

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Лабораторный практикум

для студентов специальности

1-50 01 01 «Производство текстильных материалов»

направления специальности

1-50 01 01-01 «Производство текстильных материалов

(технология и менеджмент)»

Витебск
2021

УДК 678 (07)

Составитель:

В. Ю. Сергеев

Рекомендовано к опубликованию редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № 4 от 28.12.2020.

Физико-химия полимеров : лабораторный практикум / сост. В. Ю. Сергеев. – Витебск : УО «ВГТУ», 2021. – 41 с.

Настоящий лабораторный практикум является практическим руководством для студентов при самоподготовке к лабораторным занятиям по курсу «Физико-химия полимеров».

УДК 678 (07)

© УО «ВГТУ», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Тема 1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях.....	4
Лабораторная работа 1. Качественный анализ полимеров.....	6
Тема 2. Карбоцепные полимеры.....	9
Лабораторная работа 2. Предварительные испытания карбоцепных полимеров.....	11
Тема 3. Гетероцепные полимеры.....	14
Лабораторная работа 3. Распознавание волокон путём проведения пробных опытов на образцах известного состава.....	15
Тема 4. Цепная полимеризация.....	18
Лабораторная работа 4. Синтез полимеров методом полимеризации (полимеризация в массе или блоке).....	20
Тема 5. Ступенчатые процессы синтеза полимеров.....	21
Лабораторная работа 5. Синтез полимеров методом поликонденсации.....	22
Тема 6. Модификация свойств полимеров.....	23
Лабораторная работа 6. Структурирование поливинилового спирта.....	25
Тема 7. Деструкция полимеров.....	26
Лабораторная работа 7. Термическая деструкция.....	27
Тема 8. Растворы полимеров.....	28
Лабораторная работа 8. Влияние природы растворителя на скорость набухания полимера.....	29
Тема 9. Разбавленные и концентрированные растворы полимеров.....	30
Лабораторная работа 9. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.....	31
Тема 10. Применение растворов полимеров.....	34
Лабораторная работа 10. Определение молекулярной массы полимера методом концевых функциональных групп.....	35
Тема 11. Пластификация полимеров.....	37
Лабораторная работа 11. Пластификация поливинилхлорида.....	37
Тема 12. Физико-механические свойства полимеров.....	38
ЛИТЕРАТУРА.....	40

ВВЕДЕНИЕ

Изучение основ физико-химии полимеров является важнейшим этапом в подготовке инженеров-технологов лёгкой промышленности. Это связано с тем, что круг полимеров, применяемых для изготовления изделий лёгкой промышленности, в настоящее время становится все шире. На основе ВМС перерабатываются в изделия различные волокна и ткани, прокладочные и нетканые материалы, искусственные и синтетические кожи. В технологических процессах используют ряд клеев-растворов, клеев-расплавов, клеевые плёнки, появился новый тип нанесения рисунка – переводная термопечать, радиационная обработка тканей и т.д. Для правильного понимания технологических процессов, связанных с увлажнением и сушкой, механическим растяжением и склеиванием, необходимы знания таких свойств полимеров, как адгезия, гидрофильность и гидрофобность, усадочность, теплопроводность, механическая прочность, эластичность, пластичность, термостойкость и др. Поэтому инженер лёгкой промышленности должен иметь хорошую подготовку в области физико-химии полимеров.

Для лучшего сочетания теории и практики к лабораторному занятию необходима подготовка. Для этого студент обязан изучить теоретические основы соответствующего раздела физико-химии полимеров, ответить на вопросы и выполнить предложенные задания. Это не только углубляет полученные знания, но и дает возможность студенту сделать самооценку своей подготовки.

Выполнение лабораторных работ позволяет закрепить теоретические знания, приобрести экспериментальные навыки, умения пользоваться приборами, соблюдать правила техники безопасности, составлять таблицы, строить графики и т. д.

Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров» содержит методики доступных и легковоспроизводимых опытов в химической лаборатории, которые позволяют ознакомиться с важнейшими полимерами, способами их получения, свойствами, полимерными материалами и их применением.

Тема 1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях

Теоретические вопросы

1. Основные понятия:

- низкомолекулярные, высокомолекулярные и олигомерные соединения;
- мономеры, макромолекулы, составное повторяющееся звено и мономерное или элементарное звено, степень полимеризации и размеры макромолекулы;

– полидисперсность, полимергомологи, средняя молекулярная масса полимера.

2. Структура макромолекул:

– природа атомов основной цепи (неорганические, органические – карбоцепные и гетероцепные, элементоорганические полимеры);

– насыщенные и ненасыщенные цепи;

– структурная изомерия макромолекул – регулярные и нерегулярные гомо- и сополимеры;

– пространственная изомерия макромолекул (изотактические, синдиотактические и атактические, цис- и трансизомеры);

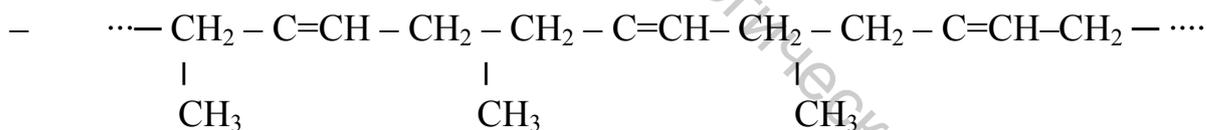
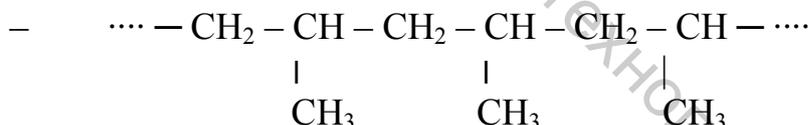
– форма цепи макромолекулы (линейная, разветвленная, сетчатая или трехмерная), привитые и блоксополимеры.

3. Основные отличия свойств высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных.

4. Полимерные материалы и их применение в легкой промышленности: химические волокна, каучуки и резины, искусственные кожи, пластики, лаки, краски и клеи.

Вопросы для самоконтроля

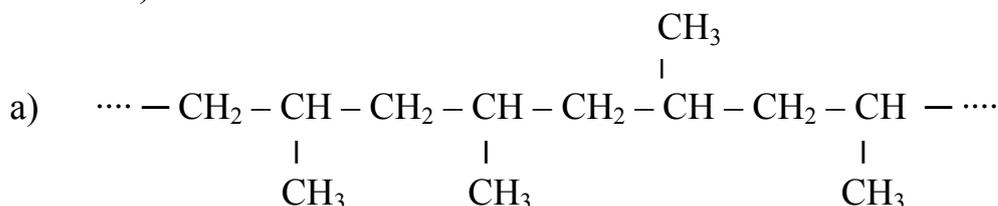
1. Исходя из структуры макромолекул, изобразите формулы: а) повторяющегося составного звена; б) мономера; в) полимера.

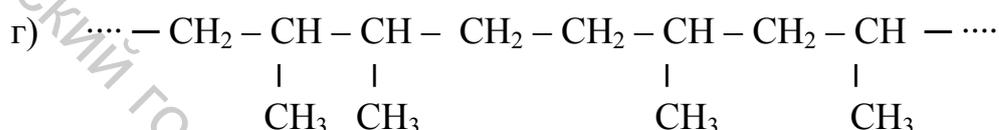
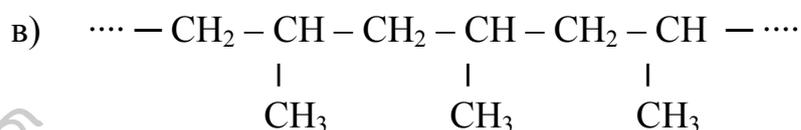
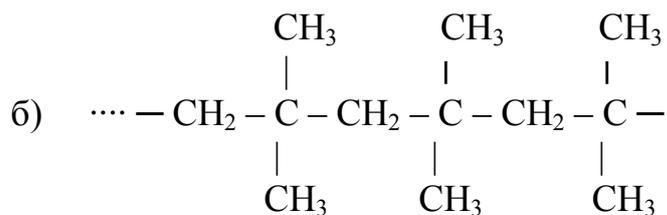


2. Определите степень полимеризации, если молекулярная масса макромолекулы $[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -]_n$ равна 54000.

3. Определите среднюю молекулярную массу полиэтилена, состоящего из 10 макромолекул со степенью полимеризации 10000 и 100 макромолекул со степенью полимеризации 1000.

4. Исходя из структуры макромолекул, укажите, какие из них будут: регулярные и нерегулярные; стереорегулярные и стереонерегулярные (атактические):





5. Дайте определение и изобразите формулы цепей макромолекул:

- линейного и разветвленного полиэтилена, полипропилена;
- привитого и блоксополимера.

Лабораторная работа 1. Качественный анализ полимеров

Цель: установление присутствия в полимере определенных элементов с помощью качественных реакций.

Опыт 1. Открытие хлора

Реакцию на хлор дают поливинилхлорид (ПВХ), поливинилиденхлорид, хлорированный каучук, полихлоропрен и другие хлорсодержащие полимеры.

Способ 1.

Материалы и реактивы: поливинилхлорид (или изделия из ПВХ), медная проволока, спиртовка, спички.

Медную проволоку сверните на конце спиралькой и прокалите в пламени спиртовки до красного каления. Затем быстро прикоснитесь ею к полимеру и внесите в пламя спиртовки. В присутствии ионов хлора пламя окрашивается в зеленый цвет.

Вопросы:

- Для чего медную проволоку надо нагреть до красного каления?
- Какое вещество образуется на медной проволоке после прикосновения ею к хлорсодержащему полимеру?
- Что происходит с веществом при внесении его в пламя спиртовки?

4. Напишите соответствующие уравнения реакций и сделайте вывод, по какому признаку можно обнаружить ион хлора.

Способ 2.

Материалы и реактивы: поливинилхлорид (гранулы ПВХ или изделия из ПВХ), вода дистиллированная, 10%-ный раствор азотнокислого серебра (AgNO_3) или азотнокислой ртути ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), пробка с газоотводной трубкой, штатив с пробирками, держатель для пробирок, спиртовка, спички.

В сухую пробирку поместите несколько гранул ПВХ, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку с небольшим количеством дистиллированной воды, в которую добавьте несколько капель 10%-ного раствора азотнокислого серебра или азотнокислой ртути и нагрейте пробирку с гранулами ПВХ над пламенем спиртовки. Наблюдается разложение полимера с выделением белого газа, хорошо растворимого в воде. В пробирке-приёмнике наблюдается образование белого творожистого осадка.

Вопросы:

1. Какое газообразное вещество выделяется из полимера при нагревании и образуется при растворении его в воде?

2. С помощью какого реактива и по какому признаку можно обнаружить ионы хлора в растворе?

3. Запишите соответствующие уравнения реакций и сделайте вывод, с помощью какой качественной реакции можно обнаружить ион хлора.

Опыт 2. Открытие серы

Реакцию на серу дают полимеры, содержащие сульфидную серу или сульфогруппу – SO_2H и др.

Материалы и реактивы: серосодержащий полимер – резина или шерсть, металлический натрий, дистиллированная вода, раствор ацетата свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), штатив с пробирками, воронка, фильтровальная бумага, колба на 100 мл, шпатель, пипетка, пинцет, спиртовка, спички.

В сухую пробирку поместите равные количества полимера и металлического натрия (просушенного фильтровальной бумагой). Нагрейте в пламени спиртовки до образования однородной массы. Горячую пробирку опустите в колбу с небольшим количеством воды, пробирка растрескивается, и масса растворяется в воде. Образующийся раствор отфильтруйте и к фильтрату добавьте каплю ацетата свинца. Наблюдается образование черного осадка.

Вопросы:

1. Какое низкомолекулярное вещество образуется при сплавлении резины с натрием?
2. С помощью какого реактива и по какому признаку можно обнаружить ион серы в растворах?
3. Запишите соответствующие уравнения реакций и сделайте вывод, с помощью какой качественной реакции можно обнаружить ион серы.

Опыт 3. Открытие азота

Реакцию на азот дают полиуретаны, полиамиды (капрон), аминокормальдегидные смолы и другие азотсодержащие полимеры.

Материалы и реактивы: полиуретан или полиамид (капрон) или другие азотсодержащие полимеры, металлический натрий, 10%-ные растворы FeSO_4 и FeCl_3 , HCl , дистиллированная вода, штатив с пробирками, воронка, фильтровальная бумага, колба на 100 мл, пипетки, шпатель, спиртовка, спички.

В сухую пробирку поместите равные количества азотсодержащего полимера и металлического натрия и сплавьте над пламенем спиртовки. Происходит разложение полимера и образование цианида натрия (NaCN). Горячую пробирку опустите в колбу с небольшим количеством воды, пробирка растрескивается, и NaCN растворяется в воде. Образующийся раствор отфильтруйте и к фильтрату добавьте 1-2 капли FeSO_4 . Образуется комплексный азотсодержащий анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, который с FeCl_3 образует комплексную соль $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ сине-зеленого цвета. Эта соль называется берлинская лазурь.

Напишите уравнения реакций:

1. Образование цианида натрия (NaCN) из полимера.
2. Образование соли, содержащей комплексный азотсодержащий анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
3. Образование берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.
4. Сделайте вывод, с помощью какой качественной реакции можно обнаружить комплексный азотсодержащий ион гексацианоферрат.

Сделайте вывод по работе: наличие указанных элементов (Cl , S и N) устанавливаются по характерным реакциям, которые проводят после деструктивного разложения полимера.

Техника безопасности

1. Опыты 2 и 3 проводить только под тягой, т. к. возможен взрыв водорода, образующегося при взаимодействии остатков Na с водой.

2. Металлический натрий брать только шпателем или пинцетом, просушить фильтровальной бумагой.

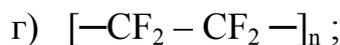
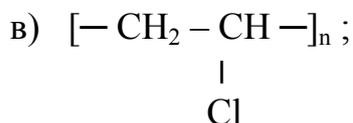
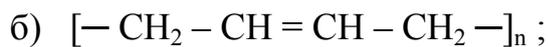
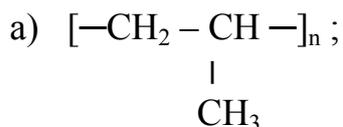
Тема 2. Карбоцепные полимеры

Теоретические вопросы

1. Классификация полимеров:
- по происхождению (натуральные, искусственные, синтетические);
 - по отношению к нагреванию (термопласты и термореактопласты);
 - по отношению к воде (гидрофильные и гидрофобные);
 - по энергии когезии (эластомеры или каучукоподобные, пластики, волокнообразующие);
 - по химической природе атомов в основной цепи (неорганические, органические, элементоорганические);
 - по реакциям получения (полимеризационные и поликонденсационные).
2. Карбоцепные полимеры. Классификация и номенклатура карбоцепных полимеров.

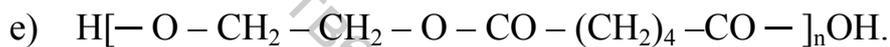
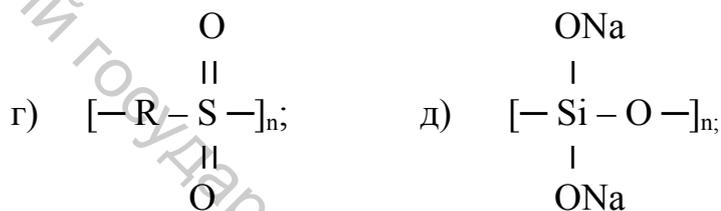
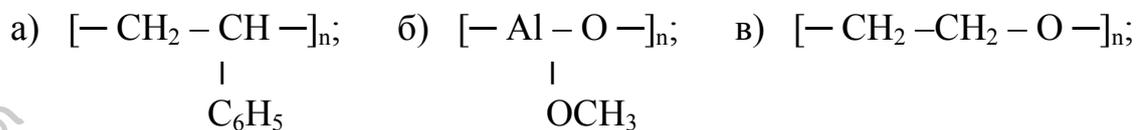
Вопросы для самоконтроля

1. Какие полимеры называют натуральными, где они образуются? Приведите формулы натуральных полимеров.
2. Какие полимеры называют искусственными и как их получают? Приведите формулы искусственных полимеров.
3. Какие полимеры называют синтетическими, как их получают? Приведите формулы синтетических полимеров.
4. Какие полимеры называют термопластами? Почему при нагревании и охлаждении они не меняют своих свойств? Приведите формулы термопластов.
5. Какие полимеры называют термореактопластами? Почему при нагревании их свойства изменяются необратимо? Приведите формулы термореактопластов.
6. Какими свойствами обладают эластомеры, пластики и волокнообразующие полимеры и чем это можно объяснить?
7. Какие полимеры обладают гидрофильными, а какие гидрофобными свойствами:

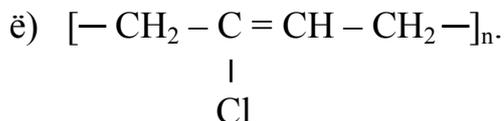
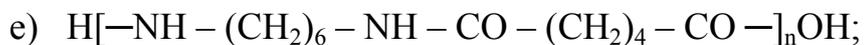
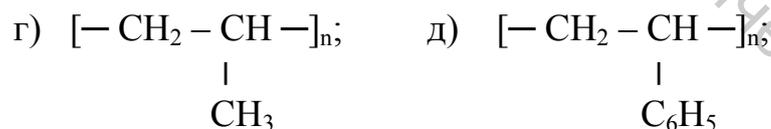
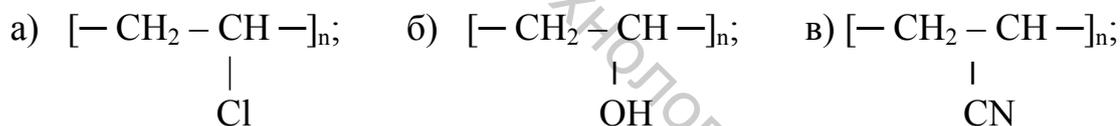




8. Назовите полимеры и укажите, какие из них относятся к неорганическому, органическому и элементоорганическому:



9. Укажите, как получают и какие из следующих полимеров будут карбоцепными. Дайте им названия:



Лабораторная работа 2. Предварительные испытания карбоцепных полимеров

Цель: установление природы неизвестного полимера по характеру летучих продуктов, образующихся при сжигании полимера и его растворимости.

Материалы и реактивы:

- полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поливинилацетат, поливиниловый спирт);
- растворители (дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, хлороформ, бензол, этилацетат);
- разбавленные (10%) и концентрированные растворы кислот и щелочей (H_2SO_4 , HNO_3 , $NaOH$);
- оборудование: тигельные щипцы, стеклянные палочки, пробирки, штативы, спиртовки, спички, пробки.

Опыт 1. Поведение образца полимера при нагревании

А. Поведение полимера в пламени.

Кусочек полимера укрепите в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки (синий конус). Отметьте следующие признаки:

- поведение полимера в пламени (размягчение, плавление);
- степень горючести образца в пламени и вне пламени;
- окраска пламени;
- ощущение запаха продуктов горения.

Б. Способность полимера вытягиваться в нить.

Погасите полимер и прикоснитесь к нему холодной стеклянной палочкой и быстро оттяните размягчённую часть полимера. Отметьте способность полимера вытягиваться в нить.

Результаты наблюдений представьте в виде таблицы 1.

Таблица 1 – Поведение полимера при нагревании и горении

Название полимера	Формула полимера	Размягчение	Плавление	Цвет пламени и степень горючести	Запах продуктов горения	Способность вытягиваться в нить

В. Распознайте неизвестный полимер по поведению его при нагревании и горении в сравнении с результатами, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 – Поведение пластмасс при нагревании и горении

Вид пластмассы	Отношение к горению	Характер горения	Окраска пламени	Запах продуктов горения
Полиэтилен $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-]_n$	Размягчается, можно вытянуть в нить	Горит слабым пламенем без копоти с оплавлением и подтеканием полимера. Горит вне пламени	Верх пламени желтый, у основания синевато-голубой	Горящей парафиновой свечи
Полипропилен $[-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]_n$	Размягчается, можно вытянуть в нить	Горит слабым пламенем без копоти с оплавлением и подтеканием полимера. Горит вне пламени	Верх пламени желтый, у основания синевато-голубой	Жжёной резины или горячего сургуча
Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-]_n$	Размягчается при 60–70 °С, выше 110–120 °С разлагается	Загорается не сразу, при удалении из пламени гаснет	У основания зеленоватая	Резкий, хлористого водорода
ПММК $[-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-]_n$	Размягчается	Горит медленно, пламя слегка коптящее, с потрескиванием и искрами	Пламя желтое с синей каймой у краев	Острый, цветущей герани или фруктовой эссенции
Полистирол $[-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_n$	Размягчается и легко вытягивается в нити	Загорается быстро, пламя слегка коптящее с потрескиванием и искрами. Горит вне пламени	Пламя желтое	Сладковатый, напоминающий цветущие гиацинты

Опыт 2. Отношение полимера к действию кислот и щелочей

В пробирки поместите по кусочку полимера и прилейте: а) разбавленные (10%) растворы кислот (H_2SO_4 HNO_3) и щелочи NaOH; б) концентрированные кислоты (H_2SO_4 HNO_3) и щелочи NaOH.

Отметьте изменения, происходящие в пробирках при комнатной температуре и при нагревании.

Сделайте вывод о химической устойчивости полимера.

Опыт 3. Качественное определение растворимости полимера

В пробирку поместите 0,5 г образца полимера, добавьте 5 мл растворителя. Закройте пробкой и оставьте в штативе на 1 час при комнатной температуре, изредка встряхивая содержимое пробирки.

По истечении часа отметьте изменения, происходящие в пробирке.

Возможно либо полное растворение, либо ограниченное набухание, а также изменение окраски полимера или растворителя.

В случае частичного растворения или набухания проверьте растворимость полимера при нагревании. Для этого пробирку с испытуемой смесью нагрейте на водяной бане и отметьте происходящие изменения.

Результаты наблюдений сравните с растворимостью, представленной в таблице 3, где растворимость указана буквой Р.

Таблица 3 – Растворимость полимеров

Полимер	Вода дистиллированная	Этиловый спирт	Ацетон	Хлороформ или дихлорэтан	Бензол	Этилацетат
Полиэтилен	-	-	-	Р	Р при t	-
Полипропилен	-	-	-	Р	Р при t	-
Полистирол	-	-	Р	Р	Р	-
Поливинилхлорид	-	-	Ограниченно набухает	Р	Ограниченно набухает	-
Полиметилмета- крилат	-	-	Р	Р	Р	Р
Поливинилацетат	-	Р	Р	Р	Р	Р
Поливиниловый спирт	Р	-	-	-	-	-

Техника безопасности

1. Опыт 1 проводить в вытяжном шкафу.
2. Опыт 3 требует осторожного обращения с концентрированными кислотами и щелочами и выполнения правил нагревания на спиртовке.

Тема 3. Гетероцепные полимеры

Теоретические вопросы

1. Гетероцепные органические полимеры, их классификация:
 - кислородсодержащие (простые и сложные полиэфиры, полиацетали, поликарбонаты, эпоксидные смолы);
 - азотосодержащие (полиамиды, полиимиды, полипептиды, полимочевины или поликарбамиды, полиуретаны);
 - серосодержащие (полиалкилсульфиды, полисульфоны).
2. Элементоорганические полимеры (полисилоксаны, полиалюмоксаны, полититаноксаны и др.).
3. Номенклатура гетероцепных полимеров.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите формулы и укажите, к какому классу гетероцепных полимеров они относятся: полиэтиленгликольадипинат, полиэтиленоксид, целлюлоза, полиэтилентерефталат, полипептид, полиметилсилоксан, полиэтиленсульфид.

2. Напишите формулу повторяющегося звена для следующих гетероцепных полимеров: полиуретан, простой полиэфир, полиамид, поликарбамид (полимочевина), полиалкилсульфид, сложный полиэфир, полиэпоксид, поликарбонат, полиалкилимид.

3. Напишите группировки атомов основной цепи, характерные для класса гетероцепных полимеров: сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, простые полиэфиры, полиимиды, поликарбонаты, поликарбамиды, полиэпоксиды.

Лабораторная работа 3. Распознавание волокон путём проведения пробных опытов на образцах известного состава

Цель: установление природы волокна на основании предварительных испытаний.

Материалы и реактивы:

- волокна (хлопок, шерсть, шёлк, вискоза, ацетатное волокно, капрон, лавсан, нитрон);
- растворители (этиловый спирт, ацетон, фенол концентрированный, диметилформамид – ДМФА, концентрированный раствор $ZnCl_2$, аммиачный раствор оксида меди, муравьиная и уксусная кислоты);
- разбавленные 10%-ные и концентрированные растворы: $NaOH$, H_2SO_4 , HNO_3 ;
- оборудование: тигельные щипцы, пробирки, пробки, спиртовки, спички, стеклянные палочки.

Опыт 1. Поведение волокна в пламени

Скрутите из волокна жгутик, закрепите его в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки (синий конус).

Отметьте следующие признаки:

- размягчение и плавление;
- горение в пламени и вне пламени;
- образование остатка;
- ощущение запаха продуктов горения.

Результаты наблюдений представьте в виде таблицы 4.

Таблица 4 – Поведение волокна в пламени

Тип волокна	Формула волокна и название	Размягчение	Плавление	Горение		Остаток горения	Запах продуктов горения
				Горение в пламени	Горение вне пламени		

Распознайте неизвестные волокна по поведению в пламени в сравнении с результатами в таблице 5.

Таблица 5 – Поведение волокон в пламени

Тип волокна	Формула волокна и название	Размягчение	Плавление	Горение		Остаток горения	Запах продуктов горения
				Горение в пламени	Горение вне пламени		
Хлопок	$C_6H_7O_2(OH)_3$ Целлюлоза	-	-	Горит быстро	-	Серый пепел	Жженой бумаги
Шерсть и натур. шелк	$[-NH-CH-CO-]$ R белок	-	-	Горит быстро	-	Хрупкий шарик черного цвета	Жженных перьев
Вискоза	Целлюлоза	Разлагается при 180–200 °С	-	Горит быстро	-	Легко рассып. серый пепел	Жженой бумаги
Ацетатное волокно	$[C_6H_7O_2(O-CO-CH_3)_2]$ Диацетилцеллюлоза	Размягчается при 170–180 °С	Плавится 220–240 °С	Быстро желтым пламенем	Горение прекращается	Нехрупкий шарик темно-бурого цвета	Уксуса
Полиамид	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]$ Капрон	Размягчается при 200 °С	Плавится 210–225 °С	-	-	Твердый блестящий шарик темного цвета	Неприятный запах
Полиэфир	Лавсан $[-O-(CH_2)_2-O-C-$ O $-C_6H_4-C-]$ O	-	Плавится 250–265 °С	Горит с копотью	Горит	Темный твердый шарик с блеском	-
Полиакрилонитрил	$[-CH_2-CH-]$ CN Нитрон	-	Не плавится, а разлагается 267–300 °С	Горит	Горит	Твердый темный неблестящий шарик	Характерный запах

Опыт 2. Исследование волокна на растворимость

Небольшой пучок волокон в выпрямленном состоянии или ткани (0,5-4 см) поместите в пробирку и налейте растворитель, а далее поступайте, как в предыдущей работе.

Результаты наблюдений сравните с растворимостью волокон, представленных в таблице 6.

Таблица 6 – Растворимость волокон

Волокна или ткани	Аммиачный р-р оксида Си	Концентрированный р-р $ZnCl_2$	Ацетон	Фенол	ДМФА Диметилформамид	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
Хлопок	Р	Р	Н	Н	-	-	-
Шерсть	-	-	-	-	-	-	-
Шелк	-	-	-	-	-	к. Р	к. Р
Вискоза	Н и Р	-	Н	Н	Р	-	-
Ацетатное	Н и Р	-	Р	Р	Р	Р	Р
Капрон	-	-	-	Р	Р	Р	-
Лавсан	-	-	-	Р	-	-	-
Нитрон	-	Р	-	-	Р	-	-

Обозначения в таблице: Р – растворяется, Н – набухает, к. Р – растворяется концентрированным раствором, Н и Р – набухает и медленно растворяется.

Отметьте, в каких растворителях волокно растворяется, а в каких остаётся без изменения.

Опыт 3. Действие минеральных кислот и щелочей на волокна

В пробирки поместите пучок волокон и прилейте разбавленные растворы $NaOH$, H_2SO_4 . Отметьте способность волокна растворяться при комнатной температуре и при нагревании.

Затем испытайте действие концентрированных растворов: $NaOH$, H_2SO_4 , HNO_3 .

Отметьте, какие изменения происходят с волокном. Сравните экспериментальные данные с результатами, представленными в таблице 7.

Таблица 7 – Действие минеральных кислот и щелочей на волокна (при комнатной температуре)

Вид волокна	Основа волокна. Структурное звено	Изменение волокон под действием				
		Разбавленная H ₂ SO ₄	Концентрированные кислоты		Разбавлен. NaOH	Концент. NaOH
			H ₂ SO ₄	HNO ₃		
Хлопок	Целлюлоза	У	Р	Р	У	Н
Шерсть и н. шелк	Белок	У	Разруш.	Сильно набухает и окрашив. в желтый цвет	Р	Р
Вискоза	Целлюлоза	Потеря прочности	Р	Р	У	Р
Ацетатное	Диацетилцеллюлоза	Потеря прочности при нагревании	Р	Р	У	Р
Капрон	Полиамид	У	Р	Р	У	У
Анид (наилон)	Полиамид	У	Р	Р	У	У
Энант	Полиамид	У	У	У	У	У
Лавсан	Полиэфир	У	Р	У (при недлит. действии)	У	У
Нитрон	Полинитрил акриловой кислоты	У	Р	У (при недлит. действии)	У	р

Обозначения в таблице: У – устойчиво; Р – растворяется; Н – набухает.

Тема 4. Цепная полимеризация

Теоретические вопросы

1. Полимеризация и её закономерности.
2. Классификация реакций полимеризации:
 - по химическому составу мономеров (гомо- и сополимеризация);
 - по механизму реакции (цепная и ступенчатая).
3. Особенности и стадии цепных реакций.
4. Радикальная полимеризация. Способы инициирования мономеров (термическое, фотохимическое, радиационное, химическое, окислительно-восстановительное) и рост цепи.
5. Кинетический обрыв цепи (рекомбинация, диспропорционирование, на остатках инициатора, с помощью ингибиторов) и передача цепи (через мономер, через полимер, через растворитель).
6. Влияние концентрации инициатора, мономера и температуры на молекулярную массу и структуру полимера.

7. Ионная полимеризация (катионная и анионная):

– мономеры и катализаторы катионной полимеризации, образование карбокатиона;

– мономеры и катализаторы анионной полимеризации, образование карбаниона.

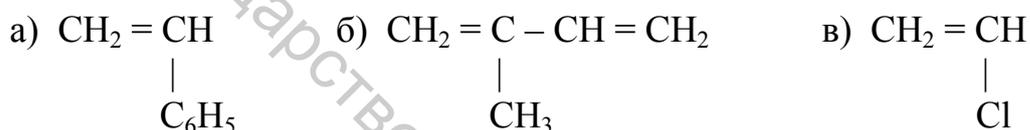
8. Полимеризация на живых цепях и стереоспецифическая полимеризация.

9. Синтез привитых и блоксополимеров.

10. Способы проведения полимеризации: в блоке, в растворе, в дисперсных системах (эмульсионная и суспензионная).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются полимеризацией? Укажите, какие соединения вступают в полимеризацию:



2. В чем отличие цепного механизма полимеризации от ступенчатого? Какие активные центры называются радикальными, карбокатионными и карбоанионными? Приведите их формулы.

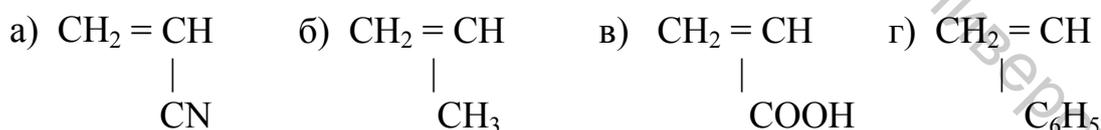
3. Напишите уравнения всех стадий полимеризации:

а) стирола в присутствии пероксида бензоила;

б) бутадиена в присутствии пероксида водорода.

4. Чем отличаются реакции кинетического обрыва от реакций передачи цепи? Покажите эти отличия на конкретных примерах.

5. В катионную или анионную полимеризацию вступают следующие мономеры:



Покажите, какие активные центры образуются из указанных мономеров при участии соответствующих катализаторов.

Лабораторная работа 4. Синтез полимеров методом полимеризации (полимеризация в массе или блоке)

Цель: получение полиметилметакрилата путём инициированной свободнорадикальной полимеризации и ознакомление с его свойствами.

Материалы и реактивы:

- метилметакрилат (мономер), пероксид бензоила или пероксид водорода (инициатор);
- растворители: этиловый спирт, ацетон, бензол, этилацетат, дистиллированная вода;
- оборудование: водяная баня, пробирки, спиртовка, тигельные щипцы.

Опыт 1. Получение полиметилметакрилата

В сухую пробирку поместите 2-3 мл метилметакрилата, добавьте лопаточку пероксида бензоила (или 0,5 мл пероксида водорода), встряхивайте 2-3 мин до растворения пероксида, а затем нагревайте на водяной бане (нагретой до 80–90 °С) в течение 40–50 мин, периодически встряхивая содержимое пробирки.

По мере течения реакции наблюдается увеличение вязкости в пробирке. Когда жидкость в пробирке станет густой и мало текучей, выньте пробирку из водяной бани и дайте ей остыть. При постепенном охлаждении вся масса в пробирке отвердевает и превращается в твёрдый прозрачный полимер, который можно извлечь, разбив пробирку.

Напишите уравнения реакций всех стадий полимеризации:

- 1) инициирование (зарождение цепи);
- 2) рост цепи (образование макрорадикала);
- 3) обрыв цепи (превращение макрорадикала в макромолекулу).

Кинетический обрыв покажите на примере реакций (рекомбинация, диспропорционирование, на остатках инициатора). Ограничение роста цепи – на примере передачи цепи на мономер и на молекулу полимера;

- 4) сделайте вывод, какая реакция называется полимеризацией.

Опыт 2. Исследование свойств полиметилметакрилата

А. Ознакомьтесь с внешними признаками полимера (твёрдый, хрупкий, прозрачный) и испытайте его на горение. Для этого закрепите кусочек полимера в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки. Отметьте горение в пламени и вне пламени, размягчение и плавление, запах продуктов горения, способность вытягиваться в нить.

Б. Испытайте полимер на растворимость в органических растворителях: дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, этилацетат, бензол, дихлорэтан.

В. Испытайте полимер на способность образовывать плёнку. Для этого вязкий раствор полимера (в любом растворителе) нанесите на стекло и оставьте на некоторое время. После испарения растворителя на стекле образуется прочно приклеенная пленка, которую можно удалить острым предметом.

Сделайте вывод о свойствах полиметилметакрилата.

Техника безопасности

1. Опыт 1 проводить в вытяжном шкафу и соблюдать осторожность при встряхивании пробирки.
2. Растворители держать в вытяжном шкафу и закрытыми пробкой, т. к. некоторые из них летучи.

Тема 5. Ступенчатые процессы синтеза полимеров

Теоретические вопросы

1. Особенности ступенчатого механизма присоединения мономеров.
2. Ступенчатая полимеризация и её закономерности. Синтез карбоцепных (полистирол, полиизобутилен) и гетероцепных полимеров (полиформальдегид, поликапроамид, полиуретаны, поликарбамиды или полимочевины).
3. Поликонденсация, закономерности и классификация реакций поликонденсации:
 - гомо- и сополиконденсация;
 - линейная и трёхмерная поликонденсация;
 - равновесная и неравновесная поликонденсация.
4. Факторы, влияющие на молекулярную массу полимера.
5. Типы поликонденсационных полимеров: полиэферы, полиамиды, полиуретаны, карбамидоформальдегидные, фенолоформальдегидные, эпоксидные, глифталевые смолы, элементоорганические полимеры.
6. Способы проведения поликонденсационных реакций: в расплаве, в растворе, на границе раздела двух фаз, в твёрдой фазе.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются ступенчатая полимеризация и поликонденсация от цепной полимеризации? Что общего у ступенчатой и цепной полимеризации?

2. Какие мономеры называются би- и полифункциональными? Приведите формулы би- и полифункциональных мономеров (по два).

3. Какие из следующих мономеров вступают в гомополиконденсацию:

а) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; б) $\text{HO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$; в) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$

г) $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH}_2$; д) $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$.

Напишите уравнения реакции гомополиконденсации.

4. Напишите уравнения реакций синтеза полиамида: а) из капролактама, б) из аминокислоты, в) из диамина и дикарбоновой кислоты.

В чём отличие этих реакций?

5. Какие реакции называют сополиконденсацией? Напишите уравнение реакции синтеза полиэтилентерефталата и укажите его применение.

6. Напишите уравнение реакции синтеза полиуретана: а) ступенчатой полимеризацией, б) поликонденсацией. В каких случаях можно получить полиуретан трёхмерной структуры?

7. Напишите уравнение реакции синтеза карбамидоформальдегидной смолы. Почему она является терморектопластом? Покажите, что с ней происходит при нагревании в избытке формальдегида.

Лабораторная работа 5. Синтез полимеров методом поликонденсации

Цель: получение карбамидоформальдегидной смолы и изучение её свойств.

Материалы и реактивы:

– карбамид (мочевина $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$), формалин (40 % – водный раствор), водный раствор аммиака ($\text{NH}_4\text{OH} - 25\%$), этиловый спирт (96 %), раствор NH_4Cl (10 %), кусочки х/б ткани;

– оборудование: круглодонная колба с обратным холодильником, мерный цилиндр на 25 мл, водяная баня, электроплитка, шпатель, стеклянные палочки, фарфоровые чашки, пипетка, пробирки.

Опыт 1. Получение карбамидоформальдегидной смолы

В круглодонную колбу поместите 3 г карбамида (мочевины), 20 мл формалина и 5-6 капель раствора аммиака. Колбу закройте пробкой с обратным холодильником и нагрейте на кипящей водяной бане 30 мин. Через полчаса колбу снимите, добавьте ещё 3 г карбамида и 4 мл спирта и нагрейте на водяной бане ещё 30 мин. Затем содержимое колбы вылейте в фарфоровую чашку, поставьте на плитку и нагревайте, постоянно помешивая стеклянной палочкой, до образования сиропа.

В полученном сиропе пропитайте кусочек ткани, подсушите в сушильном шкафу, а затем замочите в растворе NH_4Cl , придайте форму и снова высушите.

Пропитанную и высушенную ткань промойте под краном водой и снова высушите. Отметьте, будет ли промытая ткань размягчаться и изменять свою форму.

Напишите схемы протекающих реакций:

- получения карбамидоформальдегидной смолы;
- отверждение смолы под действием температуры.

Вопросы:

1. Почему реакция получения карбамидоформальдегидной смолы является необратимой?
2. Почему пропитанная сиропом ткань и высушенная в присутствии NH_4Cl не размягчается и сохраняет приданную ей форму?
3. Сделайте вывод, какая реакция называется поликонденсацией.

Опыт 2. Исследование свойств отверждённой и нетермоотверждённой смолы на растворимость и способность плавиться

А. В пробирки налейте растворители (дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, бензол, хлороформ) и добавьте по 2-3 капли полученного сиропа. Отметьте, что наблюдаете.

Б. Оставшуюся в чашке смолу доведите до состояния густого сиропа и охладите. Смола становится твёрдой и хрупкой. Испытайте такую смолу на растворимость и сделайте вывод.

В. В пробирку поместите кусочек твёрдой смолы и нагрейте на пламени спиртовки. Отметьте, что наблюдаете.

Сделайте вывод о свойствах отверждённой и неотверждённой смолы.

Вопрос:

1. Почему жидкая смола растворяется, а термоотвержденная – не растворяется в растворителях и не плавится при нагревании?

Техника безопасности

1. Опыт 1 проводить в вытяжном шкафу и соблюдать правила работы с растворителями и электроприборами.

Тема 6. Модификация свойств полимеров

Теоретические вопросы

1. Физические и химические способы модификации свойств полимеров.
2. Классификация химических реакций полимеров:

- реакции, протекающие без изменений степени полимеризации (полимераналогичные превращения, внутримолекулярные реакции);
- реакции, протекающие с увеличением степени полимеризации (межмолекулярные реакции);
- реакции, сопровождающиеся уменьшением степени полимеризации (реакции деструкции).

3. Полимераналогичные превращения. Их применение:

- для синтеза полимеров, которые нельзя получить из мономеров;
- для получения искусственных полимеров;
- для изменения свойств синтетических полимеров.

4. Внутримолекулярные реакции, их применение:

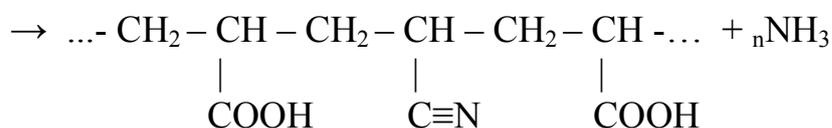
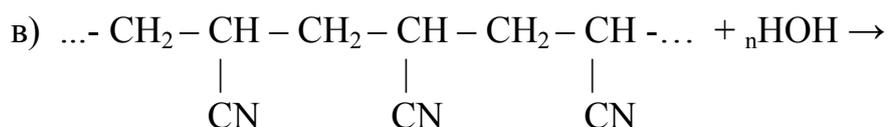
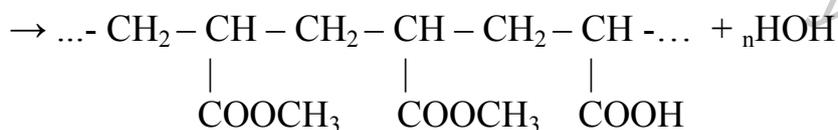
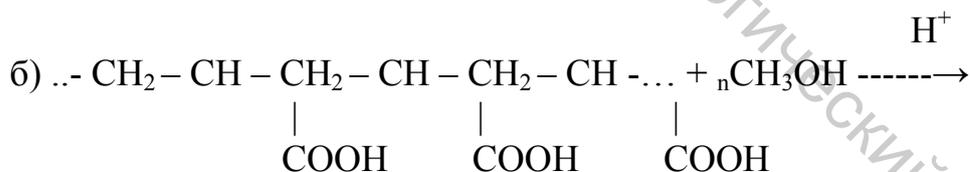
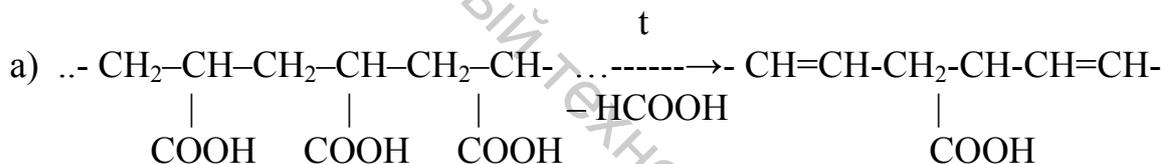
- для получения полимеров с кратными сопряжёнными связями;
- для циклизации полимеров.

5. Межмолекулярные реакции, их применение: вулканизация; дубление; термоотверждение; окислительное отверждение масляных лаков.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются физические способы модификации от химических? Приведите примеры физических способов модификации, свойств полимеров.

2. Укажите тип и названия следующих химических реакций:



3. Укажите название химической реакции и напишите схему превращения:

- а) полипропилена в полиметилакрилат;
- б) целлюлозы в метилцеллюлозу;
- в) поливинилацетата в поливиниловый спирт;
- г) полиакрилонитрила в чёрный орлон.

4. Напишите уравнение реакции вулканизации натурального каучука.

5. Какие реакции называют дублением? Покажите, как они протекают на конкретном примере.

6. Какие полимеры способны термоотверждаться? В чём суть реакции термоотверждения? Приведите пример.

Лабораторная работа 6. Структурирование поливинилового спирта

Цель: получение водонерастворимой плёнки из водного раствора поливинилового спирта с добавлением структурирующего агента и изучение её свойств.

Материалы и реактивы:

- раствор поливинилового спирта (6%-ный), структурирующие агенты (щавелевая, янтарная, адипиновая кислоты), дистиллированная вода;
- оборудование: водяная баня, весы, стакан, стеклянные палочки, мензурка на 25 мл, чашки Петри.

Приготовление водного раствора поливинилового спирта

В стеклянный стакан поместите 6 г ПВС и 100 мл дистиллированной воды, перемешайте стеклянной палочкой и нагревайте на водяной бане до полного растворения. Полученный раствор отфильтруйте.

Опыт 1. Получение структурированных плёнок

К 10 мл 6%-ного раствора ПВС добавьте указанное преподавателем количество структурирующего агента, предварительно растворив его в 1-2 мл дистиллированной воды, перемешайте полученный раствор и вылейте его в чашку Петри.

Отлитую плёнку высушите в термошкафу при температуре не выше 100 °С или оставьте при комнатной температуре до полного удаления растворителя.

Таблица 8 – Варианты структурирования плёнок из ПВС

№ п/п	Структурирующий агент	Количество структурирующего агента		Режим структурирования		Растворимость пленок в воде		
		Масса, г	В % от массы полимера	Температура С°	Время, мин	20 °С	50 °С	100 °С

Затем полученные плёнки выдержите в термощкафу при 120 °С в течение 2 мин.

Напишите уравнение реакции структурирования ПВС.

Опыт 2. Исследование структурированной плёнки на растворимость в воде при различных температурах

В пробирку поместите структурированную плёнку, добавьте дистиллированной воды и выдержите 20 мин при комнатной температуре. Затем нагрейте содержимое пробирки до 50° и до 100 °С.

Дайте определение реакциям структурирования и сделайте вывод, как влияет структурирующий агент на растворимость в воде пленки из ПВС при различных температурах.

Техника безопасности

Соблюдать правила работы с электроприборами.

Тема 7. Деструкция полимеров

Теоретические вопросы

1. Деструкция полимеров и её отличие от разрушения низкомолекулярных веществ.
2. Классификация реакций деструкции:
 - физическая (термическая, фотохимическая, радиационная, механическая, ультразвуковая и др.);
 - химическая: окислительная; под действием омыляющих веществ: (гидролиз, ацидолиз, аминолит, алкоголиз) и под действием ферментов.
3. Цепной механизм физической и окислительной деструкции.

4. Ступенчатый механизм или деструкция по закону случая. Зависимость глубины деструкции от количества и времени действия низкомолекулярного реагента.

5. Устойчивость полимеров к деструкции и стабилизация их свойств.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции полимеров называются деструкцией? Почему этот процесс является нежелательным?

2. Чем отличается цепной механизм деструкции от ступенчатого?

3. Цепной механизм деструкции покажите на примерах, написав уравнения реакций:

- термическая деструкция полипропилена;
- термоокислительная деструкция натурального каучука;
- термоокислительная деструкция полистирола.

4. Дайте определение деполимеризации. Какие полимеры легко деполимеризуются? Приведите уравнения реакций:

- деполимеризация полиметилметакрилата;
- деполимеризация поли α -метилстирола.

5. Ступенчатый механизм реакций покажите на примерах:

- гидролиз полиамида 66;
- алкоголиз полиэтилентерефталата;
- аминолиз полиамида 7;
- ацидолиз сложного полиэфира.

Лабораторная работа 7. Термическая деструкция

Цель: получение метилметакрилата из полиметилметакрилата.

Материалы и реактивы:

- полиметилметакрилат, бромная вода, лёд;
- оборудование: пробирка с газоотводной трубкой, стакан, держатель для пробирок, спиртовка, спички.

Опыт 1. Деполимеризация полиметилметакрилата

В пробирку поместите 5-6 г измельченного полиметилметакрилата, закройте её пробкой с газоотводной трубкой, которую соедините с холодильной трубкой длиной 25-30 см. Конец холодильной трубки опустите в сухую пробирку, поместив её в стакан со льдом. Пробирку с полимером укрепите в держателе и нагревайте на пламени спиртовки до полного разложения полимера. В пробирке, находящейся в охлаждающей смеси, образуется желтоватая жидкость.

Опыт 2. Испытание полученной жидкости на наличие двойной связи

В пробирку налейте 2-3 мл бромной воды и добавьте 1-2 капли полученной жидкости. Наблюдается обесцвечивание бромной воды.

Вопросы:

1. Почему бромная вода обесцвечивается?
2. Что образуется из полимера при его нагревании?
3. Напишите уравнение реакции термического разложения полиметилметакрилата и взаимодействие продукта реакции с бромной водой.
4. Сделайте вывод, какая реакция полимера называется деполимеризацией.

Техника безопасности

1. Опыты 1 и 2 проводить в вытяжном шкафу.
2. Слянку с бромной водой держать закрытой, т. к. пары брома ядовиты.

Тема 8. Растворы полимеров

Теоретические вопросы

1. Растворы полимеров, их классификация: истинные растворы (разбавленные и концентрированные) и коллоидные (водные дисперсии).
2. Основные отличия истинных и коллоидных растворов.
3. Особенности растворения высокомолекулярных соединений. Понятия об ограниченном и неограниченном набухании.
4. Степень набухания и факторы, влияющие на растворение и набухание полимеров.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определения: истинный и коллоидный, разбавленный и концентрированный растворы.
2. Какой процесс называется набуханием? Почему молекулы растворителя легче проникают в полимер, чем молекулы полимера в растворитель?
3. Какие полимеры легче подвергаются неограниченному набуханию? В чем сущность неограниченного набухания?
4. Что такое ограниченное набухание?
5. Почему один и тот же полимер в одних растворителях растворяется, а в других – набухает? Приведите примеры таких полимеров.

6. Перечислите факторы, влияющие на растворение и набухание полимеров.

7. Чем можно характеризовать и определить способность полимера к растворению?

Лабораторная работа 8. Влияние природы растворителя на скорость набухания полимера

Цель: определение степени набухания резины в толуоле и этилацетате.

Материалы и реактивы:

- навески резины с медной проволочкой;
- растворители: толуол, этилацетат;
- оборудование: пробирки, штативы для пробирок, фильтровальная бумага, секундомеры, аналитические весы.

Методика выполнения

Полученную навеску разверните, запишите данные и закрепите кусочек резины на конце медной проволочки. На другом конце проволочки сделайте петлю и подвесьте кусочек резины в пробирку. Затем налейте в пробирку толуол, чтобы кусочек резины был полностью погружен в растворитель. С другой навеской поступите таким же образом, только в пробирку с кусочком резины налейте этилацетат.

Через 15 мин достаньте образец набухшей резины из растворителя, осторожно промокните избыток растворителя фильтровальной бумагой и взвесьте на аналитических весах.

После взвешивания образец вновь поместите в тот же растворитель, и взвешивание производите через каждые 15 мин (3-4 раза).

После каждого взвешивания рассчитайте степень набухания по формуле:

$$\alpha_{\tau} = \frac{m_{\tau} - m}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 – первоначальная масса резины до набухания; m – масса резины с проволочкой до набухания; m_{τ} – масса резины с проволочкой после пребывания в растворителе t мин; τ – время набухания от начала опыта.

Исходные и полученные данные внесите в таблицу.

Таблица 9 – Степень набухания резины в толуоле и этилацетате в зависимости от времени выдержки

Растворитель	m_0	m	Время (мин) выдержки и степень набухания							
			15		30		45		60	
			m_{15}	α_{15}	m_{30}	α_{30}	m_{45}	α_{45}	m_{60}	α_{60}
Толуол										
Этилацетат										

На основании полученных данных постройте график зависимости степени набухания резины от времени выдержки в толуоле и этилацетате.

На графике укажите, какая кривая показывает степень набухания резины в толуоле, а какая – в этилацетате.

Сделайте вывод о набухании резины в различных растворителях и дайте этому заключению свое объяснение.

Техника безопасности

1. Слянки с растворителями должны быть закрыты пробками и находиться в вытяжном шкафу.

2. Отработанные растворители слить в склянки с надписью «отработанный».

Тема 9. Разбавленные и концентрированные растворы полимеров

Теоретические вопросы

1. Разбавленные растворы полимеров. Особенности их свойств.
2. Среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимеров.
3. Определение среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы.
4. Концентрированные растворы. Особенности их свойств.
5. Понятие о студнях. Их свойства. Способы получения и применение.
6. Водные дисперсии. Понятия об агрегативной устойчивости и коагуляции водных дисперсий.
7. Суспензии, эмульсии и латексы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие растворы полимеров называются разбавленными и концентрированными?

2. Какими свойствами обладают разбавленные растворы? Чем обусловлена вязкость их растворов?

3. Какая молекулярная масса называется среднечисловой? Дайте характеристику определения молекулярной массы полимеров методом концевых функциональных групп.

4. Какая молекулярная масса называется среднемассовой или средневязкостной? Дайте характеристику определения молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.

5. Какими свойствами обладают концентрированные растворы?

6. Что такое студни? Какими свойствами они обладают и где применяются?

7. Чем отличаются водные дисперсии от истинных растворов? Что такое суспензия, эмульсия и латекс?

Лабораторная работа 9. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом

Цель: определение молекулярной массы ПВС по характеристической вязкости.

Материалы и реактивы:

- поливиниловый спирт 1%-ной концентрации, дистиллированная вода, мерный цилиндр на 25 и 100 мл, 5 колб для приготовления растворов;
- оборудование: вискозиметр, резиновая груша, секундомер, стаканы на 50-100 мл.

Методика выполнения

Определение молекулярной массы по характеристической вязкости основано на применении уравнения, учитывающего влияние формы молекул на зависимость между вязкостью раствора и молекулярной массой полимера:

$$[\eta]_x = K_m \cdot M^\alpha$$

и проводится следующим образом:

1. Приготовление растворов полимера концентрацией 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 %.

Концентрацию раствора выражают в г/мл или в г/100 мл.

Приготовьте растворы указанных концентраций из 1%-ного раствора ПВС. Для этого смешайте указанные ниже количества ПВС и воды в колбочках и подпишите концентрацию полученного раствора:

ПВС 1 % мл	0,5	1,0	2,0	5,0	8,0
H ₂ O мл	9,5	9,0	8,0	5,0	2,0
C %	0,05	0,1	0,2	0,5	0,8

2. Определение относительной вязкости ($\eta_{отн}$).

Относительную вязкость ($\eta_{отн}$) вычисляют по формуле:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_{раствора}}{\eta_{растворитель}} = \frac{\tau_{раствора}}{\tau_{растворителя}}.$$

Время (τ) истечения раствора и растворителя определяют в вискозиметре.

Сначала измерьте время истечения чистого растворителя. Для этого 5 мл дистиллированной воды залейте в более широкое колено вискозиметра и с помощью резиновой груши засасывайте растворитель выше верхней метки над шарообразным расширением. Затем засасывание прекратите, и вода начинает переливаться в широкое колено вискозиметра. Как только уровень воды опустится до верхней метки, включите секундомер, а когда вода опустится до нижней метки, выключите секундомер и запишите время, в течение которого вода вытекает из капилляра. Измерения повторите 3-4 раза, после чего вычислите среднее время истечения воды (τ растворителя) из капилляра. Таким же образом определите время истечения приготовленных растворов полимера. Для всех концентраций берётся одинаковый объём – 5 мл, измерения проводить в последовательности, соответствующей возрастанию концентрации. После каждого измерения вискозиметр надо промыть раствором следующей концентрации.

3. Определение удельной вязкости ($\eta_{уд}$).

Удельной вязкостью раствора полимера называется относительное приращение вязкости растворителя при добавлении к нему полимера.

Удельную вязкость растворов рассчитывают по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{p-ра} - \eta_{p-тель}}{\eta_{p-тель}} = \frac{\eta_{p-ра}}{\eta_{p-тель}} - 1 = \eta_{отн} - 1.$$

4. Определение приведенной вязкости ($\eta_{прив}$).

Приведенная вязкость или отношение удельной вязкости к концентрации раствора данного полимера при бесконечно большом разбавлении.

Рассчитайте приведенную вязкость:

$$\eta_{прив} = \lim \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right) \quad c \rightarrow 0.$$

5. Характеристическая вязкость ($\eta_{хар}$).

Характеристической вязкостью называется предельное значение приведенной вязкости $\eta_{уд}/C$.

Результаты определений вязкостей растворов поливинилового спирта представьте в таблице 10.

Таблица 10 – Определение вязкости растворов ПВС

С % раствора полимера	Время истечения (τ) сред. зн-ние	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$
вода				
0,05				
0,10				
0,20				
0,50				
0,80				

На основании полученных данных постройте кривую зависимости $\eta_{уд}/C$ от C , продлите её до пересечения с осью ординат и по значению $\eta_{уд}/C$ в точке пересечения рассчитайте величину молекулярной массы по формуле:

$$[\eta]_x = K_m \cdot M^\alpha$$

$$\lg [\eta]_x = \lg K_m + \alpha \cdot \lg [M]$$

$$\lg M = \frac{\lg[\eta]_x - \lg K_m}{\alpha}$$

Сделайте вывод по работе.

Значения K_m и α для некоторых пар полимер – растворитель приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Константы K_η и α в уравнении Марка-Хаувинка-Флори

Полимер	Растворитель	t, °C	$K_\eta \cdot 10^4$ дл/г	α
1	2	3	4	5
Полистирол	Бензол	25	4,17	0,6
	Толуол	25	1,18	0,72
	Хлопроформ	25	1,12	0,73
Поливинилхлорид	Циклогексанол	25	0,14	1,00
	Диметилформаид	25	2,07	0,79
Поливиниловый спирт	Вода	25	5,95	0,63
Поливинилацетат	Этилацетат	25	1,95	0,68
	Ацетон	25	1,88	0,69

Окончание таблицы 11

1	2	3	4	5
Полиакрилонитрил	Диметилформаид	20	3,07	0,76
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,52	0,71
	Фенолдихлорэтан (40 : 60)	20	0,92	0,85
Поликапроамид	о, м, п-крезол	25	32,00	0,62
	Муравьиная кислота 85%	20	7,50	0,70
Полигексаметиленадипамид	Муравьиная кислота 85%	20	6,70	0,72
	о, м, п-крезол	20	38,00	0,55

Константы K_η и α взяты из пособия Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер [и др.]. – М. : Химия, 1996.

Вопросы:

1. Как связана между собой характеристическая вязкость и молекулярная масса растворённого высокомолекулярного соединения?
2. В чём смысл экстраполяции $\eta_{уд}/C$ к нулевой концентрации?
3. От чего зависят коэффициенты K и α в уравнении Марка-Хаувинка-Флори?

Техника безопасности

1. Заполнение шарика вискозиметра проводить с помощью резиновой груши.
2. Растворы сливать в специальные банки для слива, находящиеся под тягой.

Тема 10. Применение растворов полимеров

Теоретические вопросы

1. Переработка полимеров в плёнки и их применение.
2. Получение плёнок из растворов полимеров.
3. Получение плёнок из дисперсий.
4. Переработка полимеров в волокна. Классификация волокон и их применение.
5. Прядение волокон, методы прядения («сухое» и «мокрое»).
6. Отделка сформованного волокна и повышение его механической прочности.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие полимерные материалы называются плёнками? В чём их особенности?
2. Как классифицируются плёнки и где они находят применение?
3. На чём основано получение плёнок из раствора? Стадии пленкообразования.
4. Какие факторы влияют на свойства плёнки, полученной из раствора?
5. Анизотропные и изотропные плёнки, их свойства и способы получения.
6. Получение плёнок из водных дисперсий. Какие факторы влияют на свойства таких плёнок?
7. Что такое волокно и как классифицируются химические волокна?
8. В чём суть формования волокна? Чем отличается «сухое» прядение волокна от «мокрого»?

Лабораторная работа 10. Определение молекулярной массы полимера методом концевых функциональных групп

Цель: определение молекулярной массы полиамида методом концевых функциональных групп.

Опыт 1. Выделение полимера в чистом виде (для лаборанта)

Материалы и реактивы:

- полиамид, 3н раствор фенола, этиловый спирт;
- оборудование: водяная баня, стеклянный фильтр, весы, термощкаф.

Прежде чем подвергнуть полимер исследованию, его освобождают от примесей путём переосаждения. Для этого возьмите 3-5 г полиамида, измельчите и растворите в 50 мл, содержащих 15 г фенола ($C=3n$) при нагревании на водяной бане. Затем прилейте небольшими порциями 100 мл этилового спирта, растворяющего примеси, но не растворяющего полиамид. Отфильтруйте осадок, промойте его смесью фенола и спирта, взятых в том же соотношении, как и при осаждении. Высушите осадок при температуре 30-40 °С. Переосаждённый полимер хранят в склянке с притёртой пробкой.

Опыт 2. Определение молекулярной массы полиамида

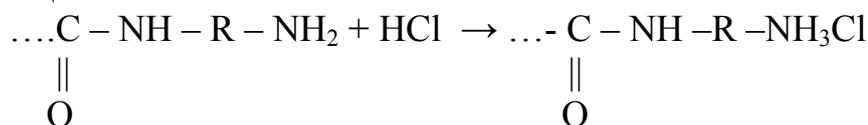
Полиамид строения:



можно рассматривать как высокомолекулярную аминокислоту. Число групп $-COOH$ и $-NH_2$, приходящихся на 1 г полимера, зависит от

молекулярной массы. Следовательно, молекулярную массу можно определять как по аминным, так и по карбоксильным группам.

Данный метод основан на взаимодействии аминогрупп полимера с соляной кислотой, и количество связанной кислоты определяют обратным титрованием щёлочью.



Материалы и реактивы:

- переосаждённый из фенола полиамид, 0,25н HCl, дистиллированная вода, 0,1н раствор NaOH, метилоранж;
- оборудование: бюретка для титрования, колба мерная на 200 мл, колба для титрования, пипетка на 20 мл.

Методика выполнения

Навеску переосаждённого из фенола полиамида массой 2 г поместите в мерную колбу на 200 мл, добавьте 20 мл 0,25н раствора HCl и доведите дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы перемешайте. Затем пипеткой отберите 20 мл, перенесите в колбу для титрования, добавьте 2 капли метилоранжа и оттитруйте 0,1 н раствором NaOH из бюретки.

Параллельно поставьте контрольный опыт, не содержащий полиамида.

Молекулярную массу определите по формуле:

$$M = \frac{V_1 \cdot 1000 \cdot g \cdot 2}{(V_k - V_a) \cdot V_p \cdot N \cdot K},$$

где V_k – объём 0,1н NaOH, пошедший на титрование кислоты в контрольной пробе, мл; V_a – объём 0,1н NaOH, пошедший на титрование кислоты в анализируемой пробе; N – нормальность щёлочи, экв/л; K – поправка к титру раствора NaOH; V_1 – объём раствора, взятый для титрования; V_p – объём раствора в мерной колбе.

Объём раствора в мерной колбе определяют по формуле:

$$V_p = V_n - \frac{g}{1,14},$$

где V_n – номинальный объём колбы; g – навеска полиамида, г; 1,14 г/см³ – плотность полиамида.

Сделайте вывод по работе.

Тема 11. Пластификация полимеров

Теоретические вопросы

1. Пластификация полимеров.
2. Методы внешней пластификации или межпачечная пластификация.
3. Химическая или внутривпачечная пластификация.
4. Пластификаторы, действие пластификаторов на полимеры с жёсткими и гибкими цепями.
5. Понижение температуры стеклования (ΔT_c).
6. Влияние полярности пластификатора на ΔT_c . Правила Журкова и Каргина-Малинского.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется пластификацией?
2. Чем отличается химическая пластификация от внешней?
3. Какие вещества применяются в качестве пластификаторов и какие требования к ним предъявляются?
4. Какое влияние оказывают пластификаторы на гибкие и жёсткие полимеры?
5. Почему в полярных полимерах ΔT_c зависит от мольной доли пластификатора, а не от общего количества введённого пластификатора?

Лабораторная работа 11. Пластификация поливинилхлорида

Цель: получение пластифицированного ПВХ и изучение его свойств.

Материалы и реактивы:

- ПВХ латексный, пластификатор (дибутилфталат-ДБФ, диметилфталат-ДМФ, диэтилфталат-ДЭФ);
- растворители: вода, ацетон, этиловый спирт, диоксан;
- оборудование: фарфоровые чашки – 3 шт., стаканчики – 6 шт., ступка, фарфоровый пестик, мерный цилиндр, стеклянная палочка, стекло – 4 шт.

Методика выполнения

В трех стаканчиках на технических весах взвесьте по 20 г ПВХ. В других трёх стаканчиках взвесьте пластификатор. Количество пластификатора рассчитывается на 20 г полимера и задаётся преподавателем (15, 10, 8, 6 и 4 г). На фильтровальной бумаге взвесьте три порции стеарата кальция по 0,5-1 г. Стеарат кальция используется в качестве стабилизатора.

В фарфоровые чашки поместите взвешенный ПВХ, добавьте указанное количество пластификатора, тщательно перемешайте фарфоровым пестиком, добавьте стеарат кальция и вновь перемешайте до получения однородной массы.

Полученные смеси нанесите на стекло, равномерно распределите стеклянной палочкой и поставьте в термошкаф для желирования при температуре 120 °С в течение 40-60 мин (ПВХ не должен прилипать к рукам).

Затем, с помощью скальпеля или ножа, снимите плёнку со стекла и исследуйте её свойства на горение и набухание в растворителях.

1. Отметьте лёгкость воспламенения, наличие самогашения и запаха.
2. Определите реакцию среды (кислая или щелочная), которую имеют выделяющиеся пары. Для этого внесите влажную лакмусовую бумажку в верхнюю часть пробирки, в которой находится полимер.
3. Сделайте вывод о свойствах пластифицированного полимера.

Тема 12. Физико-механические свойства полимеров

Теоретические вопросы

1. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия, их природа и классификация.
2. Характеристика сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, их влияние на свойства полимеров.
3. Гибкость макромолекул. Связь гибкости с внутренним вращением. Потенциальный барьер вращения.
4. Факторы, влияющие на гибкость макромолекул.
5. Понятия о термодинамической и кинетической гибкости, статическом и кинетическом сегментах.
6. Агрегатные состояния у полимеров (жидкое и твёрдое).
7. Кристаллическое и жидкое фазовые состояния. Кристаллические, аморфные (стеклообразные) и кристаллизующиеся полимеры. Надмолекулярные структуры.
8. Стеклование и кристаллизация. Факторы, влияющие на кристаллизацию полимеров.
9. Термомеханическая кривая и физические состояния амфотерных полимеров (стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее).
10. Стеклообразное состояние, понятие о температуре стеклования и температуре хрупкости. Зависимость деформации аморфных полимеров от напряжения.
11. Высокоэластическое состояние полимеров. Зависимость деформации высокоэластичных полимеров от времени действия нагрузки. Понятия о релаксации и гистерезисе.

12. Вязкотекучее состояние. Температура текучести и её зависимость от молекулярной массы полимера. Особенности деформации полимеров в вязкотекучем состоянии и зависимость её от вязкости.

13. Механическая прочность полимеров. Хрупкое и пластическое разрушение. Механизм разрушения полимеров и факторы, повышающие механическую прочность полимеров.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие взаимодействия называются внутри- и межмолекулярными? Как влияет химический состав и молекулярная масса на межмолекулярные взаимодействия?

2. Что такое конформация молекул, гибкость и потенциальный барьер вращения?

3. Какая гибкость называется термодинамической и кинетической?

4. Что такое статистический сегмент? Как его размеры влияют на гибкость цепи?

5. Какие агрегатные состояния характерны для полимеров? Почему полимеры не могут находиться в газообразном состоянии?

6. Что называется фазой? Какие фазовые состояния характерны для полимеров и чем они отличаются?

7. Какие полимеры называются кристаллическими и аморфными?

8. Какие состояния полимеров называются физическими? Как определить физические состояния амфотерных полимеров?

9. Какая температура называется температурой хрупкости (T_x), температурой стеклования (T_c), температурой текучести (T_t), температурой плавления (T_p) и температурой разложения (T_r)?

10. Стеклообразное состояние полимеров. Хрупкое и вынужденно-эластичное состояние стеклообразных полимеров. Что такое вынужденная эластичность?

11. Высокоэластическое состояние полимеров. Почему его нет у низкомолекулярных соединений? Зависимость высокоэластической деформации от времени воздействия напряжения.

12. Что такое релаксация и какие виды релаксации характерны для полимеров?

13. В чём суть гистерезисных явлений? Почему после снятия напряжения деформация полностью не исчезает?

14. Вязкотекучее состояние полимеров. Какая деформация развивается в вязкотекучем состоянии и от чего она зависит?

15. Что называется механической прочностью полимеров и чем её можно характеризовать?

16. От каких факторов зависит механическая прочность и как её можно повысить?

ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. Минченко, Т. В. Основы химии и физики полимеров : учеб. пособие / Т. В. Минченко. – Витебск: УО «ВГТУ», 2005. – 252 с.
2. Кулезнёв, В. Н. Химия и физика полимеров : учебник для студ. хим.-технол. спец. вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнёв. – М. : Высшая школа, 1988. – 313 с.
3. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров : учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
4. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений : учеб. пособие для студ. хим.-технол. спец. Вузов / А. А. Стрепихеев, В. А. Дервицкая. – М. : Химия, 1976. – 440 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для студ. хим.-технол. спец. вузов / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М. : Химия, 1989. – 431 с.
2. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения : учебник для студ. хим. фак. ун-тов / А. М. Шур. – М. : Высшая школа, 1981. – 656 с.
3. Энциклопедия полимеров. – М. : Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 1-3.

Учебное издание

Физико-химия полимеров

Лабораторный практикум

Составитель:

Сергеев Вячеслав Юрьевич

Редактор *Т.А. Осипова*

Корректор *Т.А. Осипова*

Компьютерная верстка *К.А. Ленько*

Подписано к печати 05.01.2021. Формат 60x90^{1/16}. Усл. печ. листов 2,6.
Уч.-изд. листов 3,2. Тираж 30 экз. Заказ № 5.

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»
210038, г. Витебск, Московский пр., 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.