

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 11.02.2021 00:43:45
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
Локтионова Оксана Геннадьевна
« 14 » 02 2021 г



Технология полимерных материалов
Методические указания к лабораторным занятиям для студентов
направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

Курск 2018

УДК 547 (075.8)

Составители: Е.А.Гречушников, К.Ф. Янкив

Рецензент: Кандидат химических наук, доцент БурыхГ.В.

Технология полимерных материалов: методические указания к лабораторным занятиям для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Гречушников, К.Ф. Янкив. Курск, 2018, 15 с. Библиогр.: 15 с.

Приведены методические указания по выполнению лабораторных работ по основам технологий полимерных материалов.

Методические указания соответствуют требованиям программы по курсу «Технология полимерных материалов» для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 14.02.18 Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 0,87 Уч.-изд.л. 0,78 Тираж 50 экз. Заказ. 1239
Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

Содержание

1. Лабораторная работа №1-----	4
Синтез полистирола методом эмульсионной полимеризации	
2. Лабораторная работа №2-----	5
Получение полимеров методом совместной полимеризации	
3. Лабораторная работа №3-----	7
Эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии персульфата аммония	
4. Лабораторная работа №4 -----	8
«Синтез полимера методом поликонденсации и изучение его свойств»	
5. Лабораторная работа №5 -----	11
«Идентификация полимеров»	
6. Литература-----	15

Лабораторная работа № 1.

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 емкостью 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 практический выход синтеза продукта

Лабораторная работа № 2.

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 – растет. Соответствующим подбором исходных мономеров полимерным материалам придаются определенные физикомеханические 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 инициатора 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)°С 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 № 3.

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 (100-1500С); 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 800С. В капельную воронку наливают 5 г метилметакрилата и, продолжая нагревание водяной бани при 800С, приливают по каплям метилметакрилат. Содержимое колбы энергично перемешивают 28 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.

Лабораторная работа № 4.

«Синтез полимера методом поликонденсации и изучение его свойств»

Цель работы: провести синтез полимеров методом поликонденсации. Поликонденсация - это процесс образования макромолекул, при котором рост полимерных цепей происходит путем химического взаимодействия как исходных, так и образовавшихся в ходе реакции би- и полифункциональных соединений друг с другом, и сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта.

Примерами поликонденсации могут служить реакции полиэтерификации: $\text{HO-R-COOH} + \text{HO-R-COOH} \leftrightarrow \text{HO-R-OC-O-R-COOH} + \text{H}_2\text{O}$
 $n\text{HO-R-COOH} \leftrightarrow \text{H-}[\text{-O-R-CO-}]_n\text{-OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ и полиамидирования: $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{ClOC-R'-COCl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{N-R-NH-C-R'-COCl} + \text{HCl}$
 $n\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + n\text{ClOC-R'-COCl} \leftrightarrow \text{H-}[\text{HN-R-NH-CO-R'-CO-}]_n\text{-Cl} + (2n-1)\text{HCl}$

В отличие от полимеризации элементный состав полимеров не совпадает с составом мономерных соединений. Различие определяется составом выделяющегося низкомолекулярного продукта (вода, спирт, аммиак и др.). Различают линейную и трехмерную поликонденсацию.

В линейной поликонденсации участвуют бифункциональные мономеры, приводящие к получению линейных полимеров. Для

проведения трехмерной поликонденсации используют мономеры с тремя или большим числом функциональных групп. В этом случае вначале образуются разветвленные полимеры, а при глубоких степенях превращения - пространственно-сшитые (сетчатые).¹² В зависимости от абсолютного значения константы равновесия реакций между макромолекулами образующихся линейных полимеров и низкомолекулярным продуктом, выделяющимся в ходе реакции, различают равновесную (обратимую, $K=5\div 100$) и неравновесную (необратимую, $K>10^3$) поликонденсацию. При равновесной (обратимой) поликонденсации степень превращения и молекулярная масса полимеров определяются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции. В этом случае для получения полимера высокой молекулярной массы из системы необходимо постоянно удалять низкомолекулярный продукт. Напротив, при неравновесной (необратимой) поликонденсации реакции, обратные росту, практически несущественны и степень превращения функциональных групп, молекулярная масса полимера лимитируется не термодинамическими, а кинетическими факторами. Как равновесная, так и неравновесная поликонденсация приводят к получению полимеров, неоднородных по молекулярным массам.

Реактивы: глицерин; фталевый ангидрид; ацетон; спиртовой раствор КОН, 0,5 н.; раствор фенолфталеина, 1%.

Оборудование: фарфоровый стакан (тигель); фарфоровая чашка; бюретка; термометр до 350 °С; колбы конические 50 мл; цилиндр или градуированная пробирка; аналитические весы; электроплитка.

Порядок выполнения работы:

1. *Получение полиэфира на основе глицерина и фталевого ангидрида.*

В фарфоровый стакан помещают по заданию преподавателя фталевый ангидрид и глицерин, прикрывают фарфоровой чашкой. Смесь нагревают до 180 °С, поддерживая эту температуру в течение часа. В процессе синтеза полиэфира фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках

стакана и чашки. Периодически его очищают в стакан и тщательно перемешивают реакционную смесь.

По окончании синтеза определяют молекулярную массу полученного полимера.

2. Определение молекулярной массы полиэфира.

Определение кислотного числа проводят следующим образом: в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу помещают 0,1-0,3 г пробы, взвешенной с точностью до 0,0002 г, добавляют 5-7 мл ацетона и после растворения навески титруют раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя. Кислотное число (КЧ), означающее количество мг КОН, необходимое для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества, рассчитывают по формуле:

$$КЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 100}{q}$$

где V1 - объем 0,1н. раствора щелочи, пошедшего на титрование рабочей пробы, мл;

V2 - объем 0,1н. раствора щелочи, пошедшего на титрование контрольной пробы, мл;

F - поправка к титру 0,1н. раствора КОН; 0,00561 - титр 0,1н. раствора щелочи, г/мл;

q - навеска вещества, г.

Молекулярную массу полиэфира рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{КЧ}$$

где КЧ - кислотное число реакционной смеси, мг КОН/г полимера.

Контрольные вопросы:

1. Приведите примеры реакций гомо-, гетеро- и совместной поликонденсации.

2. Приведите примеры реакций линейной и трехмерной поликонденсации.

3. Классификация полимеров по методу синтеза полимеров, по отношению к нагреванию, по полярности.

Лабораторная работа № 5

«Идентификация полимеров»

Цель работы: изучить методики идентификации полимеров.

Реактивы и оборудование: образцы полимеров; сухое горючее или спиртовка.

Порядок выполнения работы:

1. Поведение полимеров при горении. Проба на сжигание является одним из предварительных испытаний полимеров. Кусочек полимера, зажав пинцетом, осторожно вносят в пламя горелки. Сразу после начала горения образец убирают из пламени. Отмечают поведение полимера при 17 поднесении к пламени, при внесении в пламя и удалении из него, вид остатка (золы) после сжигания и запах при его горении. Результаты заносят в табл. 3

Таблица 3

Полимер	Способность к воспламенению	Цвет пламени	Характер горения	Запах	Вид остатка	Реакция паров

По характеру горения полимеры можно разделить на 3 группы:

- I - Вещество не воспламеняется, сохраняет форму, при горении издает запах аммиака (мочевино-формальдегидный полимер), фенола (фенолоформ-альдегидный полимер) и т.п.
- II - Полимер горит в пламени, гаснет при удалении из него, издает запах жженой резины (хлоркаучук), иной резкий запах (поливинилхлорид), сладковатый запах и много черной золы (поливинилиденхлорид), запах уксусной кислоты и искрение (ацетилцеллюлоза).
- III - При поднесении к пламени плавится, при удалении из пламени продолжает гореть ярким пламенем:

3.1. очень быстрое горение (с взрывом) - нитроцеллюлоза;

3.2. голубое пламя и запах: - сильный сладковатый

(полиметакрилат) - запах горелого волоса, овощей или аммиака, остаток после горения - твердый круглый шарик (полиамид) - слабый сладковатый (поливинилформаль) - прогорклого масла и искрение (ацетобутират целлюлозы), без искрения (поливинилбутираль)

3.3. пламя яркое, светящееся и запах: - парафина (полиэтилен) - резкий неприятный, полимер течет по каплям, остаток бело-коричневого цвета (полиуретан) - жженой резины, пламя с зеленой каймой, возможны белые вспышки (хлоропрен)

3.4. пламя светлое, коптящее - сладковатый запах цветов (полистирол) - сладковатый запах, обугливается, остаток бело-коричневого цвета (полиэфир).

3.5. пламя окружено желто-зеленой каймой; смола, воспламенившись, долго горит, издавая сладковатый запах (этилцеллюлоза).

2. *Проверка растворимости (кроме галогенсодержащих полимеров)*

1. Проверяют растворимость в ацетоне. Если не растворяется, проверяют растворимость в дихлорэтане:

Р - поливинилхлорид, НР - поливинилиденхлорид.

2. Проверяют растворимость в эфире:

Р - проводят качественную реакцию на полиэфир, затем на фталат; НР - проверяют растворимость в ацетоне: Р - проверяют растворимость в спирте, анализируют запах и продукты горения; НР - анализируют запах и продукты горения.

3. Растворимость в уксусной кислоте:

Р - полиметилметакрилат (анализ продуктов пиролиза и растворимость в СС14); НР - проверяют растворимость в диоксане: Р - полистирол (НР в ацетоне); НР - проверяют растворимость в бензоле: Р - полиизобутилен; НР - сополимер стирола и бутадиена (НР в СС14).

3. *Качественные реакции на отдельные группы полимеров*

1. Качественная реакция на галогенсодержащие полимеры

1.1. Небольшой кусочек полимера помещают в петельку предварительно прокаленной в пламени медной проволоки и вносят в пламя. Положительная реакция - наличие зеленой каймы пламени.

1.2. В сухую пробирку помещают образец полимера и нагревают до разложения. Когда начинается обильное выделение паров, к отверстию пробирки подносят смоченную йодкрахмальную бумагу. Ее посинение свидетельствует о наличии в парах свободного хлора. Йодкрахмальная бумага пропитана раствором крахмала, к которому добавлен иодид калия.

2. Обнаружение полиэфиров Кусочек полимера помещают в пробирку и приливают 1 мл 0,1- 19 0,2 н. спиртового раствора щелочи, добавляют одну каплю насыщенного спиртового раствора гидроксиламина солянокислого, встряхивают. Содержимое пробирки доводят до кипения, прибавляют одну каплю 1%-го раствора $FeCl_3$. Выпавший осадок растворяют в 10%-ной HCl (избыток кислоты нежелателен!). Положительная реакция - фиолетовое окрашивание.

3. Обнаружение фталатов и фталевого ангидрида Кусочек полимера смешивают с таким же количеством резорцина, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, нагревают смесь до кипения. Полученный сплав охлаждают, разбавляют водой и выливают в водный раствор щелочи. По желто-зеленой окраске флуоресцеина обнаруживают фталат.

4. Качественная реакция на полиакрилонитрил Кусочек полимера помещают в пробирку и приливают концентрированный раствор $NaOH$, нагревают смесь до кипения. Положительная реакция - оранжевый или красно-бурый цвет.

Контрольные вопросы:

1. Каковы основные особенности теплового старения поливинилхлорида (ПВХ)? Какие изменения в структуре молекул ПВХ при этом происходят?

2. Почему термостойкость полиарилата (-CO-C₆H₅-CO-O-C₆H₅-O-) выше, чем полиэтилентерефталата (CO-C₆H₅-CO-O-CH₂CH₂-O-)? Температуры плавления 500 и 265 °C соответственно.

3. Расположите полимеры в порядке возрастания устойчивости к окислению: полиизобутилен, полибутадиен, полиэтилентерефталат.

Литература

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
2. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов по спец. «Химическая технология высокомолекулярных соединений». – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
3. Федтке М. Химические реакции полимеров. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
4. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т.1, 1977. – Т.2, 1978. – Т.3.
5. <http://softacademy.inpu.edu.ua>
6. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учебник. – М. : Академия, 2006. – 368 с.
7. Сутягин В. М., Бондалетова Л. И. Химия и физика полимеров: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с
8. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: учебное пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
9. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. – Ленинград: Химия, 1987. – 192 с.
10. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.
11. Кулезнёв В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
12. Крыжановский В.К. и [др] Производство изделий из полимерных материалов: учебное пособие. –СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
13. Черенков А.В. Теплофизические и механические свойства пентапласта. – Луганск-Киев: ЛГПИ, 1996. – 181 с.
14. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.