

Владимирский государственный университет

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ»**

**Методические указания в двух частях
*Часть 1***

Владимир 2004

Министерство образования Российской Федерации
Владимирский государственный университет
Кафедра технологии переработки пластмасс

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Методические указания в двух частях
Часть 1

Составитель
Н.А. КОЗЛОВ

Владимир 2004

УДК 678.64 (076.5)

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент
Владимирского государственного университета
М.В. Ольшевский

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Лабораторные работы по дисциплине «Высокомолекулярные соединения»: Метод. указания: В 2 ч. Ч. 1 / Сост. Н.А. Козлов; Владим. гос. ун-т. Владимир, 2004. 48 с.

Дано описание лабораторных работ по получению и химическим реакциям высокомолекулярных соединений (полимеров), их физико-химическим и физическим свойствам. Приведена методика выполнения работ, требования к оформлению отчетов, процедура защиты.

Работа издается в двух частях. В 1-й части приведена химия полимеров и определение молекулярной массы полимеров, во 2-й части – физико-химические и физические свойства полимеров.

Лабораторные работы составлены для студентов специальности 011000 – химия. Могут быть использованы в лабораторных практикумах по дисциплинам «Химия полимеров», «Физико-химия полимеров» и «Химические превращения полимеров» специальности 250600 – технология переработки пластмасс и эластомеров.

Ил.4. Табл. 5 . Библиогр. 4 назв.

УДК 678.64 (076.5)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебная дисциплина «Высокомолекулярные соединения» начала преподаваться в вузах в начале 60-х годов минувшего столетия и за прошедшие 40 лет стала одной из популярнейших дисциплин у химиков. Цель курса – ознакомить студента с основами науки о полимерах и ее важнейшими практическими приложениями, знание которых необходимо каждому химику независимо от его узкой специализации. Это **фундаментальная научная дисциплина**. Высокомолекулярное соединение – особая форма существования вещества, которая в основных физических и химических проявлениях качественно отличается от обычных низкомолекулярных веществ.

Многообразие высокомолекулярных соединений от линейных макромолекул с числом повторяющихся мономерных звеньев от десятков и сотен до многих тысяч до взаимопроникающих сетчатых полимерных структур (сетка в сетке) и неповторимых по строению молекул нуклеиновых кислот и иных биологических молекул столь велико, что охватить все это многообразие даже в сравнительно большом курсе чрезвычайно трудно. Вот почему отбор учебного материала в лекционном курсе должен быть таким, чтобы создать у студента целостное представление о «мире» высокомолекулярных соединений. Автор стремился к этой цели и надеется, что с поставленной задачей справился.

Изучение дисциплины «Высокомолекулярные соединения» базируется на хорошем знании предметов общехимического цикла: общей и неорганической химии, аналитической химии, органической, физической химии и химии поверхностных явлений и дисперсных систем и других, а также общенаучных дисциплин: математики, физики и информатики и, кроме того, некоторых дисциплин общетехнического цикла. Лабораторный практикум предусматривает глубокое усвоение теоретических разделов, излагаемых на лекциях, выполнение эксперимента на лабораторных занятиях, составление рефератов с последующим устным изложением перед студентами в форме небольшого доклада, составление отчета по лабораторной работе по типу небольшой научной статьи, выработку умения работать с учебной, научной и справочной литературой по высокомолекулярным соединениям.

Успешное усвоение учебного материала предполагает умение предсказывать основные свойства высокомолекулярных соединений по их химической формуле и надмолекулярной структуре, наметить пути получения и химической и физической модификации этих веществ.

В настоящем издании представлено 10 многовариантных работ по получению, физико-химии и физике высокомолекулярных соединений. Лабораторные работы выполняются с применением современной аппаратуры и приборов, обеспечены реактивами и препаратами, посудой и прочим, что необходимо для качественного выполнения каждой работы. По каждой теме учебной дисциплины выполняются 1 – 3 лабораторные работы, что позволяет практически не дублировать задания студентам. Каждая работа дает возможность при оформлении отчета провести элементарные научные исследования, т.е. фактически является учебно-исследовательской работой.

Изучение дисциплины невозможно без составления рефератов по некоторым разделам, защиты коллоквиумов по отдельным наиболее сложным темам, проведения рубежных контрольных работ (рейтинг). Определенную помощь студенту окажут перечень контрольных вопросов и задания для самостоятельной работы, помещенные после каждой лабораторной работы, и рейтинговая система текущего контроля усвоения материала.

В рекомендуемой литературе [1,2] приведена практически вся имеющаяся на русском языке учебная и научная литература по химии, физико-химии и физике полимеров – около 100 наименований. Она может использоваться студентом для более углубленного изучения высокомолекулярных соединений.

Оформление отчетов по лабораторным работам

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе рабочего журнала студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Этот стандарт доводится до сведения каждого студента на первом занятии, он находится на доске объявлений лаборатории «Физика и химия полимеров», его можно найти в библиотеке университета.

Отчет оформляется в форме научной статьи, публикуемой, например, в разделе «Краткие сообщения» журнала Академии наук Российской Федерации «Высокомолекулярные соединения» или журнала Министерства образования Российской Федерации «Известия вузов. Химия и химическая технология». Названные журналы имеются в библиотеке университета, и с ними можно в любое время ознакомиться.

Отчет должен содержать **введение** с указанием цели работы, **экспериментальную часть** с описанием методики эксперимента и результатами, **обработку** и обсуждение экспериментальных результатов, **выводы** и **список** использованной литературы, а также аннотацию (краткое содержание) выполненной работы. **Аннотация** работы может помещаться как в начале отчета, так и в его конце.

Защита лабораторных работ. Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса, которая указана в каждой работе.

Практикуется, как правило, индивидуальная устная форма защиты традиционным путем – вопрос, подготовка, ответ - или письменно как контрольная работа (как в рейтинговой системе). Количество вопросов таково, что должно охватить весь изучаемый материал по теме в расчете на ответ в отводимое время с оценкой не ниже «удовлетворительно». Поощряется коллективная защита лабораторной работы группой 2 – 4 – 6 студентов в форме свободной дискуссии по обсуждаемому вопросу, но она возможна лишь при высоком и примерно равном уровне подготовки студентов, что, к сожалению, часто не осуществимо.

Кроме отмеченной в каждой лабораторной работе обязательной литературы, при подготовке к защите и при оформлении работы рекомендуется использовать любые другие литературные источники из тех, что перечислены в рекомендованных учебниках, а также иную литературу по данному вопросу, имеющуюся в распоряжении студента, что даже поощряется.

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и за знание теоретического материала по теме.

Контрольные мероприятия усвоения знаний и подсчет баллов рейтинг-контроля

В соответствии с приказом по университету контроль усвоения учебного материала по курсу «Высокомолекулярные соединения» осуществляется в форме **оценки** (в баллах) за **выполнение и защиту** лабораторной работы, за **теоретические знания** по теме лабораторной работы,

за результаты письменных контрольных работ на 6, 12 и 17-й неделях семестра и **посещение занятий**, оценки **за реферат** по методам исследования полимеров.

При подсчете баллов по итогам рейтинг-контроля знаний приняты следующие коэффициенты:

контрольная работа	- 0,6
лабораторный практикум	- 0,3
посещаемость занятий	- 0,1

Количество баллов по отдельным формам контроля знаний (посещаемость, практикум, контрольная работа) определяется *усреднением* оценок за отдельные виды ответов, отчетов, рефератов, активности на занятиях, полученных результатов лабораторных работ, их обработки и оформления, количества пропусков занятий.

Итоговая оценка за семестр по результатам текущего контроля знаний является *предварительной* экзаменационной отметкой. Лишь в исключительных случаях она выставляется как итоговая по дисциплине, когда без сомнения студент демонстрирует отличные знания, умения и навыки.

Просмотр всего учебного материала перед экзаменом, его систематизация, усвоение внутренней логики учебного предмета, понимание преемственности отдельных тем, умение пользоваться всеми знаниями по предмету для решения конкретных задач и т.д. без особого труда позволят студенту повысить на полбалла или балл свои знания по изучаемой дисциплине.

РАЗДЕЛ 1. ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Природные высокомолекулярные соединения (ВМС) (полимеры), входящие в состав растительных и животных организмов, получают в результате биохимического синтеза из простейших веществ. Рассмотрение этого процесса является предметом биологической науки. Человек выделяет необходимые ему полимеры из растительного и животного сырья и использует их непосредственно или после определенной химической переработки. На рис. 1 показаны пути получения синтетических полимеров.

Синтетические полимеры получают превращением низкомолекулярных веществ – мономеров в высокомолекулярные. Синтез ВМС возможен лишь в том случае, если исходный мономер может реагировать по крайней мере с двумя другими молекулами мономеров, т.е. быть не менее чем бифункциональным.

Функциональность мономера определяется наличием в молекуле двойных или тройных связей, различных функциональных групп (-ОН, -СООН, -NH₂ и др.), подвижных атомов водорода в бензольных или других кольцах.

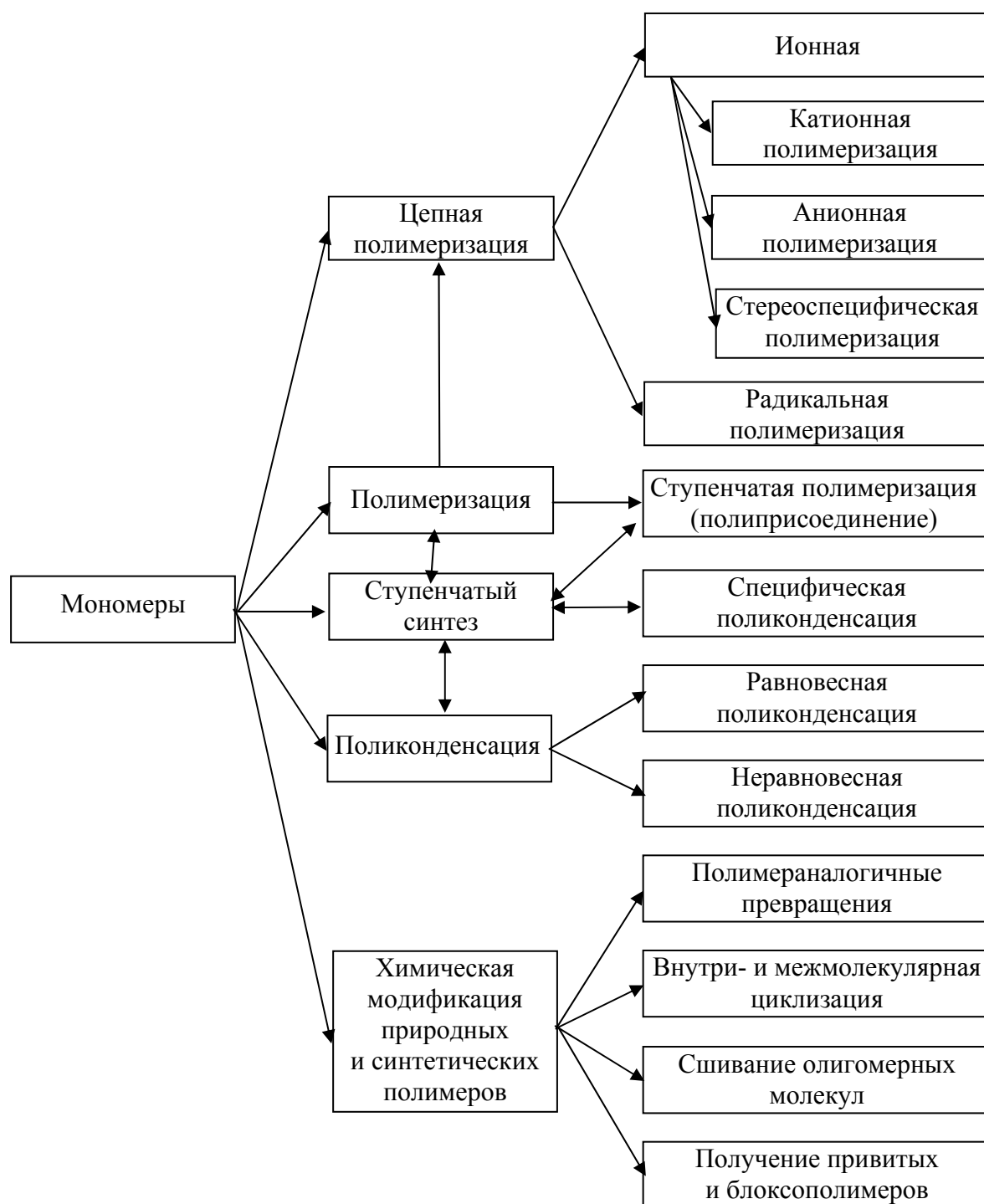


Рис.1. Классификация путей получения полимеров

Образование макромолекул из мономеров является следствием разрыва кратных связей, раскрытия цикла, реакций функциональных групп между

собой, перегруппировок функциональных групп. В связи с этим различают полимеризацию и поликонденсацию мономеров, выделяя в каждой из этих реакций отдельные частные случаи. Новые полимеры могут быть также получены путем химических превращений (модификации) природных и синтетических полимеров с целью придания им новых, лучших свойств. На рис.1 приведена классификация различных путей получения полимеров.

Работа 1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ

(в учеб. пособии [2] гл. 2)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация мономеров – наиболее широко распространенный способ получения полимеров, особенно тех, что получают миллионами и сотнями тысяч тонн в год - полиэтилен, полипропилен, полистирол и его сополимеры, поливинилхлорид, поливинилацетат и многие другие. Вот почему такие полимеры нередко называют полимеризационными.

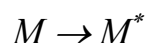
Полимеризацией называют процесс соединения молекул мономера между собой без выделения побочных продуктов:



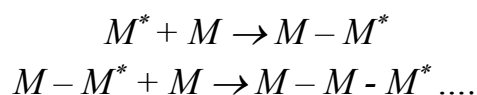
Молекулы мономера, включенные в состав полимера, становятся мономерными звеньями. Полимеризуются обычно мономеры с кратными (двойными или тройными) связями, а также циклические мономеры (окси, лактамы и др.). В процессе полимеризации образуются промежуточные соединения, в зависимости от природы которых и их реакционной способности полимеризацию подразделяют на цепную и ступенчатую, а цепную в свою очередь делят на радикальную и ионную.

Реакция цепной полимеризации состоит из **трех** стадий:

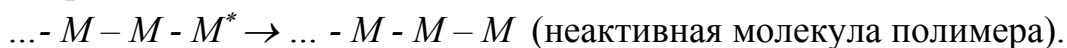
- 1) инициирование молекул мономера – образование активного центра (радикала, положительного иона или отрицательного иона):



- 2) рост цепей:



- 3) обрыв цепей:



При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал – незаряженная частица с неподеленным электроном, при ионной – положительно или отрицательно заряженный ион. Полимеризоваться по радикальному механизму могут практически все мономеры с двойной или тройной связью.

Для начала полимеризации мономер необходимо инициировать, перевести в активное состояние. В зависимости от способа появления радикалов, начинающих цепь, различают термическую, фотохимическую, радиационную и так называемую инициированную полимеризацию. Если в первых трех видах полимеризации источник появления радикалов очевиден, то в инициированной полимеризации, кстати, наиболее распространенной, источником радикалов являются специально вводимые в систему вещества, легко распадающиеся на радикалы, – пероксиды и гидропероксиды, азосоединения, дисульфиды, металлоорганические и другие соединения.

При ионной полимеризации реакционными центрами являются ионы в «чистом виде», ионные пары или сильно поляризованные комплексы. Для возникновения таких реакционных центров необходим катализатор. Катализаторами катионной полимеризации являются широко известные в органической химии катализаторы Фриделя – Крафта, кислоты по Льюису и обычные минеральные кислоты. Катализаторы анионной полимеризации – щелочные металлы, их амиды и алкоголяты, различные металлоорганические соединения, основания по Льюису.

Образование активных центров при полимеризации обычно протекает медленно, и в большинстве случаев именно этот процесс определяет общую скорость реакции образования полимера. Рост цепей обычно происходит очень быстро, подчиняясь известным из кинетики химических реакций закономерностям цепных неразветвленных процессов. Обрыв цепей, а точнее, прекращение роста цепей зависит от вида полимеризации.

В радикальной полимеризации обрыв цепей идет либо по механизму рекомбинации радикалов, когда просто соединяются два радикала, или по механизму диспропорционирования радикалов, когда при взаимодействии двух радикалов они становятся неактивными за счет образования у одного из них на конце двойной связи, а у другого – за счет присоединения атома водорода по месту нахождения свободной валентности.

При катионной и особенно при анионной полимеризации обрыва цепей не происходит. При катионной полимеризации рост цепей прекращается за счет реакций передачи цепей - переноса активного центра от растущего макроиона на какую-либо другую частицу: молекулу растворителя, молекулу мономера, противоион, примесь. При анионной полимеризации нет и передачи цепей: после полимеризации всего мономера активный центр не исчезает, полимер остается «живым» и при введении дополнительной порции мономера процесс полимеризации будет продолжаться.

Если в качестве катализаторов анионной полимеризации используются известные в органической химии катализаторы Циглера – Натта, окисные или алфиновые катализаторы, то в процессе полимеризации образуются стереорегулярные (координационные) полимеры – полимеры определенного пространственного строения, изотактические или синдиотактические, а сама полимеризация в этом случае называется стереоспецифической, анионно-координационной.

Полимеризоваться может и смесь мономеров, образуя сополимеры обычно с беспорядочно расположенными по цепи мономерными звеньями разной природы, так называемые статистические сополимеры, и очень редко со строго чередующимися мономерными звеньями.

Известны следующие способы проведения полимеризации: в блоке (в массе), в растворе, суспензии, эмульсии, в твердой и газовой фазах. Выбор того или иного способа для промышленного получения конкретных полимеров определяется многими причинами и в каждом конкретном случае решается независимо.

Полимеризацией получают полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины, полистирол и его сополимеры, поливинилхлорид, политетрафторэтилен и прочие галоидсодержащие полимеры, поливинилацетат, различные полиакрилаты и многие другие полимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вариант 1. Полимеризация в блоке

Цель работы: синтезировать полимер радикальной полимеризацией в блоке, определить скорость полимеризации при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Реактивы: мономер (стирол или метилметакрилат), инициатор полимеризации (перекись бензоила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты – ЧХЗ-57).

Посуда и приборы: пробирки с пробками на 20-25 мл (3 шт.), термостат на 75 °С, рефрактометр, пипетка на 10 мл, растворитель для мономера и полимера.

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
2. Взвесить необходимое количество мономера и инициатора.
3. Провести полимеризацию, измеряя по ходу эксперимента показатель преломления реакционной смеси.
4. Найти выход полимера в пробах реакционной смеси.
5. Построить кинетические кривые полимеризации.
6. Найти скорость процесса при каждой исходной концентрации инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.
7. **Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола и метилметакрилата, инициируемых как перекисью бензоила, так и динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (инициирование, рост цепей, обрыв цепей, передачи цепей).**
8. Составить отчет по работе и защитить ее у преподавателя.

Методика эксперимента

В 3 пробирки с пробками помещают по 10 г мономера и растворяют в мономере инициатор. Мономер взвешивают на технических весах с точностью $\pm 0,01$ г, инициатор – на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. Инициатора берут в количестве 0,2, 0,5 и 1,0 % от массы мономера.

С каким мономером проводить опыты и какой взять инициатор – указывает преподаватель в задании на работу!

Приготовленные растворы инициатора в мономере помещают в термостат при температуре 75 °С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки отбирают первую пробу – примерно по 0,3 мл раствора реакционной смеси для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Далее отбор проб проводят еще 5 – 7 раз через каждые 10 – 15 мин.

Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси при одинаковой для всех проб температуре, обычно комнатной, но лучше – при термостатировании при 20 °С, если есть возможность, так как показатель преломления изменяется с температурой. Показатели преломления мономера и полимера заметно различаются, а показатель преломления их смеси (раствора полимера в мономере) линейно зависит от содержания полимера.

В промежуток времени между отбором проб измеряют показатель преломления реакционной смеси в отобранных пробах. Содержание полимера в реакционной смеси (выход полимера) находят с помощью табл. 1 для полимеризации стирола. Найденные значения вносят в таблицу экспериментальных результатов (табл. 2). Выполнение измерений показателя преломления жидкостей на рефрактометрах предполагает умение студента пользоваться этими приборами. Навыки этой работы приобретаются студентом при изучении дисциплины «Аналитическая химия». Если студент не может работать с рефрактометром, он должен освоить эти измерения, пользуясь Инструкцией к рефрактометру, которую он должен получить у преподавателя или лаборанта.

Таблица 1

**Зависимость показателя преломления реакционной смеси
при полимеризации стирола**

Выход полимера, %	n_D^{20}	Выход полимера, %	n_D^{20}	Выход полимера, %	n_D^{20}
0	1,5420	11	1,5475	21	1,5518
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5525
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543

Обработка результатов эксперимента. По экспериментальным данным, записанным в табл. 2, строят кинетические кривые зависимости выхода полимера от времени полимеризации. Кривые строят для всех трех концентраций инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изменение выхода полимера за единицу времени и рассчитывают скорость полимеризации по формуле, моль/(л · с),

$$V = \frac{x \cdot \rho_m \cdot 1000}{\tau \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100},$$

где x – выход полимера, г; ρ_m – плотность мономера при начальной температуре полимеризации, г/см³; τ – время реакции, соответствующее выходу мономера, мин; M_m – молекулярная масса мономера.

Концентрацию инициатора рассчитывают по формуле, моль/л,

$$[I] = \frac{G_u \cdot 1000}{V \cdot M_u},$$

где G_u – навеска инициатора, г; V – объем стирола в реакционном сосуде, мл; M_u – молекулярная масса инициатора.

Таблица 2

Результаты экспериментов по полимеризации стирола

Загрузка, г		Концентрация инициатора [I], мас. %	Время полимеризации τ , мин	n_D^{20}	Выход полимера x	
Мономер	Инициатор				г	%

Рассчитанные значения скорости полимеризации при различных концентрациях инициатора вносят в табл. 3.

По данным табл. 3 строят график в координатах $\lg V - \lg [I]$ и по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс определяют порядок реакции полимеризации по инициатору.

Таблица 3

Скорость полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора

Номер опыта	[I], моль/л	$\lg [I]$	V , моль/(л · с)	$\lg V$

Пишут схемы всех элементарных стадий реакции полимеризации: инициирования, роста и обрыва цепей, все возможные реакции передачи цепей, а на основании найденного порядка реакции делают заключение о наиболее вероятном механизме обрыва цепей.

Вариант 2. Полимеризация в суспензии

Цель работы: синтезировать полимер радикальной полимеризацией мономера в суспензии, определить выход полимера и найти содержание в полимере остаточного мономера.

Реактивы: 20 мл мономера – стирола или метилметакрилата, 0,2 г инициатора полимеризации – перекиси бензоила или динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ЧХЗ-57), 0,1 г стабилизатора суспензии – поливинилового спирта, 500 мл дистиллированной воды.

Посуда и приборы: трехгорлая колба со шлифами на 250 мл, электроплитка, водяная баня, стеклянная воронка с фильтровальной бумагой, холодильник шариковый, мешалка с гидрозатвором, мерный цилиндр на 25 мл, чашка Петри, термометр.

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
2. Взвесить (отмерить) необходимое количество мономера, инициатора и стабилизатора суспензии.
3. Провести полимеризацию, отмечая в рабочем журнале изменения в реакционной массе по ходу процесса.
4. Найти выход полимера.
5. Определить содержание остаточного мономера в полученном полимере (по специальному заданию преподавателя).
6. **Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола и метилметакрилата, иницируемых как перекисью бензоила, так и динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (инициирование, рост цепей, обрыв цепей, передачи цепей).**
7. Составить отчет по лабораторной работе и защитить ее у преподавателя.

Методика эксперимента

Трехгорлую колбу закрепляют в водяной бане на электроплитке, оснащают мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой (рис. 2).

В колбу заливают 100 мл дистиллированной воды и включают мешалку и нагрев электроплитки, затем медленно вносят поливиниловый спирт. При вращающейся мешалке растворяют поливиниловый спирт в воде при температуре 90 °С. Скорость вращения мешалки подбирают такой, чтобы в процессе растворения не образовывалась пена. Растворение при 90 °С длится не более 10 мин. О полноте растворения судят по полной прозрачности раствора. Готовый раствор охлаждают до 80 °С.

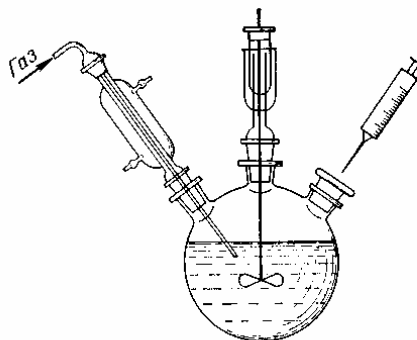


Рис. 2. Прибор для проведения реакции полимеризации

Пока идет растворение поливинилового спирта в мономере, растворяют инициатор и этот раствор переливают в капельную воронку. Из капельной воронки раствор инициатора в мономере переносят в водный раствор поливинилового спирта при непрерывно работающей мешалке. Скорость вращения мешалки теперь подбирают такой, чтобы капли мономера были не очень крупные, не более одного, максимум двух миллиметров, и равномерно распределялись по всему объему реакционной смеси. О равномерности капель удобно судить по «побелению» реакционной смеси, отсутствию на поверхности слоя мономера, отсутствию пены в реакционном объеме.

Реакцию полимеризации проводят при температуре 80 ± 3 °С в течение примерно 2 ч. За это время молочно-белая реакционная смесь постепенно светлеет, и в реакционном объеме становятся хорошо видны гранулы полимера.

В течение полимеризации необходимо поддерживать постоянной скоростью вращения мешалки, чтобы не произошло слипание образующихся гранул полимера в комок, или наматывание образующегося полимера на мешалку, или налипание образующегося полимера на стенки колбы. Все это может произойти только по причине неправильного подбора скорости вращения мешалки, которую необходимо тщательно подобрать и во время эксперимента следить за ней. Здесь, по всей видимости, не обойтись без квалифицированной помощи преподавателя или лаборанта.

По завершении процесса полимеризации, о чем надо обязательно проконсультироваться с преподавателем, реакционную массу в колбе при вращающейся мешалке охлаждают до комнатной температуры, выключают мешалку и разбирают установку. Если опыт проведен правильно, то в колбе будет почти прозрачный раствор, а на дне ее будут хорошо видны гранулы полимера в виде правильных мелких твердых шариков белого цвета. Полимер отделяют от маточного раствора в воронке с фильтром, многократно промывают теплой водой и высушивают при 50 – 60 °С. Готовый сухой полимер взвешивают, рассчитывают его выход, а затем (по заданию преподавателя!) определяют в нем остаточное содержание мономера бромид-броматным методом. Этот метод подробно описан в литературе [4] на стр. 27 – 28.

Вариант 3. Полимеризация в эмульсии

Цель работы: синтезировать полимер эмульсионной полимеризацией мономера, определить выход полимера и найти содержание в полимере остаточного мономера.

Реактивы: 20 мл мономера – стирола или метилметакрилата, 0,3 или 0,2 г инициатора полимеризации – персульфат аммония (соответственно мономеру), 10 мл концентрированной соляной кислоты, 500 мл дистиллированной воды.

Посуда и приборы: трехгорлая колба со шлифами на 250 мл, электроплитка, водяная баня, стеклянная воронка с фильтровальной бумагой, холодильник шариковый, мешалка с гидрозатвором, мерный цилиндр на 25 мл, чашка Петри, термометр.

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
2. Взвесить (отмерить) необходимое количество мономера и инициатора.
3. Провести полимеризацию, наблюдая по ходу эксперимента за состоянием реакционной смеси.
4. Выделить полимер и найти выход полимера в реакции.
5. Определить содержание остаточного мономера в полученном полимере (по специальному заданию преподавателя).

6. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола и метилметакрилата, инициируемых персульфатом аммония (инициирование, рост цепей, обрыв цепей, различные реакции передачи цепей).
7. Составить отчет по лабораторной работе и защитить ее у преподавателя.

Методика эксперимента

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, заливают 100 мл дистиллированной воды (см. рис. 2). Включают мешалку и при вращающейся мешалке растворяют в воде персульфат аммония при комнатной температуре. Растворение длится не более 5 – 8 минут. О полноте растворения судят по прозрачности раствора.

Готовый раствор начинают нагревать на водяной бане до 90 °С для полимеризации стирола и до 80 °С для полимеризации метилметакрилата. Во время нагрева в водный раствор инициатора при *быстро* вращающейся мешалке из капельной воронки переносят мономер. Скорость вращения мешалки подбирают такой, чтобы реакционная смесь представляла собой равномерную по всему объему эмульсию – белого цвета жидкую массу без пены. Роль эмульгатора в данной реакционной смеси играет персульфат аммония.

Реакцию полимеризации проводят при температуре, указанной выше и поддерживаемой с точностью ± 3 °С в течение не менее 2 ч. За это время внешний вид реакционной смеси практически не изменяется. Скорость вращения мешалки в течение всего эксперимента необходимо поддерживать постоянной и достаточно высокой, чтобы не произошло расслаивания водной и органической фаз.

По завершении процесса полимеризации, о чем надо обязательно проконсультироваться с преподавателем, в реакционную массу в колбе при вращающейся со *средней* скоростью мешалке добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты для коагуляции (высаждения) полимера. Коагуляция полимера протекает за несколько минут, и внешне это выглядит как осаждение полимера в виде порошка и некоторое осветление реакционной смеси.

Когда процесс высаждения посчитают законченным, содержимое реакционной колбы охлаждают до комнатной температуры, выключают

мешалку и разбирают установку. Если опыт проведен правильно, то в колбе будет достаточно прозрачный раствор, а на дне колбы будут хорошо виден порошок полимера.

Полимер отделяют от маточного раствора, выливая реакционную смесь на бумажный фильтр в обыкновенной стеклянной воронке. Полученный полимер многократно промывают теплой водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают при 60 – 65 °С. Готовый сухой полимер взвешивают, рассчитывают выход его, а затем (по заданию преподавателя!) определяют в нем остаточное содержание мономера бромид-броматным методом. Этот метод анализа подробно описан в литературе [4, с. 27 – 28].

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным в подразделе «Оформление отчетов по лабораторным работам» настоящей методички, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

Защита лабораторной работы.

Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, *главным образом*, изучить теорию вопроса по литературе [2], **конкретно** – тему 2 «**Полимеризация мономеров**» как метод получения полимеров по учебному пособию «Химия полимеров» (гл. 2), авторы Н.А. Козлов и З.А. Кудрявцева, с. 16 – 55; **фактически** - знать ответы на вопросы, помещенные в методической разработке по химии полимеров [4, с. 28] (вопросы 2 – 12, 26. Это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и *в основном* за знание теоретического материала по теме.

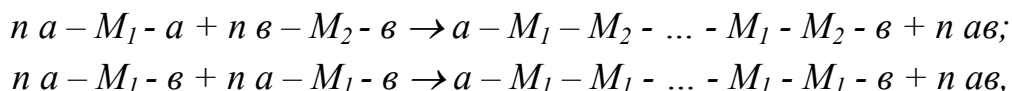
Работа 2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МОНОМЕРОВ

(в учеб. пособии [2] гл. 3)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсация – ступенчатый процесс взаимодействия би- и(или) полифункциональных молекул мономеров с образованием полимера за счет реакций функциональных групп мономеров (-ОН, -СООН, -NH₂ и других), сопровождающийся обычно выделением низкомолекулярных соединений - воды, спиртов, кислот и т.д. Состав полимера, таким образом, не совпадает с составом мономера, а поликонденсационные полимеры по своему строению являются гетероцепными [2, гл. 3].

Для осуществления поликонденсации используется большое число реакций замещения и обмена между функциональными группами различных веществ. В общем виде процесс поликонденсации может быть изображен реакциями:



где «а» и «в» - функциональные группы в молекулах мономеров.

Поликонденсация называется линейной, если в реакции участвуют только бифункциональные мономеры, и трехмерной, или разветвленной, если хотя бы один мономер имеет функциональность больше двух. Реакция поликонденсации с участием одного мономера с двумя и более разными функциональными группами называется гомополиконденсацией. Реакции с участием двух разных мономеров называют гетерополиконденсацией, а с участием трех и более мономеров – совместной или сополиконденсацией.

В результате каждой элементарной реакции конденсации образуется вполне устойчивое соединение с функциональностью исходного мономера. Постепенное наращивание цепи можно наблюдать по возрастанию молекулярной массы полимера во времени. Наращивание цепи может идти как путем взаимодействия молекул мономеров с растущими молекулами полимера, так и в результате взаимодействия молекул полимера между собой, друг с другом. Практически полимер состоит из большого числа различающихся по величине молекул, т.е. имеет достаточно широкое молекулярно-массовое распределение. Это объясняется течением различных побочных реакций: 1) реакций циклизации растущих молекул за счет

взаимодействия концевых функциональных групп; 2) реакций молекул мономера с молекулами полимера – гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминализ и т.д.; 3) реакций молекул полимера между собой – переэтерификации, переаминирования и др. Немаловажное значение для ограничения роста цепей при поликонденсации имеет обратимость некоторых реакций поликонденсации, пространственные затруднения для реакции и другие факторы.

Поликонденсацию принято делить на равновесную, неравновесную и специфическую. Разновидностью специфической поликонденсации можно считать ступенчатую полимеризацию, протекающую без выделения побочных продуктов, а также полимеризацию циклических мономеров.

В равновесной поликонденсации выделяющееся низкомолекулярное вещество способно реагировать с образующимися молекулами полимера и разлагать их вплоть до молекул мономеров, т.е. реакция оказывается обратимой. Молекулярная масса полимера (степень полимеризации P) связана с константой поликонденсационного равновесия K_p и концентрацией образующегося при конденсации и остающегося в зоне реакции низкомолекулярного соединения n_a уравнением поликонденсационного равновесия

$$P = \sqrt{K_p / n_a}.$$

Следовательно, для получения высокомолекулярного полимера необходимо очень тщательно удалять из зоны реакции образующееся низкомолекулярное вещество, используя для этого продувку реакционной смеси инертными газами, применяя вакуумирование и другие технологические приемы.

При неравновесной поликонденсации образующееся низкомолекулярное вещество не способно разрушить молекулу полимера до мономеров, а потому обратная реакция не идет. И тем не менее это вещество частично разрушает полимерную цепь, деструктирует макромолекулы, давая различные побочные продукты. Так что и в этом случае низкомолекулярное вещество необходимо быстро и тщательно удалять из зоны реакции. Молекулярная масса полимера (степень полимеризации P) зависит от глубины реакции γ , степени завершенности ее. Особенно сильно снижает молекулярную массу полимера присутствие монофункциональных соединений. Связь этих параметров процесса дается уравнением Карозерса

$$P = 2 / [2 - \gamma f]; \quad \gamma = 1 / f + 1 / fP,$$

где f - усредненная функциональность одной молекулы мономера в реакции.

К специфической поликонденсации относят все необычные реакции между молекулами мономеров, сопровождающиеся образованием полимера, но не подходящие под определение классической полимеризации и классической поликонденсации.

Реакции поликонденсации проводят в расплаве мономеров, в растворах, на границе раздела фаз, в эмульсии, в газовой фазе, в твердой фазе.

Поликонденсация используется для получения различных классов гетероцепных полимеров. Это прежде всего феноло-формальдегидные, мочевино-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы и аналогичные смолы на других альдегидах. Поликонденсационными являются различные полиамиды, широко известные в виде капронов и нейлонов, всевозможные сложные полиэфиры, типичным представителем которых является лавсан. Поликонденсацией получают эпоксидные смолы и полиуретаны самого разнообразного назначения от клеев и лаков до порошков, искусственной кожи и подошв обуви и многие другие редкие и экзотические полимеры, без которых просто невозможно было бы освоение космоса и морских глубин, развитие ракетостроения и атомной энергетики, многих других отраслей промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вариант 1. Получение сложного полиэфира равновесной поликонденсацией

Цель работы: синтезировать сложный полиэфир из гликоля и двухосновной кислоты или ее ангидрида поликонденсацией в расплаве.

Реактивы: 40 г адипиновой кислоты или 40 г фталевого ангидрида, диэтиленгликоль в рассчитанном количестве согласно заданию, 0,1 н спиртовой раствор КОН, ацетон, раствор фенолфталеина.

Задание 1 – синтез при температуре 85 °С из адипиновой кислоты и диэтиленгликоля при молярном соотношении 1 : 1,05;

Задание 2 – синтез при температуре 95 °С из фталевого ангидрида и диэтиленгликоля при молярном соотношении 1 : 1,3.

Посуда и приборы: трехгорлая круглодонная колба со шлифом на 250 мл, мешалка с гидравлическим затвором, термометр, ловушка Дина-Старка для улавливания выделяющейся воды, холодильник шариковый, колбы конические на 100 мл для титрования, фарфоровая чашка, масляная баня.

Последовательность выполнения работы

1. Подготовить посуду, реактивы, приборы.
2. Взвесить необходимое количество реактивов для синтеза полимера.
3. Провести поликонденсацию, отбирая по ходу процесса реакционную смесь для определения кислотного числа полиэфира и регистрируя количество отогнанной воды из зоны реакции.
4. Титрованием щелочью проб реакционной смеси определить кислотное число полиэфира и рассчитать молекулярную массу получаемого полимера.
5. Построить графики зависимости кислотного числа полиэфира, молекулярной массы полиэфира и количества полученной воды от продолжительности реакции.
6. **Написать схемы реакций поликонденсации, имеющих место в процессе синтеза.**
7. Составить отчет по лабораторной работе, изучить теорию процесса получения полимеров методом поликонденсации и защитить работу у преподавателя.

Методика эксперимента

В трёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой с гидравлическим затвором, термометром и ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником

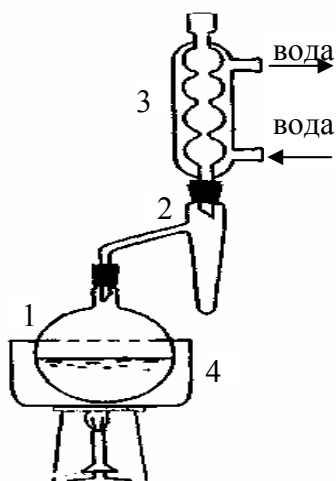


Рис. 3. Установка для получения сложного полиэфира:

1 – реакционная колба; 2 – ловушка Дина-Старка; 3 – холодильник; 4 – баня

для улавливания и отделения воды, загружают мономеры согласно рецептуре (рис. 3). Содержимое колбы при перемешивании нагревают до заданной температуры.

Через 30 мин после получения однородной смеси в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы (0,1-0,3 г с точностью $\pm 0,0002$ г) и титрованием щёлочью определяют кислотное число

полиэфира, растворенного в ацетоне. Затем пробы берут через каждые 30 мин 4-5 раз. По кислотному числу рассчитывают молекулярную массу полиэфира.

Во время отбора проб каждый раз отмечают количество выделившейся воды в ловушке Дина-Старка.

По окончании синтеза полимер выливают в предварительно взвешенную на технических весах фарфоровую чашку, полимер охлаждают и находят массу полученного полиэфира. Рассчитывают выход полиэфира по кислотному числу (в граммах и процентах). Результаты оформляют в виде таблицы. Строят кривые зависимости кислотного числа, молекулярной массы и количества полученной воды от продолжительности синтеза.

Изучают растворимость полученного полиэфира в различных растворителях (по специальному заданию преподавателя).

Вариант 2. Получение новолачных смол неравновесной поликонденсацией

Цель работы: синтезировать феноло-формальдегидную смолу (олигомер) новолачного типа, изучить его поведение при нагревании до 120 – 150 °С, растворимость в различных растворителях, найти время отверждения олигомера уротропином.

Реактивы: 13 г фенола, формалин (36 %-й раствор формальдегида в воде) в рассчитанном количестве согласно заданию, катализатор реакции поликонденсации – соляная, серная или щавелевая кислота согласно рецептуре, метилоранж, различные растворители, уротропин.

Посуда и приборы: круглодонная колба со шлифом на 150 мл, термометр, холодильник шариковый, фарфоровая чашка, электроплитка, водяная баня, пробирки, градуированная пипетка на 1 мл для катализатора, инфракрасная лампа для сушки смолы, металлическая или стеклянная пластинка, стеклянная палочка.

Задание 1 – синтез смолы при температуре 90 °С из фенола и формальдегида при молярном соотношении 1,2 : 1 с катализатором соляная кислота в количестве 0,02 по отношению к фенолу.

Задание 2 – синтез смолы при температуре 90 °С из фенола и формальдегида при молярном соотношении 1,1 : 1 с катализатором серная кислота в количестве 0,006 по отношению к фенолу.

Задание 3 – синтез смолы при температуре 70 °С из фенола и формальдегида при молярном соотношении 1,15 : 1 с катализатором щавелевая кислота в количестве 0,1 по отношению к фенолу.

Последовательность выполнения работы

1. Подготовить посуду, реактивы, приборы.
2. Взвесить необходимое количество реактивов для синтеза полимера.
3. Провести поликонденсацию до ясно выраженного разделения смоляного и водного слоев.
4. Высушить полученный олигомер, изучить его растворимость в различных растворителях – воде, спиртах, ацетоне, щелочах и др.
5. Провести отверждение олигомера уротропином и найти время отверждения.
6. **Написать схемы реакций поликонденсации, имеющих место в процессе синтеза и отверждения смолы.**
7. Составить отчет по лабораторной работе, изучить теорию процесса получения полимеров методом поликонденсации и защитить работу у преподавателя.

Методика эксперимента

В круглодонную колбу помещают формалин согласно заданию, добавляют фенол и растворяют его при несильном перемешивании вручную. В готовый прозрачный раствор вносят из пипетки рассчитанное количество катализатора, присоединяют обратный холодильник. Готовую установку помещают в водяную баню и нагревают до заданной температуры.

Через 10 – 15 мин после начала кипения реакционной смеси содержимое колбы начинает мутнеть и постепенно расслаиваться. Внизу собирается мутноватый маслянистый слой, сверху – почти прозрачный водный слой. Общее время нагревания смеси должно быть примерно 45 – 60 мин.

Когда реакцию посчитают законченной (**согласовать с преподавателем!**), горячий олигомер с температурой не ниже 50 °С сливают в предварительно взвешенную на технических весах фарфоровую чашку, дают отстояться и удаляют верхний водяной слой. Оставшуюся в чашке смолу промывают теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и досушивают под инфракрасной лампой, о чем судят

по прекращению кипения воды. Фарфоровую чашку со смолой охлаждают до комнатной температуры и взвешивают – находят количество полученной смолы.

В пробирках определяют растворимость смолы в различных растворителях. Для этого стеклянной палочкой берут из фарфоровой чашки немного синтезированного олигомера и растворяют ее, отмечая ход процесса растворения.

Далее проводят отверждение олигомера уротропином. Для этого на металлическую или стеклянную пластинку наносят две порции олигомера (не более 1 г каждая) на расстоянии примерно 1 см. В одну порцию вносят уротропин в количестве 10 % от олигомера («на глазок»), тщательно перемешивают уротропин с олигомером стеклянной палочкой. Другая порция олигомера является контрольной: по ней судят о поведении новолачной смолы при нагревании.

Пластинку с образцами помещают на электроплитку, включают секундомер и нагревают. Все время нагрева стеклянной палочкой образцы проверяют на текучесть, о чем судят по вытягиванию отверждающегося полимера в виде нити. За время отверждения принимают период от момента помещения образцов на электроплитку до момента, когда образец с уротропином перестает тянуться в виде нитей и приклеивается к палочке. Убеждаются, что за это время образец без уротропина не теряет текучести, а становится еще более жидким.

Вариант 3. Получение резольных смол неравновесной поликонденсацией

Цель работы: синтезировать феноло-формальдегидную смолу (олигомер) резольного типа, изучить его поведение при нагревании до 120 – 150 °С, растворимость в различных растворителях, найти время отверждения олигомера.

Реактивы: 17,5 г фенола, формалин (36 %-й раствор формальдегида в воде) в рассчитанном количестве согласно заданию, катализатор реакции поликонденсации – аммиак (30 %-й водный раствор), твердый едкий натр или гидроксид бария согласно рецептуре, фенолфталеин, различные растворители.

Посуда и приборы: круглодонная колба со шлифом на 150 мл, термометр, холодильник шариковый, фарфоровая чашка, электроплитка, водяная баня, пробирки, градуированная пипетка на 1 мл для катализатора, инфракрасная лампа для сушки смолы, металлическая или стеклянная пластинка, стеклянная палочка.

Задание 1 – синтез смолы при температуре 80 °С из фенола и формальдегида при молярном соотношении 1 : 1,2 с катализатором едкий натр в количестве 0,01 по отношению к фенолу.

Задание 2 – синтез смолы при температуре 90 °С из фенола и формальдегида при молярном соотношении 1 : 1,3 с катализатором гидроксид бария в количестве 0,012 по отношению к фенолу.

Задание 3 – синтез смолы при температуре 90 °С из фенола и формальдегида при молярном соотношении 1 : 1,15 с катализатором аммиак в количестве 0,1 по отношению к фенолу.

Последовательность выполнения работы

1. Подготовить посуду, реактивы, приборы.
2. Взвесить необходимое количество реактивов для синтеза полимера.
3. Провести поликонденсацию до ясно выраженного разделения смоляного и водного слоев.
4. Высушить полученный олигомер, изучить его растворимость в различных растворителях – воде, спиртах, ацетоне, щелочах и др.
5. Провести отверждение олигомера простым нагреванием на электроплитке и найти время отверждения.
6. **Написать схемы реакций поликонденсации, имеющих место в процессе синтеза и отверждения смолы.**
7. Составить отчет по лабораторной работе, изучить теорию процесса получения полимеров методом поликонденсации и защитить работу у преподавателя.

Методика эксперимента

В круглодонную колбу помещают формалин согласно заданию, добавляют фенол и растворяют его при несильном перемешивании вручную. В готовый прозрачный раствор вносят рассчитанное количество катализатора, присоединяют обратный холодильник. Готовую установку помещают в водяную баню и нагревают до заданной температуры.

Через 10 – 15 мин после начала реакции содержимое колбы начинает мутнеть и постепенно расслаиваться. Внизу собирается мутноватый маслянистый слой, вверху – почти прозрачный водный слой. Общее время нагревания смеси должно быть около 1 часа.

Когда реакцию посчитают законченной (**согласовать с преподавателем!**), горячий олигомер с температурой не ниже 70 °С сливают в предварительно взвешенную на технических весах фарфоровую чашку, дают отстояться и удаляют верхний водяной слой. Оставшуюся в чашке смолу промывают теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и досушивают под инфракрасной лампой, о чем судят по замедлению кипения воды. Фарфоровую чашку со смолой охлаждают до комнатной температуры и взвешивают – находят количество полученной смолы.

В пробирках определяют растворимость смолы в различных растворителях. Для этого стеклянной палочкой берут из фарфоровой чашки немного синтезированного олигомера и растворяют ее, отмечая ход процесса растворения.

Далее проводят отверждение олигомера нагреванием на электроплитке. Для этого на металлическую или стеклянную пластинку наносят олигомер (не более 1 г). Пластинку с образцом помещают на электроплитку, включают секундомер и нагревают. Все время нагрева стеклянной палочкой образец проверяют на текучесть, о чем судят по вытягиванию отверждающегося полимера в виде нити. За время отверждения принимают период от момента помещения образца на электроплитку до момента, когда образец перестает тянуться в виде нити и приклеивается к палочке. Вскоре он становится хрупким.

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным в подразделе «Оформление отчетов по лабораторным работам».

Защита лабораторной работы.

Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, *главным образом*, изучить теорию вопроса по литературе [2], **конкретно** – тему 3 «**Поликонденсация мономеров**» как метод получения полимеров по учебному пособию

«Химия полимеров» (гл. 3), авторы Н.А. Козлов и З.А. Кудрявцева, с. 56 – 83, **фактически** - знать ответы на вопросы, помещенные в методической разработке по химии полимеров [4, с. 29] (вопросы 13 – 18, 26. Это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и *в основном* за знание теоретического материала по теме.

Работа 3. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

(в учеб. пособии [2] гл. 4 и 5)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Многие полимеры не могут быть получены полимеризацией или поликонденсацией мономеров. В таком случае их получают, используя химические реакции природных и синтетических высокомолекулярных соединений или, как говорят, проводя химическую модификацию полимеров. К таким процессам относится получение поливинилового спирта из поливинилацетата, синтез различных простых и сложных эфиров целлюлозы путем взаимодействия целлюлозы с низкомолекулярными химическими соединениями, получение многих других полимеров.

По способности вступать в химические реакции высокомолекулярные соединения мало отличаются от низкомолекулярных соединений, хотя и проявляют некоторые особенности: низкие скорости реакций, трудность доведения реакций до конца, сложность, а иногда и полная невозможность разделения продуктов реакции, огромное влияние малых количеств примесей, многочисленные побочные реакции.

В реакциях химической модификации высокомолекулярных соединений выделяют следующие пути получения новых полимеров: **1)** полимераналогичные превращения, **2)** реакции внутримолекулярной и межмолекулярной циклизации, **3)** реакция сшивания олигомерных молекул, **4)** получение блок- и привитых сополимеров.

Полимераналогичные превращения – это реакция замены одних функциональных групп в полимерах другими, а также введение в молекулу новых функциональных групп (омыление поливинилацетата до поливинилового спирта, получение производных целлюлозы, получение ионообменных смол или полимерных красителей и т.д.).

В реакциях циклизации образуются полимеры лестничного или паркетного типа (циклизация полиакрилонитрила, получение поливинилацеталей и др.).

Сшивание олигомерных молекул используют для отверждения феноло-формальдегидных смол уротропином, для отверждения эпоксидных смол ди- и полиаминами или гликолями и для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол по принципу окислительно-восстановительного инициирования.

Блок-сополимеры получают за счёт реакций концевых функциональных групп олигомерных молекул, инициированием полимеризации мономеров олигомерными инициаторами со свободной валентностью на конце цепи, а также используя «живые» полимеры. Привитые сополимеры образуются при реакциях функциональных групп в мономерных звеньях полимеров, через передачу цепи на полимер, инициированием полимеризации мономеров макрорадикалами со свободной валентностью внутри цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вариант 1. Получение триацетата целлюлозы

Цель работы: получить триацетат целлюлозы гомогенным (**задание 1**) или гетерогенным (**задание 2**) методом. В каждом случае определить выход полученного продукта (в граммах и процентах), состав полученного продукта и степень замещения гидроксильных групп на ацетатные, растворимость продуктов в органических растворителях.

ВНИМАНИЕ! Работать с очень чистой и абсолютно сухой посудой!

Реактивы и приборы: хлопковая или древесная целлюлоза – 4 г; ледяная уксусная кислота; уксусный ангидрид; концентрированная серная кислота; сода; вода дистиллированная; бензол; полиэтиленовая банка с широким горлом и крышкой; водяная баня; термометр; калиброванные пипетки на 1 мл и 2,5 мл; предметные стекла; стаканы на 500 мл, мерные цилиндры на 50 мл.

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
2. Взвесить (отмерить) необходимое количество реагентов для реакции ацетилирования.

3. Провести реакцию ацетилирования целлюлозы.
4. Высадить полимер, высушить его и рассчитать выход полимера.
5. **Написать схемы реакций полимераналогичных превращений; пояснить, к какому типу таких реакций относится ацетилирование целлюлозы.**
6. Составить отчет по работе и защитить ее у преподавателя.

Методика эксперимента

Для проведения реакции ацетилирования целлюлозы необходимо прежде всего провести активацию целлюлозы, в процессе которой целлюлоза приобретает способность достаточно быстро вступать в химические реакции. После активации проводят собственно реакцию ацетилирования, затем полимер высаждают, промывают, сушат и изучают его свойства.

Активация целлюлозы. Навеску целлюлозы помещают в полиэтиленовую банку и заливают 10 мл ледяной уксусной кислоты. Добиваются равномерного смачивания целлюлозы кислотой, помогая при этом стеклянной палочкой. Банку плотно закрывают крышкой и помещают на 25 мин в водяную баню при температуре 90 – 95 °С. После активации банку с активированной целлюлозой охлаждают в водяной бане до 40 °С и начинают ацетилирование.

Задание 1. Ацетилирование целлюлозы гомогенным методом

Готовят в стакане ацетилирующую смесь смешением 15 мл уксусного ангидрида, 29 мл ледяной уксусной кислоты и 0,15 мл концентрированной серной кислоты. **Посуда должна быть абсолютно сухой и чистой!**

Ацетилирующую смесь не торопясь вносят в банку с уже активированной целлюлозой, находящейся в водяной бане с температурой 40 °С, банку закрывают крышкой. Содержимое банки непрерывно, но не слишком активно перемешивают вручную, следя, чтобы не образовались комки. Если комки образуются, их тщательно разбивают стеклянной палочкой. Весь процесс ацетилирования ведут при 40 °С. Продолжительность процесса ацетилирования определяется тщательностью приготовления реакционной смеси и активацией целлюлозы, в первую очередь – отсутствием воды в реакционной массе, так как вода в присутствии серной кислоты мгновенно разлагает уксусный ангидрид, что очень сильно замедляет скорость реакции.

Через некоторое время в банке образуется тесто, постепенно переходящее в прозрачный вязкий сироп. Ацетилирование ведут до «чистоты поля», т.е. до полного исчезновения волокон. Для проверки «чистоты поля» стеклянной палочкой отбирают одну каплю сиропа и наносят её на чистое стекло, которое сверху закрывают другим стеклом. Стекла осторожно сдавливают пальцами и немного перемещают одно стекло по другому, рассматривая образующуюся плёнку сиропа в проходящем свете. Отсутствие волокон свидетельствует о «чистоте поля» и завершённости реакции.

При тщательном соблюдении методики эксперимента весь процесс ацетилирования занимает 1 – 1,5 ч.

Для высаживания триацетата целлюлозы полученный в банке сироп тонкой струйкой выливают в стакан с холодной водой. Воду в этом стакане непрерывно перемешивают стеклянной палочкой так, чтобы полимер высаждался в виде тонких волокон. Высаженный триацетат целлюлозы тщательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод (по метилоранжу). О полной отмывке уксусной кислоты из триацетата целлюлозы надёжно свидетельствует отсутствие характерного запаха уксуса от синтезированного полимера.

Промытый продукт сушат в термощкафу при 105 °С до постоянной массы или оставляют на воздухе до следующего занятия. Готовый триацетат целлюлозы взвешивают, определяют его выход в реакции, анализируют на растворимость.

В отдельных случаях по специальному заданию преподавателя выделения триацетата целлюлозы из ацетилирующей смеси не проводят, а сразу после завершения ацетилирования и получения триацетата его омыляют до диацетата целлюлозы.

Задание 2. Ацетилирование целлюлозы гетерогенным методом

Ацетилирующая смесь для проведения реакции в гетерогенных условиях готовится смешением 30 мл уксусного ангидрида, 74 мл бензола и 0,20 мл концентрированной серной кислоты. Успех получения триацетата целлюлозы будет определяться тщательностью приготовления ацетилирующей смеси и глубиной активации целлюлозы, в первую очередь - **отсутствием** даже следов воды в реакционном объеме, так как вода в присутствии серной кислоты мгновенно разлагает уксусный ангидрид, основной ацетилирующий агент, и реакция прекращается.

В активированную целлюлозу, охлажденную в полиэтиленовой банке до 40 °С в водяной бане, вливают при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой свежеприготовленную ацетилирующую смесь. Банку плотно закрывают крышкой. Ацетилирование проводят 3 часа при 40 °С при непрерывном перемешивании реакционной смеси вручную. Видимых изменений целлюлозы в реакционном объеме за это время не происходит.

По завершении реакции (**согласовать с преподавателем!**) банку с продуктами реакции охлаждают до комнатной температуры, реакционную смесь переносят в банку с холодной водопроводной водой. Полученный триацетат целлюлозы тщательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод (по метилоранжу). О полной отмывке уксусной кислоты из триацетата целлюлозы надежно свидетельствует отсутствие характерного запаха уксуса от синтезированного полимера.

Промытый продукт сушат в термощкафу при 105 °С до постоянной массы или оставляют на воздухе до следующего занятия. Готовый триацетат целлюлозы взвешивают, определяют его выход в реакции, анализируют на растворимость.

В отдельных случаях по специальному заданию преподавателя выделения триацетата целлюлозы из ацетилирующей смеси не проводят, а сразу после завершения реакции ацетилирования и получения триацетата его омыляют до диацетата целлюлозы.

Вариант 2. Получение диацетата целлюлозы

Цель работы: получить диацетат целлюлозы омылением триацетата целлюлозы, определить выход полученного продукта (в граммах и процентах), рассчитать степень замещения гидроксильных групп на ацетатные, изучить растворимость диацетата целлюлозы в органических растворителях.

Реактивы и приборы: триацетат целлюлозы в ацетилирующей смеси, полученный по заданию 1 настоящей работы; триацетат целлюлозы промышленного производства – 3 г; ледяная уксусная кислота; концентрированная серная кислота; 0,1 %-й раствор соды; вода дистиллированная; полиэтиленовая банка с широким горлом и крышкой; водяная баня; термометр; калиброванная пипетка на 1 мл; предметные стекла; стакан на 500 мл.

Методика эксперимента

В полиэтиленовую банку, содержащую триацетат целлюлозы в ацетилирующей смеси (сохраненный от выполненного задания 1) или преварительно

растворенные 3 г промышленного триацетата целлюлозы в 50 мл ледяной уксусной кислоты, медленно и при постоянном перемешивании вливают 2,5 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и добавляют (**осторожно!**) 0,8 мл концентрированной серной кислоты. Банку плотно закрывают крышкой. Смесь продолжают перемешивать вручную и при перемешивании быстро нагревают до 60 °С. Омыление ведут 2 ч при температуре 60 – 65 °С, время от времени перемешивая реакционную смесь. Омыление прекращают, проведя высаживание полученного диацетата целлюлозы в холодную воду.

Методика высаживания диацетата целлюлозы совершенно аналогична описанной в задании 1 для триацетата целлюлозы, полученного гомогенным методом. После промывки диацетат целлюлозы кипятят в 0,1 %-м растворе соды для омыления сульфэфиров, затем тщательно промывают водой. Готовый диацетат целлюлозы сушат так же, как и триацетат целлюлозы, и изучают его растворимость и другие свойства.

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

Защита лабораторной работы.

Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, *главным образом*, изучить теорию вопроса по литературе [2], **конкретно** – темы 4 и 5 - «**Химическая модификация природных и синтетических высокомолекулярных соединений**» и «**Старение полимеров и защита от старения**» по учебному пособию «Химия полимеров» (гл. 4 и 5), авторы Н.А. Козлов и З.А. Кудрявцева, с. 84 – 95, **фактически** - знать ответы на вопросы, помещенные в методической разработке по химии полимеров [4, с. 29] (вопросы 20 – 22, 26. Это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и *в основном* за знание теоретического материала по теме.

РАЗДЕЛ 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – огромный класс химических веществ, состоящих из молекул больших размеров с большой или даже очень большой молекулярной массой. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры. Молекула полимера (ее часто называют макромолекулой) состоит из большого числа одинаковых повторяющихся группировок. Эти группировки называют мономерными звеньями, чередующимися звеньями, повторяющимися звеньями.

Мономерные звенья в цепи могут располагаться нерегулярно, регулярно (только по типу «голова к хвосту») или стереорегулярно. Различают изотактические, синдиотактические и атактические полимеры.

Мономерные звенья полимерных молекул различным образом могут соединяться в цепи, образуя разнообразные структурные виды макромолекул: линейные, разветвленные слабо или многообразно, гребнеобразные, лестничные, паркетные, циклоцепные, цепи из завешенных друг в друга колец, макроциклические, звезднообразные, трехмерносшитые, сетка в сетке (взаимопроникающие сетки) и другие.

Важнейшими свойствами индивидуальных макромолекул является их размер, в первую очередь – длина цепи, и гибкость. Эти два принципиально важных отличия ВМС от обычных низкомолекулярных соединений обуславливает присущий только ВМС комплекс свойств. Такими отличиями являются:

- специфическое механическое поведение, в частности способность полимеров к большим обратимым деформациям, называемым высокоэластическими;
- наличие у линейных аморфных полимеров одновременно свойств твердого тела и вязкой жидкости, проявляющихся в разной степени в зависимости от условий деформирования;
- способность полимеров к проявлению сильной анизотропии свойств, наиболее ярко проявляющейся при получении из полимеров волокон и пленок;
- яркое отличие свойств растворов ВМС от растворов низкомолекулярных веществ, проявляющееся в первоначальном набухании полимера при растворении, очень высокой вязкости растворов и т.п.

Физическая химия полимеров изучает растворы полимеров, их получение и свойства. Предметом ее рассмотрения является также оценка гибкости цепей, молекулярной массы ВМС и молекулярно-массового распределения

в них структуры полимеров. Особое внимание уделяется рассмотрению отдельных физических состояний аморфного полимера: высокоэластического, стеклообразного, вязкотекучего, а также кристаллического состояния как очень своеобразного состояния полимера с весьма сложной надмолекулярной организацией, во многом определяющей свойства этих веществ.

В литературе [1] вопросам физической химии полимеров посвящены глава 1 «Гибкость цепей полимера», глава 2 «Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение в полимерах» раздела I «Основные статистические характеристики макромолекул», а также глава 9 «Взаимодействие полимеров с жидкостями» раздела II «Фазовые и физические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах». Другие главы раздела II можно в равной степени отнести как в область физической химии полимеров, так и в область свойств полимеров. Здесь мы предпочли дать темы второго раздела учебного пособия как область физико-химии: они в большей степени соответствуют требованиям стандарта специальности 011000 «Химия».

По основным вопросам физической химии полимеров поставлены 4 лабораторные работы. При защите выполненных лабораторных работ изучаются остальные темы за исключением двух. Тема «*Гибкость цепей полимера*» является одним из вопросов первого рейтинг-контроля знаний студентов, при этом основные вопросы темы рассматриваются при решении задач на расчет величины сегмента макромолекулы как меры гибкости цепей, а тема «*Вязкотекучее состояние полимеров*» является основным вопросом при проведении второго рейтинг-контроля знаний студентов.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

Понятие молекулярной массы в обычном смысле к высокомолекулярным соединениям (полимерам) линейного строения неприменимо вследствие разного размера молекул, образующихся при синтезе. По этой причине для полимеров используют **прямые** способы усреднения молекулярной массы - по числу макромолекул, по массе (весу) макромолекул и другие, или **косвенные** способы, основанные на расчете усредненных молекулярных масс при изучении свойств полимеров – вязкости растворов, адсорбции макромолекул из растворов и т.д. Распределение количества макромолекул по молекулярной массе характеризуют интегральные и дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР).

Общепринятые в химии способы определения молекулярной массы низкомолекулярных соединений (криоскопия, эбулиоскопия и др.) для ВМС находят ограниченное применение, поэтому для характеристики усредненных молекулярных масс и ММР были разработаны специальные методы: осмометрический, вискозиметрический, светорассеяния, ультрацентрифугирования и др.

От молекулярной массы и ММР полимера зависит его растворимость в жидкостях. Эти характеристики ВМС придают растворам специфические свойства, к которым относятся набухание полимера, всегда предшествующее растворению, высокая вязкость даже очень разбавленных растворов, медленное достижение равновесия в системах полимер – растворитель, в том числе выравнивание концентрации по объему при приготовлении раствора и др.

Работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕВЯЗКОСТНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

(в учеб. пособии [1] разд. I, гл. 2)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основу определения средневязкостной молекулярной массы M_{η} полимеров положены, с одной стороны, уравнение зависимости вязкости раствора полимера с его концентрацией, которое в общем виде имеет вид

$$(\eta_{\text{р-ра}} - \eta_{\text{р-ля}}) / C \cdot \eta_{\text{р-ля}} = \eta_{\text{уд}} / C = [\eta] + K_1[\eta]^2 \cdot C + K_2[\eta]^3 \cdot C^2 + \dots,$$

а с другой стороны, уравнение связи характеристической вязкости $[\eta]$ растворов полимеров с молекулярной массой полимера (уравнение Куна – Марка – Хаувинка)

$$[\eta] = K \cdot M_{\eta}^{\alpha}.$$

В этих уравнениях K , K_1 , K_2 и α - константы, а $\eta_{\text{р-ра}}$ и $\eta_{\text{р-ля}}$ - вязкость раствора и растворителя соответственно, $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость раствора. Константы K и α характерны для каждой пары полимер – растворитель, они имеются в справочной литературе.

Характеристическая вязкость есть предел, к которому стремится значение приведенной вязкости, равное удельной вязкости, деленной на концентрацию:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{прив}} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{уд}} / C.$$

Зависимость $\eta_{уд}/C$ от концентрации выражается прямой линией, экстраполяция которой к нулевой концентрации и дает характеристическую вязкость.

Удельной вязкостью раствора $\eta_{уд}$ называют приращение вязкости растворителя, вызванное добавлением к растворителю полимера, отнесенное к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{уд} = (\eta_{р-ра} - \eta_{р-теля}) / \eta_{р-теля} = \eta_{отн} - 1 .$$

Относительная вязкость $\eta_{отн}$, равная отношению вязкостей раствора и растворителя, находится по времени течения τ раствора и растворителя в одном и том же вискозиметре при одинаковой температуре и при допущении, что плотности раствора малой концентрации и чистого растворителя равны:

$$\eta_{отн} = \tau_{р-ра} / \tau_{р-теля} .$$

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров основан на законе течения жидкостей Пуайзеля.

Для оценки концентрационной зависимости вязкости **разбавленных** растворов полимеров приведенное выше общее уравнение связи вязкости растворов полимеров с их концентрацией Хаггинс предложил применять в виде

$$\eta_{уд} / C = [\eta] + K_x [\eta]^2 C,$$

где константу K_x называют константой Хаггинса. Эта константа в физике полимеров имеет важное значение, так как она позволяет рассчитать конформационные характеристики макромолекул в разбавленных растворах полимеров: степень набухания клубков макромолекул в растворе, величину сегмента Куна, характеризующего гибкость полимерных цепей, приведенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи в клубке, исключенный объем и другие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: приготовить 4–5 растворов полимера разной концентрации, измерить вязкость этих растворов в U–образном вискозиметре, найти характеристическую вязкость раствора и константу Хаггинса для изучаемой системы полимер – растворитель, рассчитать молекулярную массу полимера и оценить гибкость цепей полимера в данном растворителе (рассчитать количество мономерных звеньев в сегменте макромолекулы и другие характеристики гибкости цепи).

Реактивы и препараты. Полимер водорастворимый (поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, полиакриловая кислота, полиакрилоамид), дистиллированная вода.

Приборы и посуда. Стеклоанный U-образный вискозиметр, секундомер, мерные колбы на 50 мл, стаканы 500 и 50 мл, мерные цилиндры на 50 и на 25 мл, воронка, стеклянная палочка.

Последовательность выполнения работы

1. Получить задание у преподавателя. Подготовить приборы, посуду, реактивы и препараты.
2. Приготовить исходный раствор полимера для исследования, затем методом разбавления – 3–4 раствора других концентраций.
3. Освоить работу с вискозиметром и определить время течения воды в этом вискозиметре. Рассчитать ошибку эксперимента – доверительный интервал при доверительной вероятности 95%.
4. Измерить время течения приготовленных растворов в вискозиметре.
5. Провести математическую обработку полученных результатов, рассчитать молекулярную массу полимера и константу Хаггинса, **вычислить конформационные характеристики макромолекулы полимера в растворе.**
6. Составить отчет по лабораторной работе, изучить теоретический материал о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении полимеров, защитить работу у преподавателя.

Выполнение эксперимента

U-образные вискозиметры бывают разной конструкции. Простейшим является вискозиметр Оствальда, сложнее – вискозиметр Убеллоде с подвешенным уровнем (рис. 4). Устройство и общий вид различных вискозиметров для изучения вязкости разбавленных растворов ВМС приводится в доступной учебной и научной литературе по полимерам. В некоторых конструкциях вискозиметров растворы разной концентрации можно готовить непосредственно в вискозиметре добавлением чистого растворителя. Рабочим органом вискозиметра является капилляр диаметром 0,3 – 1,5 мм и даже до 2 мм с шариком над ним для раствора. Для наших условий наиболее пригодны вискозиметры с капиллярами диаметром 0,56, 0,84, 1,12 и 1,2 мм.

Измерения вязкости основаны на течении жидкости через капилляр и наблюдении за временем течения. Поток жидкости должен быть ламинарным. Это определяет диаметр капилляра. Чем выше вязкость раствора, тем с более широким капилляром можно использовать вискозиметр. Перепад давления при течении должен быть одинаков для одной серии измерений, поэтому более удобны в работе вискозиметры с подвешенным уровнем. Объем измерительного шарика обычно 5 мл, нижнего резервуара – не менее 10 мл. В большинстве вискозиметров длина капилляра составляет 9 - 10 см.

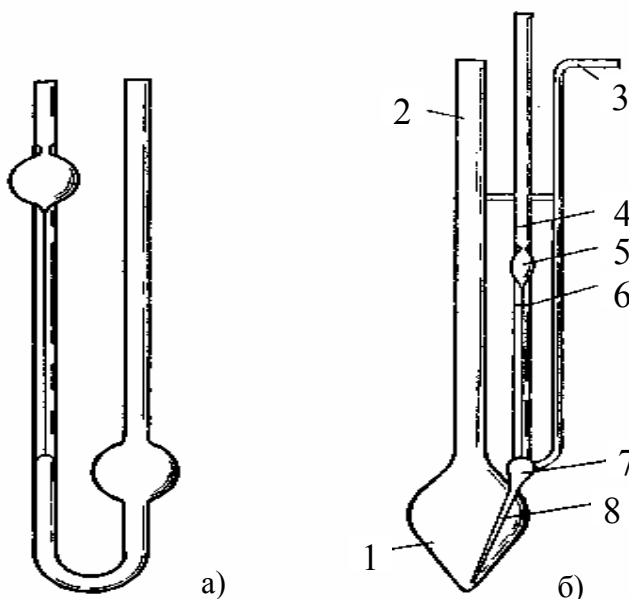


Рис. 4. Классический вискозиметр Оствальда (а) и вискозиметр Убеллоде с подвешенным уровнем (б)

1 – коническая колбочка; 2, 4, 8 – трубки; 4,6 – метки; 5,7 – шарики

Для определения **абсолютных** значений вязкости в таких вискозиметрах необходимо знать его константу, которая определяется калибровкой по жидкости с известной вязкостью. Чаще, однако, определяют **относительную** вязкость, например вязкость растворов по отношению к вязкости чистого растворителя. Это исключает необходимость определения константы вискозиметра, а результаты более точны, так как многие ошибки прибора примерно одинаковы как для раствора, так и для растворителя и поэтому не влияют на конечные результаты.

О приготовлении растворов полимеров. При приготовлении растворов полимеров и работе с ними приходится сталкиваться с различными трудностями, обусловленными очень большой разницей в размерах молекул полимера и растворителя и со специфическими особенностями самих полимеров.

Растворению полимера всегда предшествует набухание. Кроме того, с ростом температуры растворимость одних полимеров может существенно возрастать, других - уменьшаться. Процесс растворения идет очень медленно. Нелегко добиться и равномерного распределения полимера по объему жидкости. Нередко при интенсивном перемешивании образуется пена,

от которой в дальнейшем трудно избавиться. Частички полимера склонны прилипать к стенкам сосуда, откуда их практически невозможно снять. Набухшие частицы полимера хорошо видны только в сильном проходящем свете, поэтому надо внимательно относиться к установлению конца растворения. Особенно надо внимательно разглядывать так называемые «гелики» – сильно набухшие, но не растворившиеся до конца частички полимера, и постараться избавиться от них, добиваясь полного растворения полимера. В готовом растворе нередко видны какие-то ворсинки, точечные примеси и другие включения, в этом случае раствор желательно профильтровать через стеклянный фильтр Шотта № 3 или № 2 с применением вакуума. Вязкость раствора сильно зависит от температуры, поэтому всю серию измерений надо проводить при одной и той же температуре с разбросом не более $\pm 0,2^\circ$.

Успех выполнения лабораторной работы зависит от тщательности приготовления рабочих растворов и точности поддержания температуры при измерении вязкости.

Приготовление исходного рабочего раствора. В нашей лаборатории мы измеряем молекулярную массу поливинилового спирта или простых эфиров целлюлозы – метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы. Все эти полимеры растворимы в воде.

Готовится раствор самой высокой концентрации из тех, что предстоит изучить. Это и есть исходный раствор. Для эфиров целлюлозы начальная концентрация не более 1 г/дл, для поливинилового спирта 1-2 г/дл. Эта концентрация зависит от диаметра капилляра вискозиметра, с которым предстоит работать. Концентрацию указывает преподаватель.

В случае эфиров целлюлозы на приготовление раствора уходит примерно неделя. Навеска образца берется на аналитических весах с учетом равновесной влажности полимера, известной из справочной литературы. Навеска помещается в мерную колбу на 50 мл. В колбу вносится дистиллированная вода примерно на 2/3 объема, осторожно перемешивается для полного смачивания полимера и оставляется для набухания. Через день – два необходимо перемешивать содержимое колбы для ускорения растворения. Дней через 5 – 6 раствор станет однородным, прозрачным или слегка мутноватым. На очередном занятии по расписанию он используется для приготовления растворов других концентраций, как это описано ниже.

Раствор поливинилового спирта можно приготовить достаточно быстро, в течение 10 – 30 мин. Дело в том, что выше 90°C этот полимер растворяется

быстро, так что если мерную колбу с навеской полимера нагреть на водяной бане при непрерывном, но осторожном перемешивании (во избежание образования пены), то вскоре получится прозрачный раствор без заметных невооруженному глазу примесей. Этот раствор надо затем охладить до комнатной температуры и из него готовить растворы других концентраций.

Для приготовления растворов полимеров требуемых концентраций (они указываются преподавателем) надо прежде всего из полученных заготовок растворов эфиров целлюлозы или поливинилового спирта получить раствор самой высокой концентрации. Для этого содержимое мерной колбы доводят до отметки 50 мл добавлением дистиллированной воды, осторожно перемешивают, переворачивая колбу, а затем весь раствор переносят в стакан, где его тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Необходимо в стакан вылить как можно больше раствора из мерной колбы, дать ему стечь в течение нескольких минут. Это гарантирует более точное значение концентрации раствора. *Преподаватель может дать специальное задание определить точную концентрацию этого раствора путем высушивания навески раствора до постоянного веса в термошкафу.* Готовый раствор снова помещают в мерную колбу, у него измеряют вязкость и из него готовят растворы других концентраций.

Если получено задание работать с растворами поливинилового спирта, то для ускорения приготовления раствора необходимо сразу же в начале работы поставить греть воду до 95 – 98 °С.

Приготовление рабочих растворов методом разбавления. Из раствора большой концентрации всегда можно приготовить раствор меньшей концентрации добавлением рассчитанного количества чистого растворителя. При этом надо обеспечить равномерное распределение растворителя в растворе, т.е. выровнять концентрацию путем тщательного перемешивания. Это практически невозможно сделать в мерной колбе из-за образования устойчивой пены, от которой потом нельзя избавиться и которая сильно мешает в последующей работе. Рекомендуется поступать следующим образом.

Рассчитывают сначала количество раствора большей концентрации для приготовления раствора меньшей концентрации. Так как предполагается, что точнее всего раствор можно приготовить в мерной колбе, то взяв за основу мерную колбу на 50 мл по формуле

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

где V_1 и V_2 – объемы исходного и приготовляемого растворов соответственно, а C_1 и C_2 - концентрации этих растворов, вычисляют, сколько надо

взять миллилитров раствора большей концентрации. Отмеряют это количество раствора (а если это почему-либо затруднено, то отмеряют близкое к расчетному) мерным цилиндром, переносят в мерную колбу на 50 мл, мерный цилиндр обмывают небольшим количеством чистого растворителя и смыв переносят в мерную колбу. Если удобно, эту процедуру повторяют еще раз. Затем в мерную колбу прибавляют чистый растворитель, доводя раствор точно до 50 мл по метке на горлышке колбы. Всю процедуру осуществляют так, чтобы по возможности не нагреть раствор, а держать его при комнатной температуре.

Раствор из мерной колбы переносят в стаканчик, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и вновь переносят в мерную колбу.

Готовый раствор новой концентрации оставляют стоять для выравнивания температуры. За 7 – 10 минут до внесения раствора в вискозиметр колбу с раствором помещают в стакан с водой комнатной температуры.

После приготовления раствора рассчитывают точную концентрацию его по фактическим значениям объемов и концентраций исходного раствора и чистого растворителя.

Новый раствор можно приготовить и другим путем. Можно взять два раствора разной концентрации и, смешав их, получить раствор новой, промежуточной концентрации. Надо только правильно рассчитать количество исходных растворов, пользуясь приведенной выше формулой, или же воспользоваться старинным «правилом креста», которое можно найти в справочниках.

Измерение времени течения растворов в вискозиметре. Чистый и сухой вискозиметр закрепляют в штативе в вертикальном положении. Через широкую трубку вискозиметра заливают чистый растворитель примерно на $\frac{1}{2}$ объема нижнего шарика. При всех последующих измерениях вязкости необходимо заливать такое же количество растворов, так как высота столба жидкости, создающего давление для течения через капилляр, зависит от залитого объема исследуемой жидкости, и этот объем должен быть во всех опытах постоянным. В этом, кстати, нет необходимости, если используется вискозиметр с подвешенным уровнем.

Дожидаются установления постоянной температуры. Это может быть просто комнатная температура, если вискозиметр не помещен в водяной термостат с заданной температурой.

Заполняют растворителем рабочий (верхний) шарик вискозиметра. Для этого закрывают пробкой или просто указательным пальцем левой руки широкую трубку вискозиметра, а правой рукой с помощью резиновой

груши, присоединенной через резиновую трубку, нагнетают слегка воздух для передавливания жидкости из нижнего шарика вискозиметра через капилляр в верхний рабочий шарик. В некоторых вискозиметрах над рабочим шариком есть еще один шарик для жидкости, который служит своеобразным буфером для удобства работы. Жидкость передавливают так, чтобы она заполнила не только рабочий шарик полностью, но и буферный шарик примерно на $\frac{3}{4}$ его объема.

Отнимают палец от широкой трубки вискозиметра (или вынимают пробку из нее) и дают растворителю свободно перетекать по капилляру из шариков. С помощью секундомера с точностью $\pm 0,1$ секунды измеряют время течения жидкости от верхней до нижней метки на рабочем шарике вискозиметра. Это время необходимо для ориентировки при измерениях, его можно не фиксировать в рабочем журнале. Процедуру повторяют два раза для полного смачивания растворителем вискозиметра, выработки навыка заполнения шариков вискозиметра и отсчета времени течения по секундомеру. После этого растворитель выливают из вискозиметра и заливают новую порцию его теперь уже для исследования.

Приступают к точной фиксации времени течения растворителя с записью результатов в рабочем журнале. Опыт с чистым растворителем повторяют 10 раз, форма записи результатов этих экспериментов и экспериментов с растворами полимеров следующая (табл. 4)

Таблица 4

Время истечения растворов полимера разной концентрации

Концентрация раствора, г/дл	Время течения, с				
	τ_1	τ_2	...	τ_i	Среднее
0					
C_1					
C_2					
...					
C_i					

При проведении экспериментов с растворами полимера с целью получения хорошо воспроизводимых результатов поступают следующим образом. Выливают через широкое колено вискозиметра отработанный растворитель как можно полнее, но осторожно, чтобы не разбить и не сломать хрупкий стеклянный прибор. Заливают в вискозиметр 6 – 8 мл измеряемого раствора для споласкивания его этим раствором, затем не менее трех раз

прогоняют раствор через шарики и капилляр вискозиметра, добиваясь хорошей смачиваемости стенок. После этого промывочный раствор выливают из вискозиметра и заливают в вискозиметр новую порцию раствора. При невысоких концентрациях раствора с этим раствором можно проводить контрольные измерения. Если же концентрация раствора достаточно высокая, то лучше еще раз промыть вискозиметр раствором, а уже с третьей порцией его проводить контрольные замеры времени истечения. Критерием здесь может служить воспроизводимость времени течения раствора при промывке: если она находится в пределах $\pm 0,4$ с, то с этим раствором можно ставить контрольные опыты.

Так поступают со всеми растворами разных концентраций, результаты измерений заносят в табл. 4.

Обработка результатов экспериментов. Данные таблицы наблюдений используют для оценки точности определения времени течения, нахождения молекулярной массы полимера и константы Хаггинса, расчета величины сегмента Куна как характеристики гибкости макромолекулы.

Ошибку эксперимента – доверительный интервал при доверительной вероятности 95 % в абсолютных величинах и в процентах рассчитывают по результатам экспериментов с чистым растворителем.

Молекулярную массу полимера рассчитывают как описано в теоретической части настоящей работы по характеристической вязкости раствора. Для этого по результатам таблицы экспериментальных данных составляется новая таблица с вычисленными значениями относительной, удельной и приведенной вязкости (значениями $\eta_{уд}/C$) (табл. 5).

Таблица 5

Таблица обработки результатов измерений

Точная концентрация раствора, г/дл	τ, c	$\eta_{отн} = \tau_{р-ра}/\tau_{р-ля}$	$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$	$\eta_{прив} = \eta_{уд}/C$
C_1				
C_2				
...				
C_i				

По результатам этой таблицы строится график зависимости приведенной вязкости раствора от его концентрации. В этих координатах на графике будет прямая линия, экстраполяция которой к «нулевой» концентрации дает значение характеристической вязкости, а по наклону прямой к оси абсцисс

можно рассчитать константу Хаггинса (см. уравнение зависимости вязкости раствора полимера от концентрации в теоретической части настоящей работы).

По найденному значению характеристической вязкости рассчитывают средневязкостную молекулярную массу, а по значению константы Хаггинса – конформационные характеристики цепей исследуемого полимера. Полученные результаты анализируют, оформляют отчет по работе, предъявляют его преподавателю и защищают выполненную лабораторную работу.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРА

Цель расчета: найти длину сегмента Куна L , число мономерных звеньев в сегменте Куна n , приведенное среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи в Θ -растворителе \bar{h}^2/M , степень разбухания клубка макромолекулы в растворе средневязкостную α_η , линейную α_h , объемную α_R , удельный исключенный объем β .

Исходные данные для расчета: характеристическая вязкость раствора полимера $[\eta]$, константа Хаггинса K_x , средневязкостная молекулярная масса полимера \bar{M}_η и мономерного звена M_0 , длина мономерного звена полимера в макромолекуле λ , универсальная вискозиметрическая постоянная $\Phi_0 = 2,68 \cdot 10^{-21}$, постоянные K и α в уравнении Куна – Марка – Хаувинка.

Последовательность расчета:

1. По уравнению Куна – Марка – Хаувинка

$$[\eta] = K \cdot M_\eta^\alpha$$

рассчитываем средневязкостную массу полимера.

2. По уравнению связи константы Хаггинса со степенью набухания

$$K_x = 1/\alpha_\eta^3 - 1/2\alpha_\eta^6$$

вычисляем сначала α_η^3 , а затем и α_η - вискозиметрическую степень набухания клубка макромолекулы.

3. Рассчитываем линейную и объемную степени набухания клубков макромолекулы из соотношений:

$$\alpha_h^{2,5} = \alpha_\eta^3; \quad \alpha_R^{2,43} = \alpha_\eta^3.$$

4. Находим значение характеристической вязкости раствора полимера в Θ -растворителе по уравнению

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta_\Theta].$$

5. По уравнению Куна – Марка – Хаувинка для Θ -растворителей

$$[\eta_{\Theta}] = K_{\Theta} \cdot M_{\eta}^{0,5}$$

рассчитывают значение константы K_{Θ} .

6. Вычисляем приведенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи в клубке

$$\bar{h}^2_{\Theta}/M = (K_{\Theta}/\Phi_0)^{2/3}.$$

7. Находим длину сегмента Куна L и число мономерных звеньев в сегменте n

$$L = (\bar{h}^2_{\Theta}/M) / (M_0/\lambda); \quad n = L/\lambda.$$

8. По уравнению Штокмайера – Фишера

$$[\eta] = K_{\Theta} M_{\eta}^{0,5} + 0,51 \cdot \Phi_0 V^* \cdot \bar{M}_{\eta}$$

находят значение коэффициента V^* и затем вычисляют удельный исключенный объем

$$\beta = V^* M_0^2.$$

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на странице 4, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

Защита лабораторной работы.

Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо оформить и представить преподавателю отчет по работе, но, *главным образом*, изучить теорию вопроса по литературе [1], **конкретно** – тему «**Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение в полимерах**» (гл. 2, с. 38 – 54, в разд. 1 «Основные статистические характеристики макромолекул») учебного пособия «Физика полимеров», авторы Н.А. Козлов и А.Д. Митрофанов, изданного в ВлГУ, 2001, **фактически** - знать ответы на вопросы, помещенные в этой книге [1 с. 53] и в методических указаниях по физике полимеров [3, с.31 (вопросы 6 и 7 - вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и за знание теоретического материала по теме.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т. – Владимир, 2001. – 345 с.
2. Козлов Н.А., Кудрявцева З.А. Химия полимеров: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1994. – 96 с.
3. Методические указания к лабораторным работам по физико-химии полимеров / Сост.: Н.А. Козлов и З.А. Кудрявцева; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1986. – 34 с.
4. Методическая разработка к лабораторным работам по дисциплине «Основы химии полимеров» / Сост.: Н.А. Козлов и З.А. Кудрявцева; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1985. – 30 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Раздел 1. Получение и химические свойства полимеров	6
Работа 1. Полимеризация мономеров	8
<i>Вариант 1.</i> Полимеризация в блоке.....	10
<i>Вариант 2.</i> Полимеризация в суспензии	14
<i>Вариант 3.</i> Полимеризация в эмульсии	16
Работа 2. Поликонденсация мономеров	18
<i>Вариант 1.</i> Получение сложного полиэфира равновесной поликонденсацией	21
<i>Вариант 2.</i> Получение новолачных смол неравновесной поликонденсацией.....	23
<i>Вариант 3.</i> Получение резольных смол неравновесной поликонденсацией	25
Работа 3. Химическая модификация природных и синтетических полимеров	28
<i>Вариант 1.</i> Получение триацетата целлюлозы.....	29
<i>Задание 1.</i> Ацетилирование целлюлозы гомогенным методом ...	30
<i>Задание 2.</i> Ацетилирование целлюлозы гетерогенным методом ..	31
<i>Вариант 2.</i> Получение диацетата целлюлозы	32
Раздел 2. Физическая химия полимеров	34
Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение в полимерах.....	35
Работа 4. Определение средневязкостной молекулярной массы полимеров	36
Алгоритм расчета конформационных характеристик цепей полимера.....	45
Список рекомендуемой литературы.....	47
	47

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»
Методические указания
в двух частях
Часть 1

Составитель
КОЗЛОВ Николай Андреевич

Ответственный за выпуск – зав. кафедрой доцент Ю.Т. Панов

Редактор А.П. Володина
Корректор В.В. Гурова
Компьютерная верстка Д.Н. Ях

ЛР № 020275. Подписано в печать 05.04.03.
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 2,79.. Уч.-изд. л. 3,19. Тираж 100 экз.
Заказ

Редакционно-издательский комплекс
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.