

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 14.09.2022 15:35:05  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

1

**МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ)**

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОСНОВАМ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Методические указания по выполнению лабораторных работ по курсу «Высокомолекулярные соединения» для студентов направления подготовки 04.03.01 (020100.62) «Химия» и специальности 04.05.01 (02.02.01.65) «Фундаментальная и прикладная химия»

Курск 2015

УДК 547

Составители: Е.В. Агеева, А.А. Корчевский

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Н.А. Борщ*

**Лабораторный практикум по основам высокомолекулярных соединений** : методические указания по выполнению лабораторных работ по курсу «Высокомолекулярные соединения» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.В. Агеева, А.А. Корчевский. Курск, 2015. 28 с.: табл.б. Библиогр.: с. 28.

Приведены методические указания по выполнению лабораторных работ по основам высокомолекулярных соединений.

Методические указания соответствуют требованиям программы по курсу «Высокомолекулярные соединения» для студентов направления подготовки 04.03.01 (020100.62) «Химия» и специальности 04.05.01 (02.02.01.65) «Фундаментальная и прикладная химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16.

Усл.печ.л. 1,6.

Уч.-изд.л. 1,5.

Тираж 50 экз. Заказ.

Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа №1. <i>Определение растворимости и степени набухания полимеров</i>	4
Лабораторная работа №2. <i>Определение способности полимеров к пленкообразованию</i>	8
Лабораторная работа №3. <i>Вязкость разбавленных растворов полимеров</i>	10
Лабораторная работа №4. <i>Получение сорбентов волокнистой структуры на основе полиакрилонитрила</i>	13
Лабораторная работа №5. <i>Получение новолачных смол</i>	15
Лабораторная работа №6. <i>Получение резинových смол</i>	17
Лабораторная работа №7. <i>Получение глифталиевой смолы</i>	19
Лабораторная работа №8. <i>Синтез полистирола методом эмульсионной полимеризации</i>	20
Лабораторная работа №9. <i>Нитрование полистирола</i>	22
Лабораторная работа №10. <i>Получение полимеров методом совместной полимеризации</i>	23
Лабораторная работа №11. <i>Синтез анионита на основе м-фенилендиамина и формальдегида</i>	24
Лабораторная работа №12. <i>Полимеризация винилацетата в растворителях</i>	26
Лабораторная работа №13. <i>Эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии персульфата аммония</i>	27
<b>Библиографический список</b>	<b>28</b>

**Лабораторная работа № 1.**  
***Определение растворимости и степени***  
***набухания полимеров.***

**Цель работы:** определить способность полимеров к набуханию и растворению, сравнить растворимость мономеров и полимеров, определить растворяющую способность растворителя.

Для переработки полимеров, а также при исследовании особенностей строения полимеров важно знать их способность к растворению в различных растворителях. Растворение полимера происходит тогда, когда суммарная энергия полимерных молекул и молекул растворителя повышает энергию взаимодействия между молекулами полимера и между молекулами растворителя. Растворению предшествует набухание, сопровождающееся увеличением объема полимера. Растворенный полимер может быть высажен из растворителя путем добавления осадителя.

**Реактивы и оборудование:**

винилацетат;	пробирки - 20 шт.;
полиакрилонитрил;	стеклянная палочка - 1 шт.;
поливинилацетат;	стеклянный шпатель - 1 шт.;
хлорированный ПВХ	конические колбы емкостью 100
целлюлоза;	мл - 5 шт.;
ацетилцеллюлоза;	градуированная пипетка
вода дистиллированная;	на 5,0 – 10,0 мл - 1 шт.;
ацетон;	микробюретка - 1 шт.;
диметилформамид;	цилиндр, 50 мл - 1 шт.;
этиловый (бутиловый) эфир	пипетки - 5 шт.
уксусной кислоты;	
осадитель (смесь диметилфор-	
мамида и воды);	
натрия гидроксид 5 г/л, 250 г/л	

## Порядок выполнения работы:

### 1. Определение растворимости полимеров.

В чистые сухие пробирки поместить по 50 мг измельченных полимеров и налить по 5 мл дистиллированной воды. Пробирки закрыть пробками, встряхнуть и наблюдать способность мономеров и полимеров к растворению в воде.

Повторить опыты с другими растворителями, предварительно вымыв и высушив пробирки. Для нерастворившихся при комнатной температуре образцов полимеров, пробирки, не закрытые пробками, поместить в стакан с горячей водой при (50-60)°С на несколько минут.

При отборе проб мономеров и полимеров для сухих продуктов использовать стеклянные палочки или шпатели, для жидких – пипетки. Результаты наблюдений записать в табл.1, используя следующие обозначения:

растворяется	"+"
не растворяется	"_"
растворяется в горячем растворителе	"+" гор.
набухает в горячем растворителе, но не растворяется	"набух."

Таблица 1. Определение растворимости полимеров

Вещества	Химическая формула	Растворители			
		вода	ацетон	ДМФА	этилацетат (бутилацетат)

Для определения растворяющей способности растворителей приготовить в двух конических колбах раствор диацетата целлюлозы или хлорированного поливинилхлорида (0,1 г/15 мл) в различных растворителях по заданию преподавателя.

Из микробюретки медленно, по каплям, при постоянном перемешивании в колбу добавляют осадитель. Добавление осадителя прекращают при появлении едва заметной на глаз исчезающей мутности раствора. Определяют пороги осаждения и по их значениям сравнивают растворяющую способность растворителей по отношению к данному полимеру.

Порогом осаждения называют отношение объема осадителя к сумме объемов осадителя и раствора в момент достижения им первой неисчезающей мутности:

$$g = \frac{V_{oc}}{V_{oc} + V_p}$$

где  $g$  – порог осаждения;  
 $V_{oc}$  – объем осадителя, мл;  
 $V_p$  – объем раствора, мл.

Результаты наблюдений записать в табл. 2.

Таблица 2. Определение растворяющей способности растворителей для хлорированного поливинилхлорида

Растворитель	Осадитель	Объем осадителя, мл	Порог осаждения

## 2. Определение степени набухания полимеров.

С целью определения степени набухания полимеров объемным методом, 10 листочков целлюлозы, вырезанных с помощью специального круглого шаблона, поместить один за другим в цилиндр, придавливая слегка стеклянной палочкой. Измерить высоту столбика из листочков целлюлозы и, зная диаметр, определить объем, занимаемый целлюлозой. Затем в цилиндр с целлюлозой залить раствор гидроксида натрия концентрацией 5,0 г/л. Раствор гидроксида натрия прибавляют до тех пор, пока объем целлюлозы не начнет визуально изменяться. По истечении 5 минут слить избыток щелочи и снова определить высоту столбика целлюлозы. Вычислить объем набухшей целлюлозы.

Степень набухания определяется по формуле

$$H = \frac{V_k - V_{исх}}{V_{исх}} \cdot 100\%$$

где  $H$  – степень набухания, %;

$V_{\text{исх}}$  – объем целлюлозы до обработки щелочью,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{к}}$  – объем целлюлозы после обработки щелочью,  $\text{см}^3$ .

Аналогично определить объемное набухание целлюлозы в растворе гидроксида натрия концентрацией 250 г/л и в дистиллированной воде. Результаты определения степени набухания целлюлозы свести в табл. 3.

Таблица 3. Степень набухания целлюлозы в различных растворителях

Растворитель	Концентрация, г/л	Высота столбика целлюлозы, мм	Диаметр образца целлюлозы, мм	Объем целлюлозы, $\text{мм}^3$	Степень набухания, %
NaOH,	5,0				
NaOH,	250				
H <sub>2</sub> O					

### Контрольные вопросы:

1. Характеристика понятий "мономер", "полимер", "элементарное звено".
2. Правила построения названия полимерных соединений.
3. Основные отличительные признаки полимеров, мономеров, низкомолекулярных соединений.
4. Необходимое условие растворения полимеров.
5. Оценка растворяющей способности растворителя.
6. Объяснить влияние структуры и химического состава полимера на его способность к набуханию и растворению.

## **Лабораторная работа № 2.** **Определение способности полимеров** **к пленкообразованию**

**Цель работы:** оценить способность полимеров и мономеров к пленкообразованию, определить некоторые свойства полимерных пленок.

Важным свойством полимеров является их способность образовывать пленки. Полимерные пленки получают из природных, искусственных и синтетических полимеров.

К первой группе относятся пленки, получаемые из белков, натурального каучука, целлюлозы и некоторых других природных полимеров.

Ко второй группе относятся пленки, получаемые из искусственных полимеров.

Самую обширную группу составляют пленки из синтетических полимеров.

Полимерные пленки широко применяются в качестве упаковочных материалов для электроизоляции; для изготовления материалов, предназначенных для записи информации. Из полимерных пленок изготавливают поляроиды – способные поляризовать проходящий свет и ионитовые мембраны для очистки различных соединений и извлечения ценных компонентов. В промышленности пленки получают экструзией расплава полимера; поливом раствора полимера или форполимера на полированную поверхность (иногда подают в осадительную ванну); поливом дисперсии полимера на полированную поверхность; каландрованием; прессованием.

### **Реактивы и оборудование:**

ε–капролактам;  
хлорированный поливинилхлорид;  
диацетат целлюлозы;  
латекс полимера (по указанию преподавателя);

Стеклянные палочки; градуированные пипетки; шкаф сушильный: прибор "SINUS" для определения устойчивости пленок к деформациям; мерные колбы емкостью 25 мл;



ацетон;  
этилацетат;  
диметилформамид;

спиртовки;  
линейка;  
весы торсионные;  
чашки Петри.

### Порядок выполнения работы:

1. В мерных колбах емкостью 25 мл приготовить растворы мономеров и полимеров (по указанно преподавателя) концентрацией 50,0г/л.

Из приготовленных растворов отобрать пипеткой по 10 мл; латекса – 8,0 мл и вылить во взвешенные чашки Петри. Аккуратно распределить растворы и латекс равномерно по всей поверхности чашки и поставить в строго горизонтальном положении в сушильный шкаф, нагретый до 65-70°C. Чашки выдержать в шкафу до полного удаления растворителя. Определить содержание полимера в растворе и латексе (г/л).

Отметить в журнале: в каких случаях образуется пленка, и пленка не образуется. Написать химические формулы этих мономеров, полимеров, использованных растворителей.

2. Круглые образцы пленок испытать на водопоглощение и линейное набухание в течение 30 минут. Для этого образцы пленок взвешивают с точностью 0,001 г, определяют диаметр и погружают в чашку Петри с дистиллированной водой на 30 минут, затем пленки вынимают из воды, слегка обсушивают фильтровальной бумагой, снова взвешивают и определяют диаметр.

Водопоглощение рассчитывает по формуле.

$$W = D_2 - D_1 / D_1$$

где  $D_1$  – начальный диаметр образца пленки, мм;

$D_2$  – диаметр образца пленки после обработки, мм.

3. Полимерные пленки проверяют на горючесть, выдерживая пинцетом образец пленки в течение 3 сек в пламени спиртовки.

Горючесть оценить после выноса из огня следующими словами: "негорюч", "медленно горит", "самозатухает", "горит с быстрым распространением огня". Результаты занести в таблицу 4.

Таблица 4. Некоторые свойства полимерных пленок

Полимер	Водопоглощение за 30 мин, %			Линейное набухание за 30 мин, %			Горючесть
	$W_1$	$W_2$	$W_{cp}$	$H_1$	$H_2$	$H_{cp}$	

### Контрольные вопросы:

1. Какие соединения способны к пленкообразованию?
2. Промышленные способы производства полимерных пленок.
3. Области использования пленкообразующих соединений.
4. Как связано с химическим составом полимера его водопоглощение и линейное набухание?

### Лабораторная работа № 3.

#### *Вязкость разбавленных растворов полимеров*

**Цель работы:** определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются полимолекулярными (полидисперсными), т.е. состоят из молекул с различной молекулярной массой. В зависимости от типа усреднения различают среднечисловую  $M_n$ , среднемассовую  $M_w$ , средневязкостную  $M_v$ , среднеседиментационную  $M_z$  и другие виды молекулярных масс полимеров.

Среднечисловую молекулярную массу, выражаемую соотношением

$$M_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i \cdot M_i = \frac{1}{\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}}$$

где  $N_i$ ,  $n_i$ ,  $\omega_i$  – соответственно число молекул, мольная и массовая доля молекул с молекулярной массой  $M_i$ , определяют с помощью методов, в основе которых лежат коллигативные (зависящие от числа частиц) свойства растворов. Это химический (метод концевых групп) и термодинамические (эбуллиоскопия, криоскопия, осмометрия) методы.

Среднемассовую молекулярную массу определяют как

$$M_\omega = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} = \sum_i \omega_i \cdot M_i$$

и измеряю тогда, когда вклад каждой группы молекул, обладающей определенной молекулярной массой, пропорционален массе молекул этой группы. Экспериментально измеряю методом светорассеяния.

Для характеристики молекулярных масс молекул полимеров используются также средневязкостная молекулярная масса

$$M_\omega = \left[ \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} \right]^{1/a} = \left( \sum_i \omega_i \cdot M_i \right)^{1/a}$$

где  $a$  – эмпирическая постоянная для данной системы полимер-растворитель (обычно  $0,5 < a < 1$ ).

Значение средневязкостной молекулярной массой полимера является промежуточным между  $M_n$  и  $M_w$ . Для большинства линейных полимеров значение  $M_v$  близко к  $M_w$ .

Для однородных по молекулярной массе полимеров  $M_n = M_v = M_w$ , а для полидисперсных образцов  $M_n < M_v < M_w$ . Отношение  $M_\omega / M_n$  может служить мерой полидисперсности образца (U):

$$U = \frac{M_\omega}{M_n} - 1$$

Для мономолекулярных полимеров  $M_w / M_n = 1$ ,  $U = 0$ , а для реальных полимеров  $M_w / M_n > 1$ ,  $U > 0$ .

### Реактивы и оборудование:

Полимеры и растворители по указанию преподавателя, капиллярный вискозиметр; термостат; секундомер; пипетки; кониче-

ские колбы.

### Порядок выполнения работы:

Измерения выполняют при определенной температуре с помощью капиллярного вискозиметра. Сначала измеряют время истечения чистого растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика ( $t_0$ ). Время истечения измеряют не менее трех раз, причем результаты параллельных измерений не должны отличаться более, чем на 0,4 с. Затем выливают растворитель из вискозиметра, помещают в него 10мл исходного раствора полимера и измеряют его время истечения. Последующие измерения вязкости проводят с разбавленными растворами, добавляя по 5мл чистого растворителя. Всего выполняют не менее трех разбавлений и измерений  $t$  для разбавленных растворов. В конце работы снова измеряют время  $t_0$ . Полученные данные заносят в табл. 5.

Таблица 5.

Объем раствора, мл	Концентрация раствора, г/100мл	Время истечения раствора $t$ , с	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{t_0}$

На основании полученных данных строят зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера. Экстраполяцией полученных прямых к нулевой концентрации находят значение характеристической вязкости  $[\eta]$ . По уравнению  $[\eta]=K \cdot M^a$  рассчитывают средневязкостную молекулярную массу. Значения  $K$  и  $a$  для некоторых полимеров приведены в табл.6.

Таблица 6.

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ C$	$K \cdot 10^4$	$a$
Полистирол	Толуол	25	1,18	0,72
Полиметилметакрилат	Хлороформ	25	0,47	0,78
	Ацетон	25	0,96	0,69
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	1,60	0,82
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,35	0,72
Поливиниловый спирт	Вода	25	5,95	0,63
Поливинилпирролидон	Вода	25	1,40	0,70

### **Контрольные вопросы:**

1. Дайте краткую характеристику методов определения среднечисловой молекулярной массы полимеров.
2. Дайте краткую характеристику методов определения среднемассовой молекулярной массы полимеров.
3. Определение относительной, удельной и приведенной вязкости.
4. Методы определения констант в уравнении Марка-Хувинка.
5. Способы определения плотности полимера.

### **Лабораторная работа № 4.** *Получение сорбентов волокнистой структуры на основе полиакрилонитрила*

**Цель работы:** получить полимеры с ионообменными, комплексообразующими группами методом полимераналогичных превращений из полиакрилонитрильного волокна

Превращения макромолекул и входящих в их состав звеньев и функциональных групп имеют существенные отличия от химических реакций низкомолекулярных соединений. Химические превращения высокомолекулярных соединений включают три типа реакций:

1) полимераналогичные и внутримолекулярные превращения, происходящие без существенного изменения степени полимеризации;

2) межмолекулярные реакции или реакции сшивания, сопровождающиеся образованием сетчатой структуры высокомолекулярных соединений;

3) реакции деструкции, протекающие с разрывом химической связи в макромолекулах и снижающие степень полимеризации.

Полимераналогичными превращениями называют химические реакции функциональных групп (иногда атомов или звеньев) полимеров с низкомолекулярными веществами, при которых происходит образование полимеров иного химического состава без существенного изменения степени полимеризации.

### Реактивы и оборудование:

ПАН–волокно; солянокислый гидроксилламин; сода кальцинированная; 0,1 н HCl; 0,1 н NaOH; 0,0035 н NaOH; CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O (10 г/л); 0,05 н трилон Б; метилоранж – индикатор; мурексид и NaCl (1:200) – индикатор.

Водяная баня; колбы плоскодонные емкостью 150 мл; колбы плоскодонные емкостью 50 мл; стеклянные пробки "слезки"; пипетки; бюретка; стаканы емкостью 100 мл; цилиндр мерный; воронка Бюхнера с колбой Бунзена; насос Камовского.

### Порядок выполнения работы:

В колбы помещают по 1,0 г полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, взвешенного на технических весах, заливают 50,0 мл водного раствора, содержащего 1г солянокислого гидроксилламина и кальцинированную соду в качестве нейтрализующего агента.

Колбы закрывают пробками "слезками" и нагревают на водяной кипящей бане 45 минут, 90 минут, 150 минут. Через каждые 15 минут волокна в колбах необходимо перемешивать стеклянной палочкой.

По окончании реакции волокна тщательно промывают дистиллированной водой на воронке Бюхнера, затем постепенно промывают 100 мл 0,1н NaOH и 200 мл 0,0035н NaOH.

Волокна высушивают при 80°C и определяют изменение массы (в%).

Для определения статической обменной емкости (СОЕ<sub>HCl</sub>, мг-экв/г) сорбента 0,250 г модифицированного волокна в колбе заливают 25,0 мл (пипеткой) 0,1н HCl и оставляют на 30 мин. Затем отбирают 10 мл кислоты из колбы пипеткой, выливают в стакан и оттитровывают 0,1н NaOH (по индикатору).

$$COE_{HCl} / g$$

где F – фактор 0,1 н щелочи;

V – объем 0,1 н щелочи, мл;

g – навеска сорбента, г.

Сорбционную способность по отношению к меди определяют с помощью 0,05н трилона Б в присутствии мурексида (1:200). Для этого 0,250 г волокна заливают пипеткой 25,0 мл раствора медного купороса и выдерживают 30 мин. Через 30 мин отбирают пипеткой 10 мл раствора и титруют трилоном Б. Аналогично титруют 10 мл исходного раствора медного купороса. В колбу перед титрованием необходимо добавить несколько капель нашатырного спирта.

Написать уравнение реакции полиакрилонитрила с ионами гидроксиллов. Результаты испытаний занести таблицу.

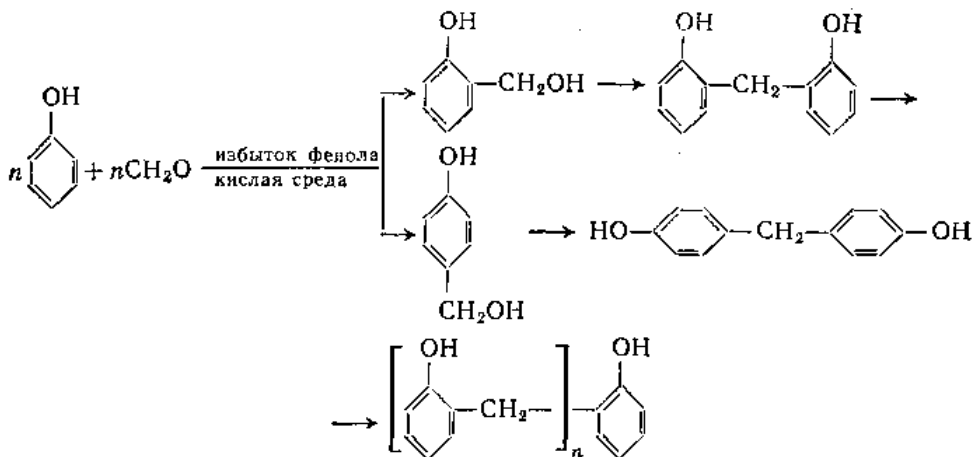
### Контрольные вопросы:

1. Способы получения ионообменных смол.
2. Реакции полиакрилонитрила с низкомолекулярными соединениями.

## Лабораторная работа № 5. Получение новолачных смол

**Цель работы:** провести поликонденсацию фенола и формальдегида в кислой среде.

### Основная реакция:



### **Реактивы и оборудование:**

Фенол; формальдегид (40% - ый раствор); соляная кислота ( $\rho = 1,19$  г/мл); колба круглодонная; термометр на  $250^{\circ}\text{C}$ ; пробирки; фарфоровая чашка.

### **Порядок выполнения работы:**

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 1,9 г фенола, 0,75 г формалина (37%-ного водного раствора формальдегида) и взбалтывают смесь до полного растворения. Затем в колбу добавляют 0,025 г соляной кислоты ( $\rho = 1,19$  г/мл) и нагревают смесь на водяной бане при  $90-100^{\circ}\text{C}$  в вытяжном шкафу в течение 20-40 мин. Как только начнется бурная реакция, нагревание прекращают, при этом реакция продолжается самопроизвольно. После бурного периода реакции снова продолжают нагревание до тех пор, пока смесь не разделится на 2 слоя: верхний - водный и нижний - густой светло-коричневый. Содержимое колбы сливают в фарфоровую чашку, дают отстояться и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в чашке жидкую смолу промывают теплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и высушивают, постепенно нагревая до  $200^{\circ}\text{C}$ .

Полученный продукт конденсации, представляющий собой смесь, растворимых и плавких полиметилениоксифениленов линейного строения, превращается в пространственный полимер при введении специальных агентов, сшивающих линейные макромолекулы. В качестве таких добавок можно применить твердые полимеры формальдегида и гексаметиленetetрамин.

Определить растворимость линейного продукта конденсации.

### **Контрольные вопросы:**

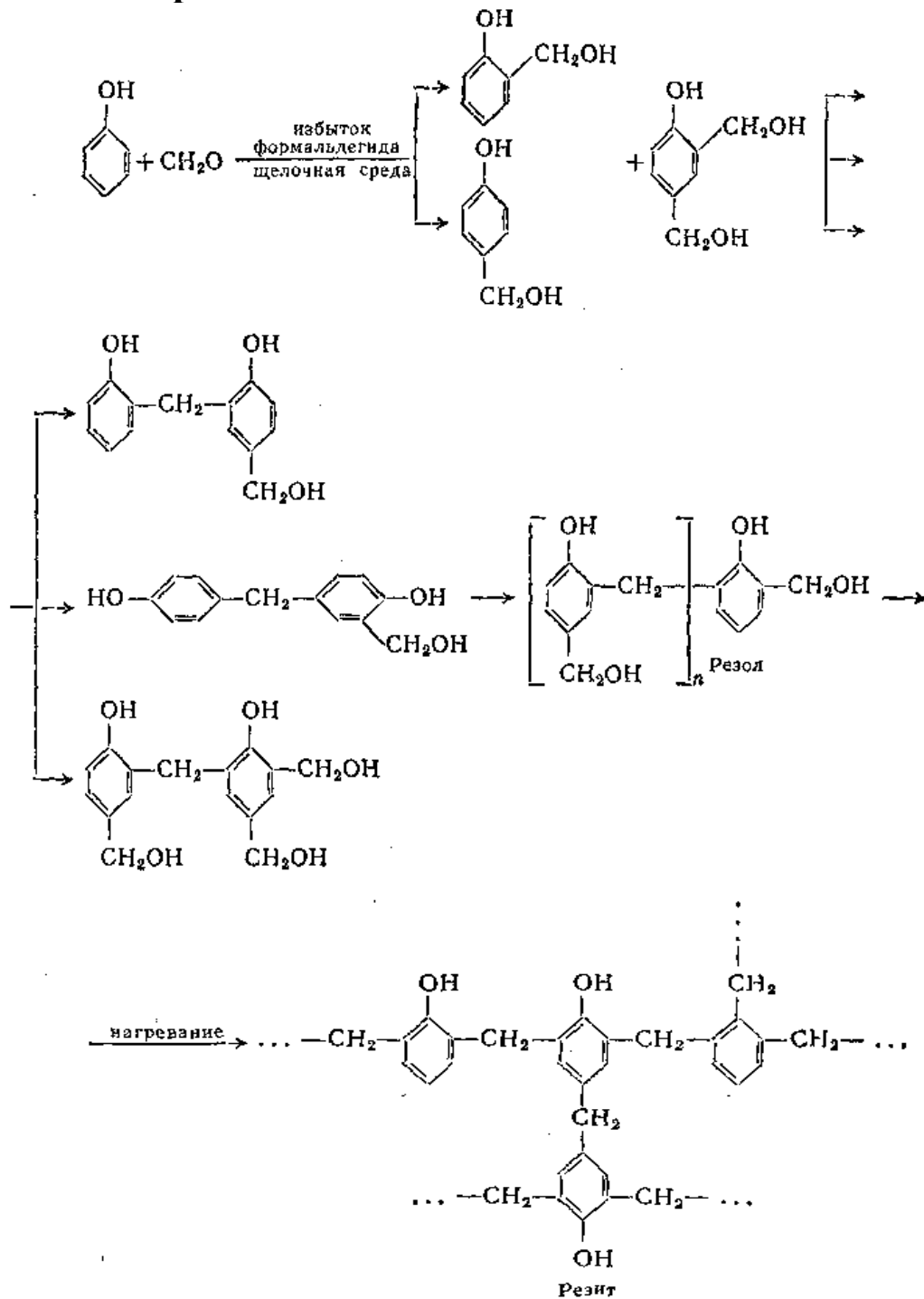
1. Технологические характеристики получаемой смолы.
2. Промышленные способы получения.
3. Сферы практического применения получаемых смол
4. Напишите схемы реакций; протекающих на первой и второй стадиях процесса.



## Лабораторная работа № 6. Получение резинových смол

**Цель работы:** провести поликонденсацию фенола и формальдегида в щелочной среде.

**Основная реакция:**



### **Реактивы и оборудование:**

Фенол; формалин (40% -ный раствор); аммиак (25%-ный раствор); колба круглодонная емкостью 100 мл; чашка фарфоровая; холодильник Либиха; термометр; водяная баня.

### **Порядок выполнения работы:**

В круглодонную колбу вносят 1,4 г фенола, 1,6 г (1,5 мл) формалина (водного раствора формальдегида), 0,1 г (0,1 мл) 25% раствора аммиака и нагревают смесь на водяной бане до 90° С. Через 30-40 мин реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя: верхний - водный и нижний - смоляной.

Эту смесь нагревают при 90°С еще 1 ч, затем переливают в фарфоровую чашку, охлаждают и сливают верхний водный слой. Смоляной слой промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и нагревают на водяной бане в течение 30 мин при 60° С. Полученный в виде клейкой прозрачной массы резол выдерживают еще 4-6 ч на воздушной бане при 75° С. Получается твердая плотная смола - резит.

Высушенный полимер (резол), представляющий собой клейкий сироп, выливают в пробирку и нагревают в термостате при постепенном повышении температуры от 60 до 120°С до полного отверждения, т. е. до превращения в резит.

Для установления линейного строения полимера определяют его растворимость в спирте, ацетоне, спиртобензольной смеси. Произвести качественный анализ продуктов деструкции полимера.

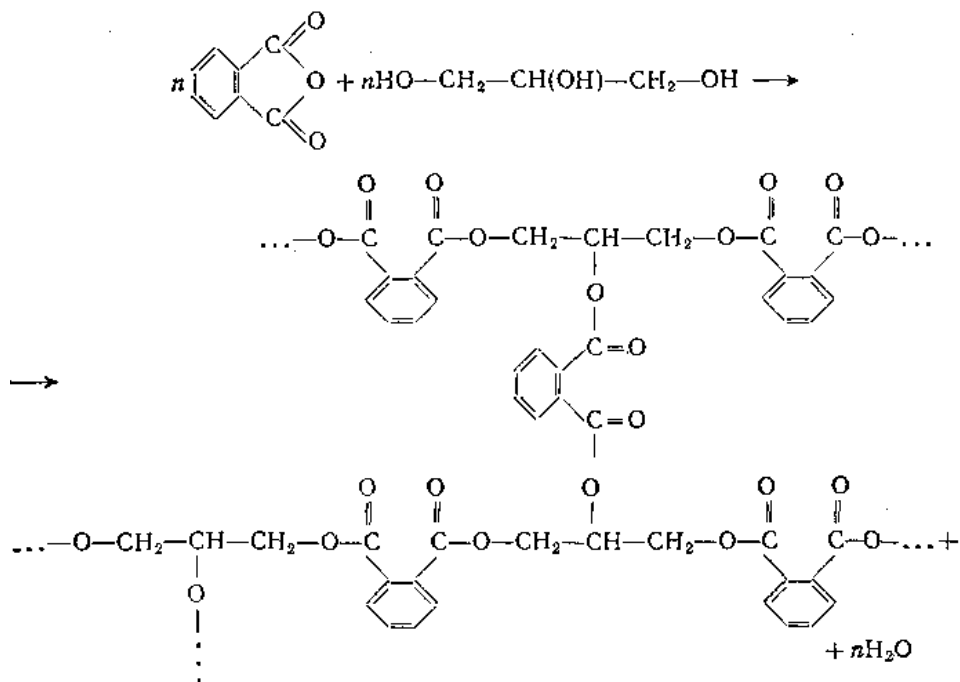
### **Контрольные вопросы:**

1. Технологические характеристики получаемой смолы.
2. Промышленные способы получения.
3. Сферы практического применения получаемых смол
4. Напишите схемы реакций, протекающих на первой и второй стадиях процесса.

## Лабораторная работа № 7. Получение глифталиевой смолы

**Цель работы:** получение глифталиевой смолы реакцией поликонденсации.

### Основная реакция:



### Реактивы и оборудование:

Фталевый ангидрид; глицерин; термометр; химический стакан; масляная баня.

### Порядок выполнения работы:

Химический стакан устанавливают на масляную баню, в которую опущен термометр (*стакан не должен касаться дна бани!*). Синтез следует проводить в вытяжном шкафу, так как в процессе реакции выделяются пары акролеина. В стакан емкостью 50 мл вносят 7,4 г тонко растертого фталевого ангидрида и 3,1 г глицерина. Тщательно перемешивают смесь и осторожно нагревают до 150-180° С; при этом из реакционной массы выделяются пары воды. Затем повышают температуру до 230°С и нагревают смесь

при этой температуре ~ 40 мин до тех пор, пока не произойдет вспучивание. После окончания реакции массу выливают в плоский жестяной сосуд и измельчают.

### **Контрольные вопросы:**

1. Технологические характеристики получаемой смолы.
2. Промышленные способы получения.
3. Сферы практического применения получаемых смол

### **Лабораторная работа № 8.** *Синтез полистирола методом эмульсионной полимеризации*

**Цель работы:** провести синтез полимера в эмульсии; определить выход в зависимости от времени полимеризации.

Эмульсионная полимеризация – наиболее распространенный метод проведения полимеризации. В качестве дисперсной среды обычно используется вода. Диспергирование мономера в воде проводится в присутствии ПАВ, которые обеспечивают устойчивость как исходной эмульсии мономера, так и образующегося латекса. Эмульгаторы (соли высших органических кислот, органические сульфокислоты и их соли и др.) повышает устойчивость эмульсии, предотвращая коалесценцию капелек мономера.

При проведении эмульсионной полимеризации в смесь можно вводить регуляторы рН среды, т.к. рН непосредственно влияет на скорость реакции.

Для увеличения скорости реакции часто используют окислительно-восстановительные системы: при этом, кроме водорастворимых пероксидов, вводят восстановитель (обычно соли металлов переменной валентности).

### **Реактивы и оборудование:**

Стирол; пероксид водорода; персульфат натрия или калия; регулятор рН среды; холодильник шариковый; колба двугорлая ем-

костью 250 мл; магнитная мешалка; капельная воронка; термометр; градуированная пипетка; стакан емкостью 150 мл.

### **Порядок выполнения работы:**

В колбу, снабженную холодильником и капельной воронкой, поместить 50 мл дистиллированной воды и 0,2 г. персульфата натрия или калия; включить магнитную мешалку. Колбу нагревают до 40°C и, добавляя раствор едкого натрия или уксусной кислоты, устанавливают необходимую рН среды (по указанию преподавателя). Затем через делительную воронку по каплям добавить 5 мл стирола при постоянно работающей мешалке для образования эмульсии. После эмульсирования мономера через капельную воронку вводят раствор инициатора (по указанию преподавателя) в 30 мл воды в три приема. В колбу вместо капельной воронки устанавливают термометр и проводят полимеризацию при 80°C. Через 60, 90, 120, 180 минут после загрузки инициатора с помощью градуированной пипетки отбирают пробы точно по 10 мл и помещают в стакан. Дисперсию полимера в пробах разрушают добавлением 10-15 мл насыщенного хлорида натрия при перемешивании. В случае плохой коагуляции содержимое подогреть на песчаной бане несколько минут в вытяжном шкафу.

Порошок, выпадающий при разрушении латекса, промывают спиртоэфирной смесью, а затем водой на предварительно взвешенном бумажном фильтре. Оставшийся в колбе латекс выливают в цилиндр, определяют объем. Затем латекс разрушают, полимер промывают и сушат.

С учетом объема отобранных проб и объема оставшегося латекса рассчитывают содержание полимера в латексе. Полимер сушат в чашке Петри на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 85–90°C до постоянного веса.

### **Контрольные вопросы:**

1. Напишите уравнение реакции синтеза.
2. По какому механизму может протекать данная реакция?
3. Определите практической выход синтеза продукта

## Лабораторная работа № 9. *Нитрование полистирола*

**Цель:** провести нитрование полистирола.

### **Реактивы и материалы:**

Полистирол; нитрующая смесь;  $\text{HNO}_3$  (98%-ная);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84$  г/мл); 10% - ный раствор  $\text{NaOH}$ ; колба трехгорлая емкостью 250 мл; механическая мешалка; капельная воронка; термометр; стакан для нитрующей смеси; стакан с мешалкой для осаждения полимера; водяная баня; фарфоровая чашка.

### **Порядок выполнения работы:**

#### ***Работу проводить в вытяжном шкафу!***

Помещают 1 г полистирола в трехгорлую колбу и при непрерывном перемешивании и охлаждении (температура от  $0^\circ\text{C}$  до  $-20^\circ\text{C}$ ) добавляют малыми порциями 8 г охлажденной до комнатной температуры нитрующей смеси.

Перемешивание реакционной смеси продолжают до полного растворения полистирола и образования вязкого раствора, который выливают в разбавленную нитрующую смесь, содержащую не менее 40% воды.

Осажденное таким образом нитропроизводное для удаления кислоты многократно промывают сначала 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , а затем водой до нейтральной реакции.

### **Контрольные вопросы:**

1. Напишите уравнение реакции синтеза.
2. По какому механизму может протекать данная реакция?
3. Определите практической выход продукта реакции.

## **Лабораторная работа № 10.** ***Получение полимеров методом совместной полимеризации***

**Цель работы:** получить полимер методом совместной эмульсионной полимеризации; определить выход полимера в зависимости от времени полимеризации.

При полимеризации смеси двух и более мономеров в структуре каждой макромолекулы содержатся звенья всех мономеров. Такая полимеризация называется совместной или сополимеризацией, а получаемые продукты называют сополимерами.

Состав сополимера в общем случае отличается от состава мономерной смеси, поэтому последний в ходе процесса изменяется: содержание более активного мономера падает, менее активного – растёт. Соответствующим подбором исходных мономеров полимерным материалам придаются определенные физико-механические и химические свойства.

### **Реактивы и оборудование:**

Стирол (очищенный); метилметакрилат; инициатор: перекись водорода; персульфат аммония; персульфат калия; 15% - ный раствор NaCl; спиртоэфирная смесь; колба трехгорлая емкостью 250 мл; магнитная мешалка; холодильник шариковый; капельная воронка; термометр; градуированная пипетка; стаканы емкостью 150 мл.

### **Порядок выполнения работы:**

В трехгорлую колбу, снабженную холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 50 мл дистиллированной воды и 0,1 г. эмульгатора. Включают магнитную мешалку и нагревают содержимое колбы до 60°C. Затем через воронку по каплям добавляют 5 мл одного из мономеров (по указанию преподавателя) при постоянно работающей мешалке для образования эмульсии. После эмульгирования мономера через воронку вводят раствор инициа-

тора в 10 мл дистиллированной воды в три приема через 20 минут.

Через 15 минут после первой загрузки инициатора через капельную воронку по каплям медленно при постоянно работающей мешалке вводят другой мономер. После полной добавки другого мономера начинают отсчет времени сополимеризации. Температуру сополимеризации поддерживают на уровне 60–75°C.

Через 60, 90, 120 и 180 минут после начала сополимеризации с помощью пипетки отбирают пробы точно по 5 мл и помещают в стакан. Эмульсию в пробах разрушают добавлением 5–8 мл насыщенного раствора хлорида натрия при перемешивании.

В случае плохой коагуляции полимера содержимое в стакане прокипятить (в вытяжном шкафу) 5–10 минут.

Порошок, выпавший при разрушении эмульсии, промывают 10 мл спиртоэфирной смеси (для удаления мономера) на предварительно взвешенной фильтровальной бумаге, затем дистиллированной водой.

Сополимер сушат в чашке Петри в сушильном шкафу при температуре (85–90)°C до постоянного веса. Проверяют растворимость сополимера в хлороформе, в ледяной уксусной и муравьиной кислотах.

### **Контрольные вопросы:**

1. Напишите уравнение реакции синтеза.
2. По какому механизму может протекать данная реакция?
3. Определите практической выход продукта реакции.

## **Лабораторная работа № 11.**

### ***Синтез анионита на основе м-фенилендиамина и формальдегида***

**Цель работы:** получить анионит методом поликонденсации и определить его статическую обменную емкость.

Поликонденсация – процесс синтеза полимеров из би- или полифункциональных соединений, в котором рост макромолекул



происходит путем химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с полимерами, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул полимеров между собой.

Поликонденсация может сопровождаться выделением побочного низкомолекулярного вещества – воды, спирта, галогенводорода и др.

Мономерами при поликонденсации могут быть соединения, содержащие в молекулах не менее двух функциональных групп.

Поликонденсация бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров; поликонденсация полифункциональных соединений дает разветвленные и сетчатые полимеры. Если в поликонденсации участвует минимально возможное число типов мономеров, то протекает гомополиконденсация. Если в поликонденсации помимо мономеров, необходимых для данной реакции, участвует, по крайней мере, еще один мономер, процесс называется сополиконденсацией,

### **Реактивы и оборудование:**

Формалин; *m*-фенилендиамин солянокислый; 0,01н HCl; 0,1н HCl; 0,1н NaOH; метилоранж – индикатор; чашки фарфоровые; палочки стеклянные; термометр (0-25°C); стаканы емкостью 50 мл; колбы емкостью 100 мл с пробками; емкость металлическая со льдом.

### **Порядок выполнения работы:**

В фарфоровую взвешенную чашку помещают по указанию преподавателя 1,0 г солянокислого *m*-фенилендиамина и несколько миллилитров воды, смесь перемешивают до полного растворения и раствор охлаждают до 5-7°C (пользуясь поддоном со льдом и хлористым натрием). В стакан вливают формалин (по указанию преподавателя) и его тоже охлаждают до 2-5°C, после чего формалин быстро выливают в раствор солянокислого *m*-фенилендиамина при перемешивании. Вязкость смеси нарастает и происходит гелеобразование.

Продукт промыть 0,1 н HCl и затем 0,01 HCl.

Сушку полимера проводят при 25-30°C в течение 24 часов, затем при 120°C в течение 90 мин во взвешенной фарфоровой чашке.

### **Контрольные вопросы:**

1. Напишите уравнение реакции синтеза.
2. По какому механизму может протекать данная реакция?
3. Определите практической выход продукта реакции.

## **Лабораторная работа № 12.**

### ***Полимеризация винилацетата в растворителях***

**Цель работы:** получение поливинилацетата в различных растворителях.

### **Реактивы и оборудование:**

Винилацетат свежеперегнанный; перекись бензоила; спирт этиловый; ацетон; бензол; четыреххлористый углерод; колбы круглодонные; шариковые холодильники; фарфоровые чашки; стеклянные палочки; водяная баня.

### **Порядок выполнения работы:**

В 4 колбы отвешивают 5 г винилацетата, 0,25 г перекиси бензоила и 5 г растворителя: спирта, ацетона, бензола и четыреххлористого углерода.

Колбы соединяют с холодильниками, помещают в водяную баню и нагревают при 80°C 3 часа. Полученные растворы поливинилацетата переливают в предварительно взвешенные фарфоровые чашки и выпаривают растворители на водяной бане с закрытым электрообогревом. Выпаривание ведут в вытяжном шкафу.

Затем помещают чашки в вакуумный сушильный шкаф и окончательно удаляют растворители при 60°C и остаточном давлении.

нии 500-600 мм.рт.ст. Пробы выдерживают в шкафу до постоянного веса, постепенно снижая давление до 100-200 мм.рт.ст.

Определить выход полимеров по массе.

Определить молекулярные веса полимеров вискозиметрическим методом в ацетоне при 25<sup>0</sup>С ( $K_m = 1,88 \cdot 10^2$ ,  $a = 0,69$ ).

### **Контрольные вопросы:**

1. Напишите уравнение реакции синтеза.
2. По какому механизму может протекать данная реакция?
3. Определите практической выход продукта реакции.

### **Лабораторная работа № 13.**

#### ***Эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии персульфата аммония***

**Цель работы:** получение полиметилметакрилата методом эмульсионной полимеризации.

### **Реактивы и оборудование:**

Метилметакрилат перегнанный; персульфат аммония (персульфат калия); колба круглодонная, трехгорлая ( емкостью 100-150 мл) с обратным холодильником; капельной воронкой и мешалкой; термометр (100-150<sup>0</sup>С); водяная баня; воронка Бюхнера с колбой Бунзена; парообразователь.

### **Порядок выполнения работы:**

Навеску 0,5 г персульфата аммония растворяют в 50 мл дистиллированной воды в трехгорлой колбе. Соединяют колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой и помещают на водяную баню, нагретую до 80<sup>0</sup>С.

В капельную воронку наливают 5 г метилметакрилата и, продолжая нагревание водяной бани при 80<sup>0</sup>С, приливают по каплям метилметакрилат. Содержимое колбы энергично перемешивают

механической мешалкой. Через 4-6 час. нагревание прекращают и в эмульсию пропускают пар из парообразователя до коагуляции полимера. В случае необходимости добавляют небольшое количество 10%-ного раствора HCl или NaCl. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают до отрицательной реакции на хлорид-ион, высушивают на воздухе и взвешивают.

### **Контрольные вопросы:**

1. Объяснить роль персульфата аммония и написать схему реакции полимеризации (постадийно).
2. Определить выход полимера в % от веса исходного мономера.
3. Определить растворимость полимера в различных растворителях.

### **Библиографический список:**

1. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокополимерных соединений [Текст] / И.П. Лосев, О.Я. Федотова. -М.: Госхимиздат, 1962. – 228 с.
2. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] : учебник / Ю. Д. Семчиков. - 3-е изд., стер. - М. : Академия, 2006. - 368 с.
3. Куренков В. Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений [Текст] : учебное пособие / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. Заикин. - М. : КолосС, 2008. - 395 с.
4. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т.1, 1977. – Т.2, 1978. – Т.3.