствора полимера растворителем (лабораторная работа 7). В случае второго полимера (ПММК) *основной* раствор – это наиболее

разбавленный; последующие растворы готовятся более концентрированными (лабораторная работа 8).

По продолжительности лабораторная работа 7 идет быстрее (2 часа); ее проводят студенты 3-го курса; лабораторная работа 8 занимает больше времени (~ 2,5 – 3 часа) и проводится на 4-м курсе в блоке трех последовательных работ: «Деполимеризация ПММК», «Полимеризация ММК» и «Определение молекулярной массы ПММК».

6.2 Лабораторная работа 7 Определение средневязкостной молекулярной массы полиакриламида

Цель работы:

1) ознакомиться с вискозиметрическим методом определения и расчета молекулярной массы;

2) определить удельную вязкость растворов полиакриламида различной концентрации и графически найти предельное число вязкости;

3) рассчитать средневязкостную молекулярную массу полимера. Метод основан на зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров от их средней молекулярной массы.

Средневязкостную молекулярную массу полимера определяют по уравнению:

$$[\eta] = KM^a, \quad (12)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости, равное $\lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{уд}}/C)$,

K и a – постоянные для данной системы «полимер-растворитель» при определенной температуре. Для полиакриламида растворителем является вода.

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{C}; \quad (13)$$

где C – концентрация раствора полимера г/см³;

η – вязкость раствора полимера;

η_0 – вязкость растворителя.

Измерение вязкости растворов полимеров производят на вискозиметре ВПЖ-2 (рисунок 4 приведен в лабораторной работе 8).

$$\eta = K\rho\tau, \quad (14)$$

где K – константа вискозиметра;
 ρ – плотность раствора полимера;
 τ – время истечения, с.

Так как плотности разбавленных растворов полимера мало отличаются от плотности чистых растворителей, то при работе на одном и том же вискозиметре измерение вязкости сводится к измерению только времени истечения, т.е.

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_0} = \frac{\tau_1}{\tau_0} - 1, \quad (15)$$

где τ_1 – время истечения раствора полимера;
 τ_0 – время истечения растворителя.

6.2.1 Экспериментальная часть

Ход работы. Приготовьте 0,1 %-ный водный раствор полиакриламида. В вискозиметр с диаметром капилляра 0,73 мм загрузите 6 мл 0,1 %-ного раствора полимакриламида и добавьте 2 мл дистиллированной воды, тщательно перемешайте и измерьте секундомером время истечения раствора. Замеры проведите 3-5 раз (по сходимости результатов) и среднее арифметическое занесите в таблицу. Далее в вискозиметр добавьте еще 2 мл дистиллированной воды, перемешайте и вновь измерьте время истечения. Аналогично, добавляя по 2 мл дистиллированной воды, измерьте время истечения растворов следующих концентраций:

1) 6+2	$C = 6/8 \cdot 10^{-3} = 0,75 \cdot 10^{-3}$
2) 6+2+2	$C = 6/10 \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-3}$
3) 6+2+2+2	$C = 6/12 \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3}$
4) 6+2+2+2+2	$C = 6/14 \cdot 10^{-3} = 0,42 \cdot 10^{-3}$
5) 6+2+2+2+2+2	$C = 6/16 \cdot 10^{-3} = 0,375 \cdot 10^{-3}$
6) 6+2+2+2+2+2+2	$C = 6/18 \cdot 10^{-3} = 0,333 \cdot 10^{-3}$

Далее вискозиметр тщательно вымойте и замерьте время истечения растворителя – дистиллированной воды. Полученные данные занесите в таблицу 6.

Таблица 6

№	C_i	τ_i	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$
1				
2				
3				
4				
5				
6				

Для каждой концентрации рассчитайте η удельное и отношение $\eta_{уд}$ к соответствующей концентрации и занесите в таблицу. Постройте графическую зависимость $[\eta_{уд}/C]$ от концентрации раствора полимера C , г/см³.

6.2.2 Обработка результатов

Отрезок, отсекаемый экспериментальной прямой на оси ординат (при $C \rightarrow 0$) и будет являться $[\eta]$ – предельным числом вязкости

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{уд}/C) \quad (16)$$

Подставляем значение $[\eta]$ в формулу Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (17)$$

логарифмируя уравнение получим:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M \quad (18)$$

Подставляя найденное по графику значение $[\eta]$, табличные K и α , определяем M – средневязкостную молекулярную массу полимера

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} \quad (19)$$

Полученное значение M сравните с литературными данными.

6.3 Лабораторная работа 8 Определение средневязкостной молекулярной массы полиметилметакрилата

Цель работы:

- 1) определить удельную вязкость растворов полиметилметакрилата (полученного в работе 5) различной концентрации и графически найти предельное число вязкости;
- 2) рассчитать средневязкостную молекулярную массу полимера.

Суть вискозиметрического метода описана в лабораторной работе 7. В отличие от полиакриламида для ППМК в качестве растворителя используют хлороформ.

Измерение вязкости растворов ПММК проводят на вискозиметре ВПЖ-2 (рисунок 4)

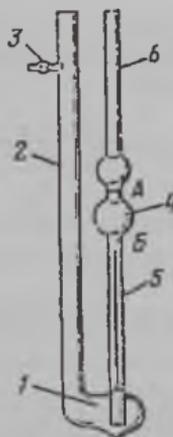


Рисунок 4 – Вискозиметр ВПЖ-2

1- резервуар; 2, 6 – трубки; 3 – отводная трубка; 4- измерительный шарик; 5 – капилляр. А – верхняя отметка; Б – нижняя отметка.

Инструкцию для работы с вискозиметром возьмите у лаборанта.

6.3.1 Экспериментальная часть

Порядок проведения работы

1. Приготовьте основной раствор полимера: навеску ППМК = 1 г взвесьте на технических весах в мерной колбе на 50 мл и растворите в хлороформе, доводя уровень до метки.

Раствор отфильтруйте через стеклянный фильтр Шота и используйте для приготовления вспомогательных растворов.

2. Приготовление вспомогательных растворов

Основной раствор содержит в одном миллилитре

$$C_{\text{осн}} = 1/50 = 0,02 \text{ г / см}^3 \text{ полимера}$$

а) раствор № 1 готовится растворением 5 мл основного раствора в мерной колбе на 25 мл в хлороформе

$$C_1 = 5 \cdot 0,02 / 25 = 0,004 \text{ г / см}^3$$

б) раствор № 2 готовится растворением 10 мл основного раствора в мерной колбе на 25 мл

$$C_2 = 10 \cdot 0,02 / 25 = 0,008 \text{ г / см}^3$$

в) раствор № 3 готовится растворением 15 мл основного раствора в мерной колбе на 25 мл

$$C_3 = 15 \cdot 0,02 / 25 = 0,012 \text{ г / см}^3$$

3. В вискозиметр налейте чистый растворитель и по секундомеру измерьте время истечения. Замеры проведите от 3 до 5 раз (до сходимости).

4. Вискозиметр ополосните 10 мл раствора 1, затем налейте в вискозиметр 10-15 мл этого раствора и замерьте время его истечения (от 3 до 5 раз до сходимости результатов).

5. Вискозиметр ополосните 10 мл раствора 2, залейте 10-15 мл раствора № 2 в вискозиметр и тоже замерьте время истечения.

6. Аналогично замерьте время истечения растворов 3, 4 и т.д.

7. Усредненные значения τ , занесите в таблицу 7.

Таблица 7

	C_i	τ_i	$\eta_{\text{вд}}$	$\eta_{\text{вд}}/C$
1	0,004			
2	0,008			
3	0,012			
4	0,02			

8. Для каждой концентрации рассчитайте $\eta_{уд}$ и $\eta_{уд} / C$ и занесите в таблицу.

9. Постройте график зависимости $[\eta_{уд} / C]$ от C .

6.3.2 Обработка результатов

Экстраполяцией полученной на графике прямой (до $C=0$) находится $[\eta]$ – предельное число вязкости

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{уд}/C)$$

В логарифмическую форму уравнения Марка-Куна-Хаувинка

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M$$

подставляют найденное по графику значение $[\eta]$, табличные K и α , и определяют M – средневязкостную молекулярную массу полимера

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} \quad K = 0,6 \cdot 10^{-4}; \alpha = 0,79$$

$$M = \text{антл} \lg = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} \quad (20)$$

Приведите литературные данные значений « M » для системы «ПММК – хлороформ», сравните с полученной величиной и сделайте вывод.

Контроль усвоенных знаний

1. Чем отличается молекулярная масса полимеров от молекулярной массы низкомолекулярных веществ?

2. Приведите общие выражения для вычисления среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс полимеров.

3. Как определяется среднемассовая молекулярная масса полимера?

4. Как определяется среднечисловая молекулярная масса полимера?

5. Как определяется средневязкостная молекулярная масса полимера?

6. Каким образом можно качественно и количественно охарактеризовать полидисперсность полимера?

7. В чем заключается сущность экспериментальных методов фракционирования полимеров осаждением и растворением?

8. Как определяется молекулярная масса полимеров осмометрическим методом?

9. Как определяется молекулярная масса полимеров криоскопическим методом?

7 Химические свойства полимеров

7.1 Теоретическая часть

Химические превращения полимеров дают возможность создавать многочисленные новые классы ВМС и в широком диапазоне изменять свойства и области применения готовых полимеров. В химии ВМС различают реакции **элементарных звеньев** полимерной цепи и **макромолекулярные реакции**. Реакции звеньев полимерной цепи приводят к изменению химического состава полимера без существенного изменения степени полимеризации. Такие реакции называются **полимераналогичными превращениями**. Это внутримолекулярные химические превращения полимера и реакции его функциональных групп и атомов с низкомолекулярными соединениями.

Общий вид реакций элементарных звеньев



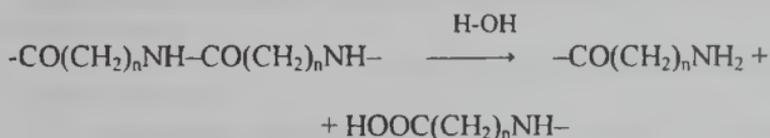
где R - элементарное звено;

X и Y - функциональные группы элементарных звеньев.

Макромолекулярные реакции всегда приводят к изменению степени полимеризации, а иногда и структуры основной цепи полимера. К этим реакциям относятся реакции деструкции полимеров, приводящие к образованию соединений с меньшей молекулярной массой, и **межмолекулярные реакции**, в результате которых образуются пространственные структуры и резко возрастает

молекулярная масса полимера. Деструкция является очень важной реакцией в химии ВМС. Ею пользуются для определения строения ВМС, для получения из природных ВМС ценных низкомолекулярных соединений. Деструкция полимеров может протекать под действием химических агентов (воды, кислот, спиртов, кислорода и т.д.) или под влиянием физических воздействий (тепла, света, ионизирующих излучений, механической энергии и т.д.). Разрыв любой связи в молекуле делит ее на две кинетически самостоятельные единицы. Прочность связей в макромолекуле, так же как и скорость разрыва этих связей, не зависит от молекулярной массы. Разрыв всех связей между элементарными звеньями равновероятен, поэтому при частичной деструкции полимеров обычно образуются не мономерные, а более крупные осколки макромолекулы.

Например, реакция химической деструкции полиамидов (гидролиз) протекает по следующей схеме:



7.2 Лабораторная работа 9 Биокаталитический гидролиз крахмала

Цель работы

1) изучить кинетику гидролиза крахмала под воздействием биокатализатора – амилазы.

2) построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации раствора крахмала.

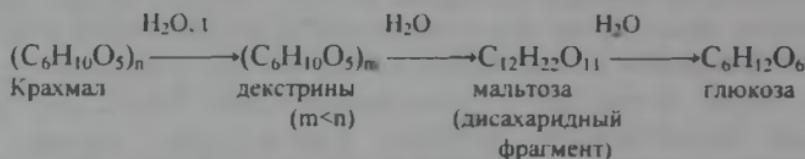
Крахмал – самый распространенный углевод растений, образующийся в результате фотосинтеза; по мере накопления крахмал расщепляется и преобразуется до растворимых соединений, а затем повторно откладывается в виде гранул (зерен) в корнях, семенах, плодах и других частях растений.

Крахмал представляет собой смесь полисахаридов: амилозы (линейный полимер) и амилопектина (разветвленный полимер). Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения и в среднем составляет: ~25 % амилозы и ~75 % амилопектина.

Крахмал – кристаллическое вещество, не растворяется в холодной воде, спирте и эфире; в горячей воде набухает, образуя

клейстер. При быстром нагревании крахмала происходит гидролиз некоторых гликозидных связей с образованием полисахаридов с небольшой степенью полимеризации – **декстринов**, которые лучше растворяются в воде. Полный гидролиз даст D-глюкозу (виноградный сахар).

Схема гидролиза крахмала:



Под действием ферментов гидролиз идет без нагревания. В зависимости от природы фермента образуются различные продукты: декстрины, мальтоза, глюкоза.

Ферменты, гидролизующие крахмал, называются амилазами.

7.2.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

крахмал - 0,08 %-ный раствор;
 йод - 0,1 %-ный раствор в 0,3 %-ном растворе йодистого калия;
 амилаза - 0,1 %-ный раствор

Материалы и приборы:

КФК-2;
 мерные пробирки на 5 и 10 мл;
 кюветы толщиной 0,5 см;
 пипетки на 2 мл.

На приборе КФК-2 с красным светофильтром ($\lambda = 670 \text{ нм}$) и кюветами толщиной 0,5 см измеряют значения оптической плотности содержимого пробирок № 2 – 5 и сравнивают с раствором из пробирки №1.

Таблица 8

№ пробирки	К-во р-ра йода, мл	К-во р-ра крахмала, мл	Вода дистиллированная, мл	Оптическая плотность
1 (р-р сравнения)	0,5	0	4,5	
2	0,5	0,5	4,0	
3	0,5	1,0	3,5	
4	0,5	1,5	3,0	
5	0,5	2,0	2,5	

На основании измерений строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации крахмала.

Ход определения гидролиза крахмала. В мерную пробирку на 10 мл заливают 10 мл 0,08%-ного раствора крахмала, добавляют 0,1 мл раствора амилазы, перемешивают и сразу же отбирают пробу объемом 2 мл, добавляют 0,5 мл раствора йода помещают в пробирку объемом 5 мл, доводят водой до метки и фотоколориметрируют на КФК-2. Далее отбирают пробы крахмала через каждые 10 минут, фотоколориметрируют их и по калибровочному графику определяют концентрацию крахмала в каждой пробе, строят график зависимости концентрации крахмала от времени гидролиза.

Определяют колориметрически по убыванию окраски активность биокатализатора (фермента) и находят начальную скорость реакции.

7.3 Лабораторная работа 10 Изучение кинетики гидролиза полиакриламида

Цель работы:

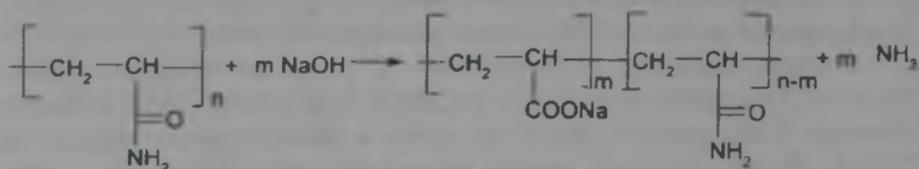
- 1) провести гидролиз амидных связей в боковых функциональных группах полиакриламида;
- 2) оценить степень гидролиза.

Полиакриламид $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ – полимер акриламида. Это твердое аморфное, белое или частично прозрачное вещество без запаха; молекулярная масса 10^4 - 10^7 (в зависимости от условий получения); плотность $1,302 \text{ г/см}^3$ ($23 \text{ }^\circ\text{C}$); температура размягчения $\sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворяется в воде, формамиде, глицерине, этиленгликоле, уксусной кислоте; набухает в диметилсульфоксиде и пропиленгликоле; не растворяется в спиртах, кетонах, ДМФА и неполярных растворителях.

Полиакриламид и сополимеры акриламида – эффективные флокулянты, флотореагенты, диспергаторы, загустители, структурообразователи для почв и др.

В отличие от гидролиза, протекающего с разрывом основной цепи без изменения химического состава полимера (макромолекулярная реакция), при гидролизе боковых функциональных групп изменяется химический состав полимера (реакция элементарных звеньев).

Так, щелочной гидролиз полиакриламида идет по следующей химической схеме:



7.3.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

полиакриламид 0,4 г;
 вода дистиллированная 74 мл;
 2 н раствор NaOH 6 мл;
 0,100 н раствор HCl;
 фенолфталеин;
 глицерин

Оборудование:

трехгорлый реактор на 100 мл;
 обратный холодильник;
 мешалка электрическая;
 термометр до 200 °С;
 воронка;
 глицериновая баня;
 плитка электрическая;
 пипетка для отбора проб на 2 мл;
 груша резиновая;
 колба коническая емкостью 100 мл;
 бюретка на 25 мл.

Ход работы

В трехгорлый реактор на 100 мл с термометром, мешалкой и обратным холодильником (рисунок 5) загрузите 0,4 г полиакриламида и, тщательно смывая его остатки с воронки, добавьте 74 мл дистиллированной воды; всыпьте кипелки и нагрейте на глицериновой бане до температуры 95-100 °С при постоянном перемешивании. Затем добавьте 6 мл 2 н раствора NaOH, продолжая перемешивание еще в течение 1 минуты. Сразу же отберите пробу объемом 2 мл на анализ. Пробу разбавьте дистиллированной водой и оттитруйте 0,100 н раствором HCl по фенолфталеину. По расчетной формуле (22) определите концентрацию щелочи в реакционной массе до начала опыта.

Реакционную массу продолжайте нагревать до кипения. Момент закипания реакционной массы примите за начало процесса. Через 15 минут вновь отберите пробу (2 мл). В случае бурного

пенообразования следует ненадолго снять нагрев и выключить мешалку.

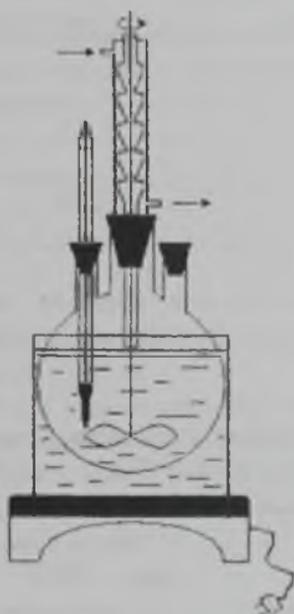


Рисунок 5 – Установка для проведения реакции гидролиза полиакриламида

Поддерживая постоянное кипение реакционной массы, отбирайте пробы на анализ каждые полчаса выдержки в течение 2 часов.

По результатам титрования рабочих проб определите концентрацию щелочи в реакционной массе (для $\tau_2 = 15$ мин, $\tau_3 = 45$ мин и т.д.) и затем рассчитайте по формуле (23) степени гидролиза.

Опытные и расчетные данные внесите в таблицу 9

Таблица 9

№ п/п	Время отбора пробы, мин	τ, т	Объем HCl, пошедший на титрование, мл	Концентрация щелочи в реакционной массе, моль/л	Степень гидролиза, %
1	0				
2	15				
3	45				
4	75				
5	105				
6	135				

Примечание: только при кипении аммиак выделяется из реакционной массы и гидролиз становится необратимым. Без кипения реакция не идет.

7.3.2 Обработка результатов эксперимента

1. Исходная концентрация ПАА (полиакриламида) в момент начала гидролиза в моль/л:

$$C_{\text{ПАА}} = \frac{m_{\text{ПАА}} \cdot 1000}{M_{\text{звена}} \cdot V_{\text{р.м}}} \quad (21)$$

где $m_{\text{ПАА}}$ – навеска полимера, г;

$M_{\text{звена}}$ – молярная масса элементарного звена полимера (71 г/моль);

$V_{\text{р.м}}$ – объем реакционной массы (74 мл воды + 6 мл NaOH).

2. Концентрация щелочи в реакционной массе до начала реакции (контрольная проба) в моль/л:

$$C_{\text{щ}(\tau=0)} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V}, \quad (22)$$

где V – объем пробы (2 мл);

$C_{\text{щ}}$ – молярная концентрация эквивалента щелочи.

3. Концентрация щелочи в реакционной массе в момент времени « t » (рабочие пробы):

$$C_{\text{щ}}(\tau = 15); \quad C_{\text{щ}}(\tau = 45); \quad C_{\text{щ}}(\tau = 75) \text{ и т.д.}$$

4. Число молей гидролизованных звеньев полимера равно числу молей израсходованной щелочи, следовательно, степень гидролиза в каждый момент времени:

$$\alpha_{(\tau=\tau_i)} = \frac{C_{\text{щ}(\tau=0)} - C_{\text{щ}(\tau=\tau_i)}}{C_{\text{ПАА}}} \quad (23)$$

По полученным результатам постройте график зависимости степени гидролиза α от времени τ (мин).

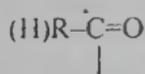
Сделайте вывод о содержании звеньев акрилата натрия в макромолекулах гидролизованного полиакриламида.

7.4 Лабораторная работа 11 Ацилирование поливинилового спирта муравьиной кислотой

Цель работы:

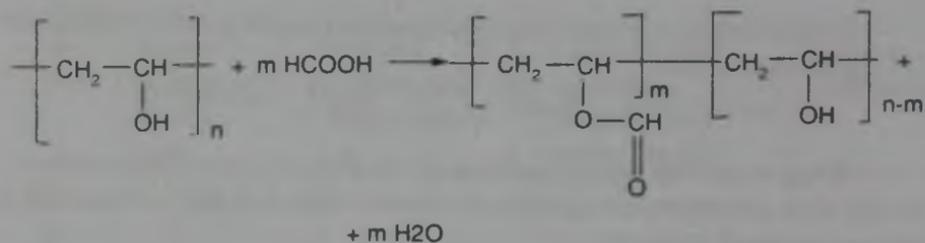
- 1) провести реакцию ацилирования поливинилового спирта (ПВС) муравьиной кислотой;
- 2) сделать анализ на содержание образовавшихся формиатных групп и определить состав полученного сополимера «ПВФ-ПВС»;
- 3) определить степень ацилирования.

Реакцией ацилирования называется введение в молекулу нуклеофила ацильной группы



В данном случае нуклеофилом выступает спирт (ПВС), а в качестве ацильной группы - кислотный остаток муравьиной кислоты (реакция формилирования).

Реакция ацилирования полимерного спирта низкомолекулярной муравьиной кислотой относится к реакциям звеньев полимерной цепи (см. раздел 7.1). Образование винилформиатных звеньев идет по следующей схеме:



ПВС

ПВФ-ПВС

Ацилированию подвергается часть гидроксильных групп, поэтому образуется сополимер ПВФ (поливинилформиат)-ПВС. ПВФ очень легко гидролизуется и может быть омылен нагреванием с разбавленной щелочью (и даже с водой). На этом основано определение состава сополимера.

7.4.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

поливиниловый спирт – 1 г;
 муравьиная кислота – 5 мл (85 %-ная);
 ацетон (растворитель) – 15 мл;
 раствор гидроксида натрия – 0,5 н;
 раствор HCl – 0,500 н;
 фенолфталеин;

Посуда и оборудование:

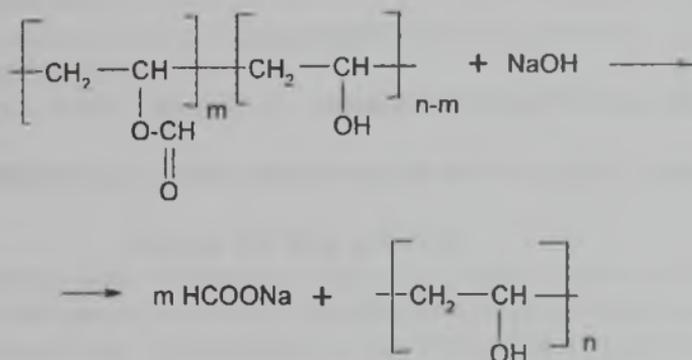
стеклянный бюкс;
 пипетка;
 химический стакан V = 1 л;
 ножницы;
 коническая колба на 100 мл;
 водяная баня;
 обратный холодильник;
 чашка Петри.

Ход работы. В стеклянном бюксе взвесьте 1 г поливинилового спирта и прилейте из пипетки 5 мл 85 %-ной муравьиной кислоты. Тщательно перемешайте, закройте крышку бюкса и выдержите при комнатной температуре в течение суток. По окончании ацилирования реакционную массу разбавьте 5 мл ацетона и высадите маленькими порциями в литровый стакан с водой, меняя воду после каждой высаженной порции. Высаженный полимер промойте под струей проточной воды до исчезновения запаха, подсушите фильтровальной бумагой, измельчите ножницами и растворите в 10 мл ацетона, после чего проведите повторное высаживание. Из высаженного полимера сформируйте плоскую лепешку и высушите ее на воздухе.

Высушенный полимер взвесьте, проведите анализ на формиатные группы и рассчитайте состав полученного сополимера.

7.4.2 Методика определения формиатных групп в сополимере

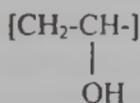
Метод основан на омылении формиатных звеньев раствором щелочи:



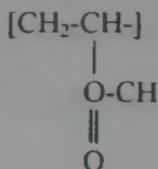
Взвесьте 1 г сополимера с точностью до 0,01г, измельчите ножницами и поместите в коническую колбу на 100 мл. К навеске прилейте 25 мл 0,5 н раствора NaOH (предварительно установленного по 0,500 н раствору HCl) и кипятите с обратным холодильником на водяной бане до полного растворения полимера (~ 2 часа). Перед окончанием выдержки добавьте через обратный холодильник фенолфталеин. Если раствор не окрасился, то добавьте 5 мл раствора NaOH и кипятите еще 5 минут. Если раствор не обесцветился, то прекратите нагрев, охладите колбу под струей проточной воды и титруйте 0,500 н раствором HCl,

Рассчитайте процентное содержание винилформиатных звеньев, а затем сделайте перерасчет на мольные доли мономерных звеньев и определите состав сополимера.

7.4.3 Обработка результатов



$$M_{\text{ПВС}} = 44$$



$$M_{\text{ПВФ}} = 72$$

$$\% \text{ ВФ звеньев} = \frac{(C_{\text{ш}} V_{\text{ш}} - C_{\text{к-тм}} V_{\text{к-тм}}) \cdot 72}{1000 \cdot \text{навеска (г)}} \cdot 100 \% \quad \text{W} \quad (24)$$

$$\% \text{ ПВС} = 100 \% - \% \text{ ВФ звеньев.}$$

Сделайте перерасчет на мольные доли мономерных звеньев:

Мольная доля ВФ звеньев:

$$X = \frac{W_{\text{ВФ}}/M_{\text{ВФ}}}{W_{\text{ВФ}}/M_{\text{ВФ}} + W_{\text{ПВС}}/M_{\text{ПВС}}} \quad (25)$$

Мольная доля ПВС-звеньев: $1-X$.

Состав сополимера – это мольное соотношение мономерных звеньев:

$$\frac{\text{ВФ}}{\text{ПВС}} = \frac{X}{1-X} \quad (26)$$

Степень этерификации (ацилирования) – отношение числа ацилированных звеньев (винилформиатных) к общему числу звеньев, выраженное в процентах:

$$\alpha = X \cdot 100 \% \quad (27)$$

$$\frac{1 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,0227 \text{ моль} \cdot 72 = 1,636 \text{ г (полная этерификация)}$$

$$\Delta m (100\%) = 1.636 \text{ г} - 1 \text{ г} = 0,636 \text{ г} \quad \alpha = \frac{\Delta m \text{ факт.}}{0,636} \cdot 100\% \quad (28)$$

Проведите анализ полученных результатов и сделайте вывод.

7.5 Лабораторная работа 12 Этерификация поливинилового спирта уксусным ангидридом

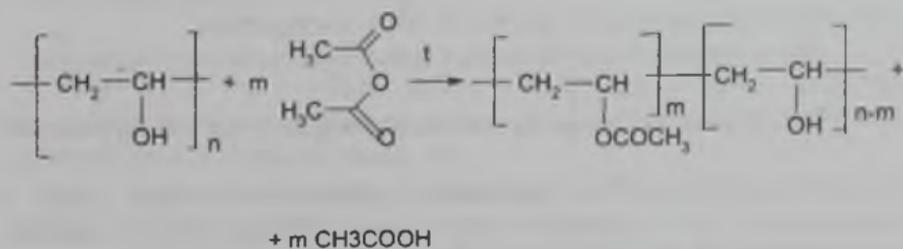
Цель работы:

- 1) провести реакцию этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом;
- 2) определить содержание ацетатных групп в полученном сополимере;
- 3) определить состав сополимера в массовых и мольных процентах.

Этерификация – образование сложного эфира – разновидность реакции ацилирования, это так называемое О-ацилирование (ацильная группа «подводится» к кислороду спирта). В качестве ацилирующего средства в данной работе используется уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. При реакции со спиртом идет алкоголиз ангидрида, приводящий к образованию ацетильной группы $\text{CH}_3\text{-CO-}$, которая и соединяется с кислородом спирта (реакция ацетилирования).

Реакция этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом относится к типу реакций элементарных звеньев, идущих без изменения степени полимеризации.

Поскольку ацетилированию подвергаются не все гидроксильные группы спирта, то образуется сополимер ПВА (поливинилацетат) – ПВС (поливиниловый спирт):



ПВА - ПВС

Уксусный ангидрид ведет реакцию этерификации необратимо, однако, это не сильное ацилирующее средство, поэтому для ускорения

реакции в лабораторной работе дополнительно используется ацетат натрия.

7.5.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

поливиниловый спирт – 3 г;
уксусный ангидрид – 40 г;
ацетат натрия (безводный) – 3 г;
раствор гидроксида натрия ~ 0,5 н
фенолфталеин;
ацетон;
раствор соляной кислоты 0,500 н;
метилловый оранжевый;

Посуда и оборудование:

круглодонная колба (100 мл);
обратный холодильник;
стакан (2 л);
стеклянная палочка;
чашка Петри;
стакан (100 мл);
водяная баня;
электрическая плитка;

Ход работы

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, поместите 3 г поливинилового спирта, 40 г уксусного ангидрида, 3 г ацетата натрия и нагревайте в течение 1,5 – 2 часов на водяной бане, а затем на электрической плитке до полного растворения полимера. Полученный раствор тонкой струйкой при непрерывном перемешивании вылейте в большой стакан (объемом 2 литра), наполненный на $\frac{3}{4}$ горячей водой. Раствор приливайте порциями по 5 – 10 мл. Высаженный полимер перенесите в чашку Петри. Заменяя горячую воду в стакане, выделите следующие порции полимера описанным способом.

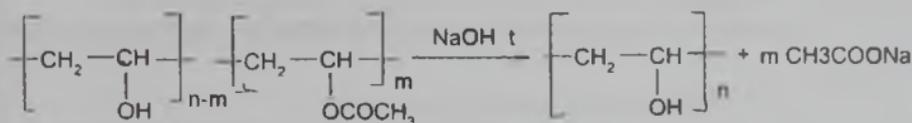
Осажденный полимер промойте водой под краном до нейтральной реакции промывных вод по метилловому оранжевому.

Для полного удаления уксусной кислоты промытый полимер растворите в небольшом количестве ацетона и осадите его горячей водой вышеописанным способом. Полученный полимер сформируйте в виде лепешки и высушите при комнатной температуре.

Далее определите содержание ацетатных групп в сополимере.

7.5.2 Методика определения ацетатных групп в сополимере

Метод основан на щелочном омылении ацетатных групп в сополимере с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой. При нагревании со щелочью сложный полиэфир гидролизуеться необратимо с образованием карбоновой кислоты (в виде соли) и поливинилового спирта:



В круглодонную колбу поместите 1 г измельченного и высушенного сополимера, взвешенного с точностью до 0,01 г, и прилейте из бюретки 50 мл раствора гидроксида натрия точно установленной концентрации (см. ниже). К колбе присоедините холодильник и нагревайте на кипящей водяной или песчаной бане в течение 5-6 часов. После охлаждения содержимое колбы оттитруйте в присутствии фенолфталеина 0,500 н раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Одновременно проведите контрольный опыт без навески.

Для установления точной концентрации раствора щелочи проведите титрование 10 мл щелочи 0,500 н раствором соляной кислоты и рассчитайте по формуле:

$$C_{\text{щ}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot 0,500}{V_{\text{щ}}} \quad (29)$$

где $C_{\text{щ}}$ - точная молярная концентрация эквивалента щелочи.

7.5.3 Обработка результатов

1. Содержание ацетатных групп «а» (в %) в сополимере определяется по формуле:

$$a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0295}{g} \cdot 100, \quad (30)$$

где V_1 и V_2 - объем 0,500 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование 50 мл контрольной и анализируемой (рабочей) пробы соответственно, мл;

f - поправочный коэффициент 0,500 н раствора соляной кислоты, равный единице;

0,0295 - количество ацетатных групп, соответствующее

1 мл 0,005 н раствора соляной кислоты;

g - навеска сополимера, г.

Из анализа результатов двух проб принимаем среднее значение ($a_{\text{средн}}$).

2. По содержанию функциональных групп в сополимере можно рассчитать состав сополимера по формуле:

$$X_1 = \frac{a \cdot M_1}{M_{\text{ф.гр}}}, \quad (31)$$

где X_1 – содержание винилацетатных звеньев в сополимере;
 M_1 – молекулярная масса винилацетатного звена (равная 86,1);

$M_{\text{ф.гр}}$ – молекулярная масса функциональной группы (для ацетатной группы = 59);

a – содержание ацетатных групп, % (масс.).

Содержание звеньев ПВС (X_2) в сополимере будет равно

$$X_2 = 100 - X_1 \quad (32)$$

3. Пересчет состава сополимера из % (масс.) в % (мол) проводят по формулам:

$$v_1 = \frac{X_1/M_1}{X_1/M_1 + X_2/M_2} \cdot 100 \quad (33)$$

$$v_2 = \frac{X_2/M_2}{X_1/M_1 + X_2/M_2} \cdot 100 \quad (34)$$

где X_1 и X_2 – содержание звеньев ПВА и ПВС, % (масс.);

v_1 и v_2 – содержание звеньев ПВА и ПВС, % (мол);

M_1 и M_2 – молекулярные массы ПВА и ПВС.

$$\text{Мольное соотношение ПВА : ПВС} = v_1 : v_2 \quad (35)$$

Проанализируйте полученные результаты и сделайте вывод об однородности вещества по химическому составу.

Контроль усвоенных знаний

1. Что обозначает термин «деструкция» полимеров? Какие виды деструкции полимеров вы знаете? Охарактеризуйте их.
2. В чем заключается окислительная деструкция полимеров?
3. Охарактеризуйте реакции химической и физической деструкции полимеров.
4. Расскажите об основных типах химических превращений полимеров.
5. Чем обусловлено различие в реакционной способности функциональных групп полимера и его низкомолекулярного аналога?
6. Какие реакции могут приводить к сшиванию макромолекул?
7. Напишите схему реакции гидролиза полиакриламида.
8. Сравните химический состав полимера до и после гидролиза.
9. Что обозначает термин «полимераналогичные превращения»?
10. Какие реакции называются «макромолекулярными»?

8 Полимерные композиционные материалы

8.1 Теоретическая часть

Большинство полимеров не обладает комплексом свойств, которые необходимы материалам на их основе. Одним из способов создания материалов с требуемым комплексом свойств является использование **композиций** различных материалов, сочетание свойств которых дает эффект, равносильный созданию нового материала. Свойства последнего качественно отличаются от свойств каждого из составляющих компонентов.

Наиболее широко применяемыми полимерно-композиционными материалами (ПКМ) являются пластмассы.

Пластические массы, изготавливаемые на основе полимеров, могут быть **однофазными** (гомогенными) – это простые композиции, состоящие в основном из полимера с добавкой небольших количеств других компонентов (стабилизатора, красителя и т.д.). В гомогенных пластмассах полимер является главным компонентом, определяющим свойства материала; остальные компоненты растворены в полимере.

Более сложные пластмассы, называемые **композиционными** (композитами), состоят из полимера и значительных количеств наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, красителей.

В физико-химическом отношении ПКМ – это **гетерофазные** (гетерогенные) системы, полимер в которых выполняет функцию **дисперсионной среды** (связующего, матрицы); остальные компоненты диспергированы в полимере, являются самостоятельными фазами и отделены друг от друга поверхностью раздела.

К полимерным композиционным материалам помимо пластмасс относятся синтетические клеи, лаки, эмали.

8.2 Лабораторная работа 13 Получение быстротвердеющего клея ФР-12

Цель работы:

1) освоить способ получения продукта поликонденсации на примере системы резорцин – формальдегид;

2) получить композиционный клей на основе синтезированной смолы.

Клеи – растворы или дисперсии высокомолекулярных органических или неорганических веществ, применяемые для соединения (склеивания) различных материалов. Склеивание происходит в результате затвердевания клея путем испарения растворителя или за счет химических превращений, полимеризации или поликонденсации компонентов клея. Для уменьшения усадки, возникающей в процессе затвердевания клеевой пленки, в клей вводят **наполнители**. С целью повышения эластичности клеевой пленки вводят **пластификаторы**.

По происхождению различают природные (животные, растительные, минеральные) и синтетические клеи. Синтетические клеи представляют собой растворы полимеров в органических растворителях, а также эмульсии и дисперсии полимеров или смолы, не содержащие растворителей.

Синтетические клеи делят на 3 основные группы:

- терморезактивные
- термопластичные
- эластомерные (на основе каучуков).

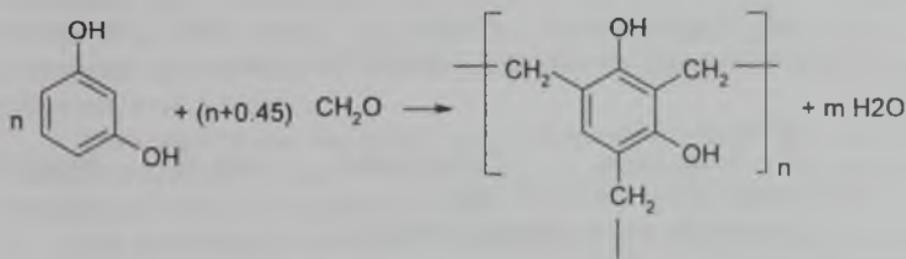
Терморезактивные клеи содержат полимеры (смолы), **необратимо отверждающиеся** (подвергающиеся структурированию) при нагревании или в присутствии специальных отвердителей. К ним относятся клеи на основе феноло-формальдегидных, резорцин-формальдегидных, карбамидных, эпоксидных и других полимеров.

Особенностью термореактивных резорцино-формальдегидных полимеров является быстрота отверждения и возможность вводить значительные количества разнообразных пластификаторов. Резорцин не токсичен, что выгодно отличает его от фенола.

Высокая реакционная способность резорцина позволяет проводить его конденсацию с альдегидами без катализаторов (кислот, щелочей, солей).

Нетоксичность резорцино-формальдегидных полимеров, высокая скорость их отверждения позволяет использовать полимеры в стоматологической практике. На основе резорцино-формальдегидных смол получают различные клеи и, в частности, получаемый в данной работе клей ФР-12 с пластификатором. Клей устойчив к керосину, машинному маслу и воде.

Реакция поликонденсации резорцина с формальдегидом протекает по схеме:



8.2.1 Экспериментальная часть

Исходные материалы:

мономеры – резорцин – 20 г и формалин 40 %-ный – 20 г; пластификатор – глицерин – 3 г; наполнитель – параформ – 4,6 г (11,5 % от массы полимера);

Посуда и оборудование:

трехгорлая колба на 100 мл; обратный холодильник; мешалка; термометр до 100 °С; стакан химический на 250 мл; образцы древесины; водяная баня.

Ход работы

Исходные мономеры поместите в трехгорлую колбу (емкостью 100 мл), снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром; медленно нагревайте при постоянном перемешивании на водяной бане по достижении температуры смеси 85-87 °С. Внимательно следите за температурой и не допускайте ее превышения во избежание образования «козла» в колбе.

Полученную смолу (густой, вязкий сироп) незамедлительно смешайте с параформом и глицерином в стакане до получения однородной массы. Полученным клеем склейте образцы древесины и отвердите в сушильном шкафу при температуре не более 80 °С.

После отверждения (~30 мин) проверьте склеивающую способность клея ФР-12.

Свои наблюдения при выполнении синтеза кратко изложите в выводах.

8.3 Лабораторная работа 14 Получение «мипоры» - вспененной карбамидоформальдегидной смолы

Цель работы:

- 1) освоить лабораторный способ получения карбамидоформальдегидной смолы;
- 2) приготовить из смолы пенопласт.

Карбамидоформальдегидные (другое название мочевиноформальдегидные) смолы используют в виде жидких растворов различной вязкости, порошков, вспененных или пастообразных масс. Получение этих смол основано на процессах поликонденсации.

Под влиянием отвердителей или тепла мочевиновые смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В качестве отвердителей используют лимонную, молочную и шавелевую кислоты, а также хлористый аммоний.

Соотношение исходных веществ – мочевины и формальдегида – меняется в зависимости от назначения смолы и способа ее конденсации.

Характер и скорость взаимодействия мочевины с формальдегидом в водном растворе зависят от условий реакции.

В отсутствие катализатора взаимодействие мочевины с формальдегидом в разбавленных растворах идет очень медленно, а в концентрированных протекает быстрее и со значительным

выделением тепла, обуславливающим кипение смеси даже при прекращении нагревания; при этом конденсация осуществляется сразу по нескольким направлениям.

Щелочи и аммиак оказывают каталитическое действие на процесс поликонденсации.

Исключительно важную роль при получении карбамидных смол имеет рН реакционной среды и температура.

На основе мочевиноформальдегидной смолы (МФС) производят пенопласты – легкие тепло- и звукоизоляционные пористые материалы. Микрочаеистый материал получают путем отверждения вспененной МФС. Понижение хрупкости достигается введением пластификатора (глицерина или гликолей) в смесь мочевины и формальдегида.

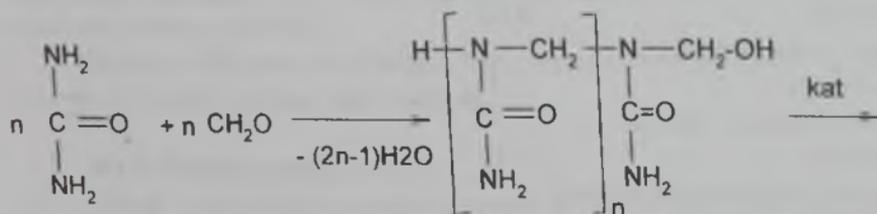
Пенопласты готовят в виде блоков, плит и крошки.

Один из пенопластов – «мипора» - пеноматериал с замкнутым строением пор, заполненных воздухом; более чем в 10 раз легче пробки и в 2 раза менее теплопроводен, чем пробка (коэффициент теплопроводности 0,024 – 0,033 Вт/(м·°С). Устойчив к горению, коррозии, неводостоек.

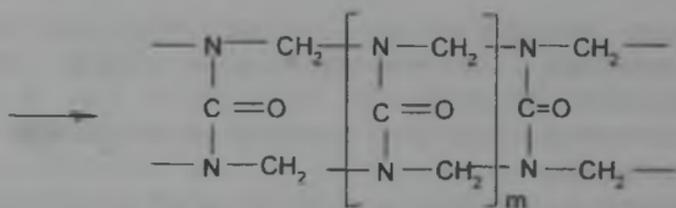
Применяется для изоляции холодильных установок, хранилищ сжиженных газов и др., а также для звукоизоляции и создания хорошей акустики в зрительных залах.

При получении «мипоры» карбамид и формальдегид берутся в мольном соотношении 1:1,7 – 1:1,8, а глицерин добавляется в количестве ~20 % от массы карбамида.

Основные реакции, идущие при получении карбамидоформальдегидной смолы с последующим ее отверждением:



Конденсационный р-р
(полиметиленкарбамид)



смола

Стадии получения «мипоры»:

- 1) получение конденсационного раствора (раствора МФС);
- 2) приготовление пенообразующего раствора;
- 3) образование пены;
- 4) отверждение пены и ее сушка.

8.3.1 Экспериментальная часть

Реактивы:

Исходные мономеры:

карбамид 15 г
 формалин 40 % (можно заменить
 расчетным количеством
 параформа 36,1 г

Катализатор отверждения:

фосфорная кислота 60 % 28,5 г

ПАВ:

лаурилсульфат 2,73 г
 кокомид 0,8 г

Пластификатор:

глицерин 3 г

Стабилизатор пены:

резорцин 0,4 г
 раствор гидроксида натрия

Посуда и оборудование:

колба трехгорлая;
 обратный холодильник;
 мешалка;
 термометр;
 водяная баня;
 фарфоровый стакан емк. 1 л;
 формочка

Ход работы

В колбу поместите карбамид, глицерин и формалин, предварительно подщелоченный раствором гидроксида натрия до pH = 6 по универсальной индикаторной бумаге или pH-метру. Смесь нагревайте в течение 3 часов при перемешивании на водяной бане

при 90-95 °С, после чего содержимое колбы нейтрализуйте раствором гидроксида натрия. Полученный конденсационный раствор представляет собой вязкую жидкость.

Для получения пенообразующего раствора в фарфоровый стакан поместите фосфорную кислоту, резорцин, ПАВ, 26 мл дистиллированной воды и перемешивайте до образования однородного раствора. Затем мешалкой (скорость вращения 350 об/мин) взбейте пену, продувая сквозь раствор воздух до тех пор, пока пена не приобретет устойчивость.

В стакан с пеной быстро влейте полученный полимер, разбавленный 25 мл дистиллированной воды. Сильно взбивайте смесь в течение 10 мин, перенесите смесь в формочку и отверждайте 1,5 – 2 часа при комнатной температуре. Отвержденный пенопласт выньте из формы и сушите четверо суток. (За время отверждения и сушки объем пенопласта уменьшается на 20 %). Пенопласт представляет собой белый, хрупкий на излом, пористый материал.

Свои наблюдения о ходе работы и характеристику полученного пенопласта представьте в выводах.

8.4 Лабораторная работа 15 Получение алкидного лака на основе модифицированной глифталевой смолы

Цель работы:

- 1) ознакомиться с химией и технологией получения алкидных лаков;
- 2) исследовать условия синтеза и различные рецептуры для получения алкидного лака;
- 3) предложить рецептуру алкидного лака, обладающего хорошей адгезией к поверхности испытываемого образца и влагонепроницаемостью.

Данная лабораторная работа предлагается студентам 4-го курса в качестве учебно-исследовательской.

8.4.1 Теоретическая часть

Лаки – растворы пленкообразующих веществ в растворителях, применяемые для защитных или декоративных покрытий. Основная составная часть лаков – **пленкообразователь**, вещество, которое при нанесении на поверхность тонким слоем образует достаточно прочную пленку.

К синтетическим пленкообразующим веществам относятся полиэфирные, фенолоформальдегидные, аминокформальдегидные,

эпоксидные олигомеры и другие поликонденсационные полимеры с низкой степенью полимеризации ($M_n = 1500 - 5000$). Эти полимеры способны растворяться в органических растворителях: толуоле, ксилолах, уайт-спирите, сольвенте, образуя вязкие растворы.

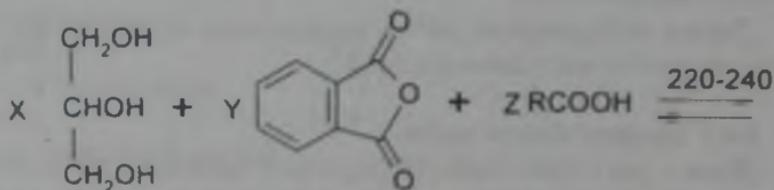
Процесс образования лаковой пленки (высыхание лака) сводится к улетучиванию растворителя. Если пленкообразователь не реакционноспособен, то после высыхания он образует пленку из линейных полимеров, плавкую и растворимую. Если же пленкообразователь реакционноспособен, то помимо улетучивания растворителя, в нем протекают химические реакции, приводящие к образованию пленки **сетчатого** строения, неплавкой и нерастворимой.

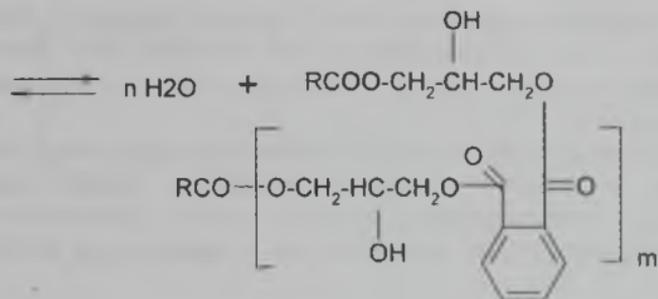
Большое техническое значение имеют **модифицированные** глифталевые полимеры (их называют **алкидами**), которые получают взаимодействием фталевого ангидрида, глицерина и одноосновных высших жирных кислот (ВЖК). Последние вводят в реакцию в виде индивидуальных органических соединений или в составе растительных масел. Модифицирование жирными кислотами растительных масел (подсолнечного, соевого и др.) ускоряет процесс отверждения и способствует образованию твердых прочных пленок.

Для придания некоторым специфических свойств в алкиды вводят дополнительные компоненты, например, канифоль, эпоксидную смолу, бензойную кислоту.

8.4.2 Получение алкидных смол и лаков

Химизм процесса. Основная реакция при синтезе алкидных смол – полиэстерификация, например, в случае синтеза модифицированной глифталевой смолы:





где R – алкил; $m > 2$

Пленкообразующие свойства алкидных смол зависят главным образом от степени полиэтерификации, которая в свою очередь, определяется избытком одного из многофункциональных реагентов. На практике всегда применяют избыток многоатомного спирта, который характеризуют избытком групп –ОН в рецептуре алкидных смол. При синтезе алкидов, применяемых в качестве пленкообразующих, избыток групп –ОН не должен превышать 20 %, так как образование сетчатой структуры может произойти уже при синтезе, и полимер потеряет способность растворяться (произойдет **желатинизация**).

Максимальная степень полиэтерификации характеризуется максимальной молекулярной массой при условии наиболее полного использования реакционноспособных групп (–COOH) в молекулах исходных компонентов. Максимальную степень полиэтерификации (P) можно рассчитать для любой рецептуры алкидных смол по уравнению Карозерса, исходя из средней функциональности системы (Φ):

$$P = 2/\Phi, \quad (36)$$

где P – степень завершенности реакции;

Φ – число функциональных групп, приходящихся на 1 моль реакционной смеси в момент желатинизации.

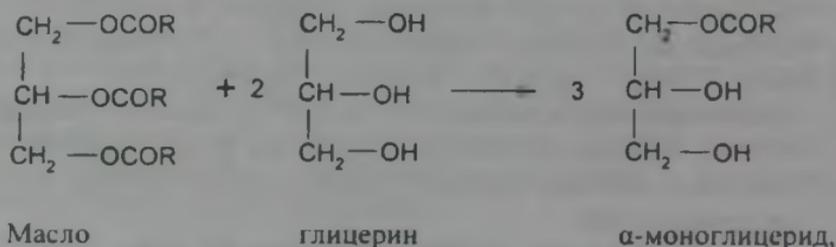
Степень полиэтерификации возрастает с увеличением содержания монофункционального компонента – жирных кислот.

Алкиды обычно получают двумя способами: **жирнокислотным** и **алкоголизным**.

По жирнокислотному способу процесс проводят в одну стадию при 220 – 240 °С и одновременной загрузке всех компонентов. Преимущества этого метода – одностадийность, отсутствие потерь глицерина.

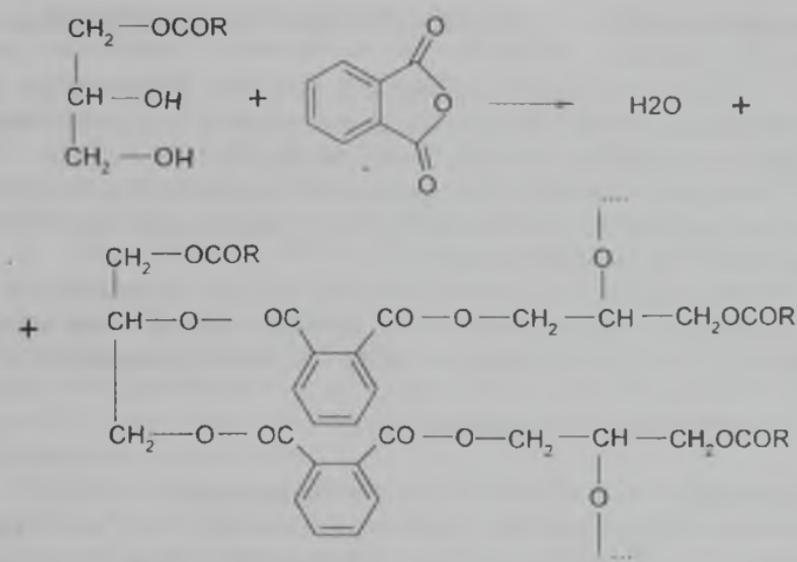
Жирнокислотным способом можно получать алкиды различного строения в широком диапазоне рецептур. Однако применение свободных ненасыщенных жирных кислот растительных масел затруднено вследствие сложности их извлечения из растительного сырья.

Алкоголизным способом можно модифицировать алкиды без расщепления масла. В этом случае процесс проводится в две стадии. Вначале проводят алкоголиз масла многоатомным спиртом в присутствии щелочных катализаторов (KOH, NaOH, Na₂CO₃) при 220-230 °С (стадия переэтерификации).

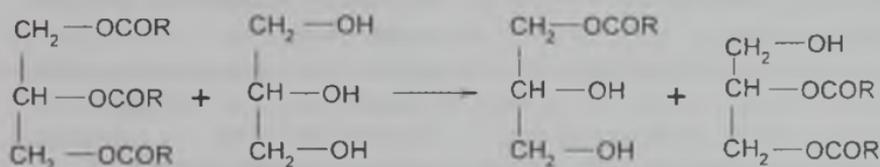


где R – остаток жирной кислоты.

На второй стадии полученные моноглицериды этерифицируют фталевым ангидридом. Моноглицериды вступают в реакцию как двухатомные спирты, и в результате образуется линейная молекула алкида с блокированной третьей гидроксильной группой.



Варьируя соотношением исходных компонентов на стадии алкоголиза, можно получать смесь моно- и диглицеридов с различным соотношением последних. Например, при соотношении масло : глицерин = 1:1 получается смесь моно- и диглицеридов в мольном соотношении 1:1.



Диглицериды, будучи одноатомными спиртами, обрывают рост цепи макромолекулы, и, таким образом, изменяя исходное соотношение масло : глицерин, можно влиять на молекулярную массу получаемого алкида.

Контроль реакций алкоголиза обычно проводится визуально по растворимости реакционной массы в этаноле. Этот способ основан на том, что **исходное масло в этаноле не растворяется, а неполные эфиры глицерина растворимы.**

Окончание стадии алкоголиза необходимо устанавливать как можно более точно, так как в случае незавершенного процесса в реак-

ционной массе может остаться достаточное количество непрореагировавшего глицерина.

И если в реактор раньше времени загрузить фталевый ангидрид, он этерифицирует все три гидроксильные группы глицерина с образованием немодифицированного плохо растворимого полиэфира.

Вторую стадию (полиэтерификацию) контролируют по изменению содержания карбоксильных групп в реакционной массе (которое оценивается кислотным числом).

Отверждение алкидной пленки на воздухе происходит за счет окислительной полимеризации по двойным связям ненасыщенных жирных кислот растительных масел при обычной температуре.

8.4.3 Экспериментальная часть

Реактивы:

фталевый ангидрид – 30 г (0,2 моль);

глицерин – 21,2 г (17,2 мл; 0,23 моль);

масло растительное (подсолнечное) – 64,4 г (71,5 мл; 0,23 моль,

М.м. ср. = 280 г/моль; $\rho = 0,9 \text{ г/см}^3$)

этиловый спирт – 30 мл

ксилол ($\rho = 0,87 \text{ г/см}^3$) – 5-6 мл (для реакции);

карбонат натрия (или щелочь) – 4-6 г;

органический растворитель для приготовления лака (уайт-спирит, ксилол, сольвент)

Оборудование:

круглодонная 3-х – 4-х - горлая колба на 200-250 мл

песчаная баня;

термометр на 300 °С;

ловушка для отделения воды (ловушка Дина-Старка);

мешалка;

холодильник Либиха;

обратный холодильник; разделительная воронка;

колбы для титрования емкостью 100 мл;

бюретка на 10 мл;

пипетка для отбора проб;

образцы древесины для нанесения лака

Ход работы

В реактор (3-х – 4-х – горлая колба) загрузите растительное масло, глицерин, карбонат натрия (катализатор переэтерификации) и при работающей мешалке повышайте температуру реакционной массы до 235-240 °С. При этих условиях идет реакция переэтерификации. Полноту этой реакции определите по растворимости пробы в этаноле – проба должна раствориться в спирте.

Следующую стадию (поликонденсацию) можно осуществить двумя способами – **блочным и азеотропным**. Азеотропный метод дает возможность получать продукты более светлого цвета; это объясняется тем, что при азеотропном способе вязкость реакционной массы ниже, чем при блочном, и поэтому побочные реакции разложения исходных продуктов, протекающие при местных перегревах реакционной массы, практически исключаются.

В лабораторной работе поликонденсация проводится по азеотропному методу. Суть его в том, что полученную на первой стадии смесь неполных эфиров (моноглицеридов) на второй стадии этерифицируют фталевым ангидридом в присутствии растворителя – ксилола, который образует с выделяющейся водой азеотропную смесь ($t_{\text{кип.}} = 95 \text{ }^\circ\text{C}$), поэтому удаление реакционной воды из реактора идет в виде азеотропа с ксилолом.

После окончания стадии переэтерификации в реактор загрузите ксилол (3-5 % от общей массы смеси в реакторе), а затем фталевый ангидрид (ФА). Если используется кристаллический ФА, то перед его загрузкой охладите реакционную массу до $\sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$. Это необходимо для предотвращения возгонки загружаемого ФА. Загрузка ФА проводится небольшими порциями. **При несоблюдении этого условия выделяющаяся реакционная вода может вызвать сильное вспенивание или даже выброс реакционной массы из реактора.**

Реакцию поликонденсации ведите до тех пор, пока в ловушке не перестанет увеличиваться слой азеотропной смеси. Азеотроп необходимо охладить и перенести в разделительную воронку. Отстоявшийся от воды ксилол отделите; его можно использовать повторно.

Измерьте количество выделившейся реакционной воды. Завершение стадии поликонденсации определите по **кислотному числу**.

Для приготовления алкидного лака полученную глифталевую смолу растворите в одном из растворителей: уайт-спирите, ксилоле, сольвенте или в их смеси. Обычно лаки готовят в виде 40 – 60 %-ных растворов. Растворение и смешение проводят в аппарате с мешалкой.

Важнейшими свойствами лаковых пленок является адгезия к поверхности (сцепляемость), твердость, влагонепроницаемость и др. Полученный лак нанесите на образцы древесины и после высыхания испытайте на прочность сцепления и влагонепроницаемость.

Контроль усвоенных знаний

1. Какие способы проведения поликонденсации вы знаете? Охарактеризуйте их.
2. Напишите уравнение поликонденсации фенола и формальдегида.
3. Напишите уравнение поликонденсации мочевины и формальдегида.
4. Напишите уравнение поликонденсации глицерина и фталевого ангидрида.
5. Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.
6. Цель и сущность модификации полиэфиров.
7. Суть жирнокислотного способа получения алкидных смол.
8. Суть алкоголизного метода синтеза алкидных смол.
9. Что такое перэтерификация (алкоголиз)? Напишите уравнение перэтерификации масла многоатомным спиртом (глицерином).
10. Подберите мольное соотношение глицерина и масла для получения только моноглицеридов в результате реакции алкоголиза.
11. Почему нельзя загружать фталевый ангидрид до полного окончания реакции перэтерификации?
12. Что такое желатинизация?

Литература

- 1 Бортников В. Т. Основы технологии переработки пластмасс. – Ленинград : Химия, 1983. – 400 с.
- 2 Брацыхин Е. А. Технология пластических масс. – Ленинград : Химия, 1983. – 400 с.
- 3 Григорьев А. Г., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М. : Высшая школа, 1986. – 494 с.
- 4 Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов. – М. : Высшая школа, 1992. – 512 с.
- 5 Краткая химическая энциклопедия. Т. 1-5. – М. : Советская энциклопедия, 1961 – 1967.
- 6 Николаев А. Ф. Технология пластических масс. – Ленинград : Химия, 1977. – 367 с.
- 7 Орлова О. В. , Фомичева Т. Н. Технология лаков и красок. – М. : Химия, 1990. – 381 с.
- 8 Практикум по химии и физике полимеров / под ред. Ф. В. Куренкова. – М. : Химия, 1990. – 298 с.
- 9 Стрелихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений : учеб. пособие для вузов. – М. : Химия, 1976. – 436 с.
- 10 Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. – М. : Химия, 1985. – 559 с.
- 11 Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / под ред. проф. А. Ф. Николаева. – Ленинград : Химия, 1972. – 416 с.
- 12 Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов. – М. : Мир, 1974. – 115 с.
- 13 Энциклопедия полимеров. Т. 1-3. – М. : Советская энциклопедия, 1985.

Содержание

	Введение	3
1	Общие правила при проведении лабораторных работ по химии полимеров и полимерных композиций	4
2	Идентификация полимерных волокон	4
2.1	Теоретические сведения	4
2.2	Лабораторная работа 1 Химический анализ волокон Получение искусственного волокна	6
3	Растворы высокомолекулярных соединений	10
3.1	Теоретические сведения	10
3.2	Лабораторная работа 2 Исследование кинетики набухания ВМС	12
4	Растворы полиэлектролитов	14
4.1	Теоретические сведения	14
4.2	Лабораторная работа 3 Определение изоэлектрической точки белка	15
5	Способы получения полимеров	17
5.1	Теоретическая часть	17
5.2	Лабораторная работа 4 Демполимеризация органического стекла (ПММК)	20
5.3	Лабораторная работа 5 Получение полиметилметакрилата ..	22
5.4	Полиэфирные смолы	25
5.4.1	Лабораторная работа 6 Синтез и исследование глифталевой смолы	26
6	Определение молекулярной массы полимеров	31
6.1	Обзор методов	32
6.2	Лабораторная работа 7 Определение средневязкостной молекулярной массы полиакриламида	34
6.3	Лабораторная работа 8 Определение средневязкостной молекулярной массы полиметилметакрилата	37
7	Химические свойства полимеров	40
7.1	Теоретическая часть	40
7.2	Лабораторная работа 9 Биокаталитический гидролиз крахмала	41
7.3	Лабораторная работа 10 Изучение кинетики щелочного гидролиза полиакриламида	43
7.4	Лабораторная работа 11 Ацилирование поливинилового спирта муравьиной кислотой	47
7.5	Лабораторная работа 12 Этерификация поливинилового спирта уксусным ангидридом	51

8	Полимерные композиционные материалы	55
8.1	Теоретическая часть	55
8.2	Лабораторная работа 13 Получение быстроотверждающегося клея ФР-12.	56
8.3	Лабораторная работа 14 Получение «мипоры»- вспененной карбамидоформальдегидной смолы.	58
8.4	Лабораторная работа 15 Получение алкидного лака на основе модифицированной глифталевой смолы.	61
	Литература	69

**Солнышкова В.К.
Карузина И.А.**

**ХИМИЯ
ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ**

Учебное пособие

Технический редактор Д.Н. Айтжанова
Ответственный секретарь А.Т. Темешова

Подписано в печать 30.06.2011 г.
Гарнитура Times.
Формат 29,7 x 42 ¼. Бумага офсетная.
Усл.печ. л.2,61 Тираж 500 экз.
Заказ № 1637

Издательство «КЕРЕКУ»
Павлодарского государственного университета
им. С.Торайгырова
140008, г. Павлодар, ул. Ломова, 64