

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
« М И С и С »

НОВОТРОИЦКИЙ ФИЛИАЛ

Кафедра математики и естествознания

Е.В. Нефедова

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

для студентов направления подготовки
18.03.01 Химическая технология
очной и заочной форм обучения

Новотроицк – 2020

УДК 62-82: 669.013
ББК 34.5
Н 58

Рецензенты:

Доцент кафедры металлургии и химических технологий ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», к.т.н., Т.Г. Волощук

Заведующий кафедрой металлургических технологий и оборудования Новотроицкого филиала ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС», к.т.н., А.Н. Шаповалов

Нефедова Е.В. Химия высокомолекулярных соединений: лабораторный практикум. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2020. - 24 с.

Лабораторный практикум по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений» предназначен для приобретения практических навыков по синтезу, исследованию структуры и определению физико-механических свойств полимеров; формирование умения самостоятельного проведения экспериментальных работ и обработки полученных результатов.

Рассмотрена методика проведения лабораторных работ, теоретические основы изучаемых вопросов, приведены требования к оформлению отчетов и вопросы для самопроверки.

Лабораторный практикум составлен в соответствии с требованиями образовательных стандартов высшего образования НИТУ «МИСиС» по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология, обучающихся по всем профилям, реализуемым в НФ НИТУ «МИСиС».

Рекомендовано Методическим советом НФ НИТУ «МИСиС»

© Новотроицкий филиал
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский технологический
университет «МИСиС», 2020

Содержание

Введение	4
1 Порядок выполнения, оформления и защиты лабораторных работ	5
2 Лабораторная работа № 1. Изучение процесса набухания полимеров.....	7
2.1 Теоретическое введение	7
2.2 Методика выполнения работы	8
2.3 Контрольные вопросы	10
3 Лабораторная работа № 2. Получение поливинилового спирта щелочным методом.....	12
3.1 Теоретическое введение	12
3.2 Методика выполнения работы	13
3.3 Контрольные вопросы	15
4 Лабораторная работа № 3. получение и свойства фенол-формальдегидных смола.....	15
4.1 Теоретическое введение	15
4.2 Методика выполнения работы	18
4.3 Контрольные вопросы	19
5 Лабораторная работа № 4. Методы очистки полимеров.....	19
5.1 Теоретическое введение	19
5.2 Методика выполнения работы	22
5.3 Контрольные вопросы.....	23
Библиографический список	23

Введение

Лабораторный практикум предназначен для проведения лабораторных работ по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений» для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология, всех профилей и форм обучения, реализуемых в НФ НИТУ «МИСиС». Целью лабораторных работ является закрепление теоретических разделов курса, освоение методики и техники проведения экспериментальных исследований.

В практикум включены четыре лабораторные работы, тематика которых охватывает с первого по третий разделы изучаемой дисциплины: работа № 1 относится к разделу «Основные понятия и полимерные тела», № 2 к разделу «Синтез полимеров» и № 3, 4 к разделу «Химические свойства полимеров». Лабораторные работы проводятся в лаборатории кафедры математики и естествознания (МиЕ) по форме «Групповые работы».

При выполнении представленных в практикуме лабораторных работ, студенты приобретают профессиональные и профессиональные специализированные компетенции, предусмотренные учебным планом подготовки бакалавров направления 18.03.01 Химическая технология по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений», а именно ОПК-3.1; УК-10.3; УК-11.1.

Большинство лабораторных работ являются, по существу, небольшими исследованиями, поэтому для их проведения, обработки полученных данных требуется необходимая теоретическая подготовка и активное творческое участие студентов.

1 Порядок выполнения, оформления и защиты лабораторных работ

В лабораториях кафедры МиЕ НФ НИТУ «МИСиС» находится оборудование, позволяющее процессы получения высокомолекулярных соединений, изучения из физико-химических свойств, проведение анализа на качественный и количественный состав ВМС.

Все лабораторные работы выполняются парами студентов (по 2 человека). Количество и наименование выполняемых лабораторных работ отражено в рабочей программе дисциплины (РПД) и зависит от направления подготовки и формы обучения. Также эта информация доводится ведущим преподавателем до обучающихся на первом лекционном занятии, в совокупности со всеми остальными данными по организации процесса изучения дисциплины. Предпочтительно последовательное выполнение лабораторных работ в соответствии с содержанием практикума.

В случае применения дистанционной или смешанной формы обучения информация об изучаемых лабораторных работах добавляется в описание курса в LMS Canvas.

На первом лабораторном занятии преподаватель должен ознакомить студентов с задачами лабораторного практикума, требованиями, предъявляемыми к отчетам, правилами внутреннего распорядка лаборатории. В ряде случаев преподаватель должен напомнить студентам некоторые теоретические сведения, непосредственно относящиеся к той или иной работе, либо организовать показ тех или иных операций.

После вводной беседы преподаватель знакомит студентов с правилами техники безопасности, что фиксируется в специальном журнале.

Приступая к выполнению работы, студент должен изучить ее описание, методику выполнения и подготовить необходимые таблицы для записи фиксируемых в ходе работы данных.

В начале каждого лабораторного занятия студенты должны защитить отчет по предыдущей работе и получить допуск к выполнению следующей работы.

После окончания каждой работы студенты предъявляют преподавателю на подпись результаты опытов и наводят порядок на рабочем месте.

По каждой лабораторной работе оформляется отчет, который должен начинаться с названия работы и содержать следующие разделы: цель работы, краткое теоретическое введение, методика проведения работы, схемы и описание лабораторных установок, результаты измерений, расчетов и выводы. Индивидуальные требования по оформлению отчетов изложены в описании представленных в практикуме лабораторных работ.

Отчеты по выполнению лабораторных работ предъявляются преподавателю при их защите, и/или загружаются в курс на платформе LMS Canvas до проведения

процедуры защиты. При использовании кусов на открытых образовательных платформах, например openedu.ru, допускается перезачет лабораторных работ практикума дистанционного курса платформы.

Перед выполнением лабораторных работ обязателен вводный инструктаж, проводимый преподавателем в часы, отведенные для выполнения работы, о чем составляется соответствующая запись в журнале инструктажа за подписью обучающихся и преподавателя.

Каждый обучающийся должен следить за условиями и приемами выполнения порученной ему работы, ставить в известность преподавателя о замеченной опасности в работе, своевременно принимать меры по её устранению.

Обучающимся запрещается трогать оборудование без разрешения преподавателя и без соответствующих инструкций по его работе.

До работы на оборудовании обучающийся должен быть предварительно ознакомлен с его основными деталями, принципом действия, порядком работы.

До работы с электроприборами необходимо убедиться в исправности прибора, целостности изоляции, исправности розеток включения.

Обучающиеся должны бережно относиться к лабораторному оборудованию, во всем следовать указаниям преподавателя.

2 Лабораторная работа № 1. Изучение процесса набухания полимеров

Цель работы

Найти степень и скорость набухания полимеров в воде и водных растворах щелочей и кислот или в органических жидкостях, изучить зависимость этих свойств от концентрации растворов или природы жидкостей, оценить совместимость компонентов.

Объектом изучения являются материалы на основе целлюлозы (бумага различного назначения, картон или что-то другое на основе целлюлозы) или синтетические полимеры. Набухание осуществляют в жидких средах: в воде, растворах щелочей или кислот разной концентрации и природы, в органических растворителях

2.1 Теоретическое введение

Растворение полимеров с линейными гибкими цепями начинается с набухания – поглощения полимером низкомолекулярной жидкости. При этом идет главным образом диффузия небольших и подвижных молекул растворителя в полимер. Это связано с тем, что в обычных аморфных полимерах макромолекулы упакованы неплотно, и в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются очень малые пространства, куда и проникают молекулы растворителя.

Набухание далеко не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается. Поэтому системы полимер – растворитель подразделяются на хорошо совместимые (полное растворение), несовместимые (практически нет даже набухания) и ограниченно совместимые (ограниченное набухание).

Процесс набухания характеризуется степенью набухания, скоростью набухания (точнее, константой скорости набухания), контракцией (сжатием) полимера и давлением набухания.

Степень набухания α рассчитывается по уравнению

$$\alpha = (m_t - m_0)/m_0 = (v_t - v_0)/v_0, \quad (1)$$

где $m_t(v_t)$ – масса (объем) набухающего полимера за время t ; $m_0(v_0)$ – то же исходного полимера.

Константа скорости набухания K_n находится графически по уравнению:

$$dm_t/dt = K_n (m_\infty - m_t), \quad (2)$$

где m_∞ – предельная масса полностью набухшего полимера. Решают это дифференциальное уравнение, после чего строится график в координатах $\ln(m_\infty - m_t) - t$. Константа скорости набухания K_n находится из графика по тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

Контракция (сжатие) полимера G вычисляется по соотношению

$$G = v_{\infty} - (v_0 - vt), (3)$$

где vt – объем жидкости, поглощенной полимером. Для расчета контрактации необходимо знать плотности полимера и жидкости, которые берут из справочников.

Давление набухания развивается в полимере за счет увеличения его объема при поглощении жидкости, если в условиях эксперимента объем системы поддерживать постоянным, не давать полимеру расширяться.

Давление набухания π_n можно рассчитать через химический потенциал растворителя $\Delta\mu_r$ -ля в набухающем полимере и парциальный мольный объем растворителя v_r -ля в этой системе:

$$\pi_n = - \Delta\mu_r\text{-ля} / v_r\text{-ля}. (4)$$

2.2 Методика выполнения работы

Изучение набухания материалов на основе целлюлозы

Весь ход эксперимента фиксируют в рабочем журнале – операции и манипуляции с прибором, навески, время, заслуживающие внимания особенности опыта, наблюдаемые эффекты, расчеты и графики и т.п.

Прибор для набухания материалов на основе целлюлозы состоит из: стеклянного цилиндра или стакана с жидкостью, снабженного крышкой, через которую проходит стержень с дырчатыми пластинами. Все металлические детали прибора выполнены из нержавеющей стали.

Из листов целлюлозного материала вырезают 5 – 7 кружков с ровными краями диаметром 30 ± 1 мм и отверстием в центре (по размерам пластин и стержня).

Стержень с пластинами взвешивают с точностью $\pm 0,01$ г, нанизывают на стержень кружки исследуемого материала и снова взвешивают. По разности весов находят массу кружков целлюлозного материала.

В стеклянный цилиндр наливают 40 мл воды или раствора щелочи (кислоты) заданной преподавателем концентрации и опускают в жидкость стержень с полимером на 15 с. **Секундомер включают** в момент начала этой операции и **не выключают** до завершения полного набухания полимера (до конца всего эксперимента). За эти 15 с целлюлозный материал успевает полностью смочиться жидкостью, заполнятся все его капилляры и пустоты смачивающей жидкостью, и захваченная им жидкость будет хорошо удерживаться в нем за счет так называемого «фитильного эффекта». Набухание же начинается с момента соприкосновения полимера с жидкостью, вот почему время набухания отсчитывается с этого момента.

По истечении 15 с стержень с полимером вынимают из жидкости и тщательно **стряхивают (!)** избыток жидкости с металлических частей. Затем осторожно фильтровальной бумагой снимают капельки жидкости, оставшиеся на стержне и в отверстиях нижней и верхней пластин, стараясь не коснуться при

этом образца полимера, чтобы не захватить с него часть удерживаемой им жидкости. Когда эта операция удаления избыточной жидкости считается законченной, стержень с полимером и удерживаемой полимером жидкостью взвешивают, отмечают момент времени взвешивания по **работающему** секундомеру и записывают в рабочий журнал первый результат измерения: время набухания и вес стержня с его «начинкой».

Затем стержень с набухающим полимером с весов переносят в стакан с жидкостью для очередного контакта полимера с исследуемым раствором в течение 15 с. Эти 15 с отмечают по работающему секундомеру, не выключая его. После этого стержень с набухающим полимером вынимают из жидкости и **в точности повторяют** предыдущие операции по стряхиванию избытка захваченного раствора, удалению капелек жидкости с металлических частей прибора, взвешиванию и записи результатов. При этом следят, чтобы на чашке весов не было жидкости, случайно оставшейся от предыдущего взвешивания. При тщательном проведении эксперимента результат второго взвешивания немного больше первого – ведь идет набухание, проникновение жидкости в полимер, и вес полимера с жидкостью, естественно, увеличивается.

Описанные выше операции повторяют до тех пор, пока набухание не завершится – вес стержня с полимером и захваченной жидкостью перестанет изменяться. Набухание завершается в течение нескольких минут, так что общая продолжительность опыта с одним раствором составляет 3 – 15 мин, редко – больше.

После окончания работы с данным раствором переходят к опытам с раствором другой концентрации.

Результаты всех экспериментов фиксируют в рабочем журнале в форме таблицы (см. таблица 1), приведенной ниже в качестве примера.

**Протокол ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ
ПО НАБУХАНИЮ ПОЛИМЕРОВ (примерный)**

Масса стержня 94,48 г

Масса стержня с картоном 95,23 г

Масса картона (m₀): 95,23 – 94,48 = 0,75 г

Таблица 1- Результаты опытов по набуханию картона в растворе КОН

вода		Концентрация КОН в растворе, %							
		0,1		0,5		1		2,5	
		τ, с	mτ, г	τ, с	mτ, г	τ, с	mτ, г	τ, с	mτ, г
		0							
		75							
		180							
		600							
		900							

После завершения работы со всеми растворами результаты показывают преподавателю для просмотра и подписи. Посуду и прибор для набухания промывают водопроводной водой, все споласкивают дистиллированной водой и сдают преподавателю. Рабочее место приводят в порядок.

2.3 Контрольные задания и вопросы

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса, **конкретно** – тему «Взаимодействие полимеров с жидкостями». Эта глава находится в разд. 2 «Фазовые и физические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах» [1].

Тест для самоконтроля

1. Укажите размер частиц микрогетерогенных систем:

а) $>10^{-3}$ см; б) $10^{-3} \div 10^{-5}$ см; в) $<10^{-7}$

2. Верно ли выражение?

Микрогетерогенные системы термодинамически не устойчивы и имеют тенденцию к самопроизвольному уменьшению дисперсности путем укрупнения частиц дисперсной фазы.

3. Укажите, чем объясняется агрегатная устойчивость суспензий?

- а) отсутствие заряда на частицах;
- б) наличие заряда на частицах;
- в) отсутствие сольватной оболочки на частицах;
- г) наличие сольватной оболочки на частицах.

4. Приведите примеры суспензий, представляющих продукты питания.

5. Укажите агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды в эмульсиях.

6. Приведите в соответствие.

- 1) эмульсия масла в воде; а) молоко;
- 2) эмульсия воды в масле; б) сливки;
- в) сливочное масло;
- г) маргарин.

6. Укажите факторы, обеспечивающие агрегативную устойчивость эмульсий.

7. Приведите примеры эмульсий, представляющих продукты питания.

8. Укажите, является ли процесс сбивания масла, сепарирования молока, фильтрования разрушением эмульсий?

10. Верно ли утверждение, что эмульсию можно разрушить нагреванием, механическим воздействием и добавлением электролитов.

11. Приведите в соответствие.

- 1) дисперсная фаза в пенах; а) газ;

- 2) дисперсионная среда в пенах; б) жидкость;
в) твердое состояние.
12. Укажите условия получения устойчивой пены.
- а) наличие пенообразователя;
б) наличие стабилизатора (ПАВ);
в) отсутствие ПАВ;
г) присутствие ПАВ;
д) повышение температуры;
е) понижение температуры.
13. Укажите продукты питания, представляющие собой пену.
14. Укажите соответствие.
- 1) пенообразователи; а) белок;
2) стабилизаторы; б) крахмал;
в) агар.
15. Вставьте слова по смыслу в определение высокомолекулярных соединений.
ВМС – это вещества с ... молекулярной массой, молекулы ВМС построены из, ... многократно ... групп атомов, которые называются ... звеньями.
16. Укажите пространственное строение молекул.
- 1) целлюлоза (клетчатки); а) спиралевидное;
2) резина; б) разветвлённое;
3) крахмал; в) линейное;
4) белок. г) сетчатое.
17. Приведите в соответствие.
- 1) природные ВМС; а) белок;
2) синтетические ВМС; б) полиэтилен;
в) крахмал;
г) клетчатка;
д) полихлорвинил;
е) натуральный каучук.
18. Укажите, к какому классу веществ относятся?
- а) крахмал; б) белок; в) клетчатка.
19. Укажите, какое состояние молекулы белка называется изоэлектрическим состоянием?
- а) число ионизированных кислотных и основных групп равно;
б) число ионизированных кислотных и основных групп не равно.
20. Укажите, как изменяется вязкость и степень набухания полимеров при изменении рН среды?
21. Укажите, какие полимеры используются для упаковки пищевых продуктов?
- а) полиэтилен; г) поливинилхлорид;
б) полистирол; д) полипропилен.

в) тефлон;

дополните предложение.

22. Набухание – это самопроизвольный процесс.. (1) ... растворителя ... (2) ... веществом, сопровождающийся ... (3) ... массы и объема полимера.

23. «Студень – многокомпонентная ... (1) ... система, содержащая ... (2).. вещество и ... (3)(4)

24. Укажите два пути получения студней.

25. Укажите, чем объясняется основное свойство студней – отсутствие текучести?

а) линейной структурой макромолекулы полимера;

б) сетчатой или разветвленной структурой макромолекулы полимера.

26. Укажите основное условие образования студня из раствора.

а) неограниченная растворимость в растворе;

б) ограниченная растворимость в растворе.

Ответьте на вопрос.

27. студнеобразованию способствует повышение или понижение температуры?

28. Укажите, при какой концентрации происходит застудневание?

29. При каких значениях рН протекает застудневание?

а) выше изоэлектрической точки;

б) ниже изоэлектрической точки;

в) около изоэлектрической точки.

3 Лабораторная работа № 2. Получение поливинилового спирта щелочным методом

Цель работы

Получение поливинилового спирта омылением поливинилацетата щелочным методом; качественный и количественный анализ поливинилового спирта.

3.1. Теоретическое введение

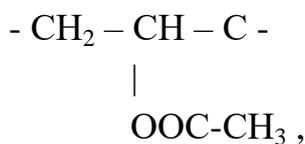
Сложные поливиниловые эфиры, такие как поливинилацетат, поливинилформиат и др., являются важнейшими исходными продуктами для получения поливинилового спирта и его производных путем реакций полимераналоговых превращений.

Поливиниловый спирт представляет собой белый порошок, растворимый в воде и нерастворимый в спирте и других органических растворителях.

В промышленности поливиниловый спирт получают омылением поливинилацетата минеральной кислотой (кислотный метод) или щелочью (щелочной метод), а также в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств ще-

лочи — щелочным алкоголизом в эмалированных реакторах с мешалкой и обратным холодильником при температуре от 20 до 60° С в зависимости от метода.

Практически омыление поливинилацетата не идет до конца, поэтому в поливиниловом спирте всегда содержится некоторое количество звеньев



содержание которых влияет на качество готового продукта (на его растворимость в воде, в органических растворителях и т. п.), а если поливиниловый спирт идет для приготовления поливинилацеталей, то и на качество последних.

О качестве поливинилового спирта, применяемого для технических целей, судят по количеству содержащихся в нем ацетатных групп, растворимости в воде и содержанию летучих веществ.

Почти полностью омыленный поливинилацетат — поливиниловый спирт с содержанием ацетатных групп не более 0,7 используют для изготовления синтетического волокна, которое обладает высокой устойчивостью к истиранию, химической стойкостью, низкой теплопроводностью, гигроскопичностью.

Поливиниловый спирт идет не только для производства волокна и получения ацеталей. Он применяется в качестве слабого эмульгатора или стабилизатора при суспензионной полимеризации различных мономеров, для шлихтования пряжи, для повышения прочности бумаги, для изготовления пленок; для замены желатина в офсетной печати, в клеевых композициях.

Поливиниловый спирт — один из важнейших промышленных полимеров с разнообразным применением.

3.2. Методика выполнения работы

Реактивы: поливинилацетат, гидроокись калия или натрия, этиловый спирт, дистиллированная вода, 0,5 н раствор щелочи, 0,5 н раствор соляной кислоты, фенолфталеин, о-нитробензальдегид, раствор иода в KI.

Оборудование: трехгорлая колба, снабженная механической мешалкой и капельной воронкой, колба Бюхнера, стаканы, пипетки, горелка, пробирка из тугоплавкого стекла, фильтровальная бумага, стеклянный бюкс с крышкой, обратный холодильник.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой загружают 22,5 г КОН или соответствующее количество NaOH, растворенного предварительно в 190 г спирта.

Приготовленный поливинилацетат в количестве 30 г растворяют в 90 г спирта и раствор вливают в капельную воронку.

Реакцию омыления проводят при комнатной температуре в течение 1,5-2 ч. Для этого из капельной воронки по каплям добавляют спиртовой раствор поливинилацетата к спиртовому раствору щелочи при постоянном перемешивании реакционной смеси.

Осевший на дно колбы поливиниловый спирт извлекают, промывают спиртом до нейтральной реакции промывного спирта, сушат при 40- 50° С, анализируют на содержание ацетильных групп и используют для получения поливинилацеталей.

Качественный анализ поливинилового спирта

1. *При нагревании* в пламени горелки пламя окрашивается в синеватый цвет.
2. *Цветная реакция с раствором иода в KI.* К водному раствору поливинилового спирта прибавляют 5 мл раствора иода в KI и подкисляют соляной кислотой, появляется синее окрашивание, постепенно темнеющее при стоянии. При нагревании окраска исчезает. В отсутствие соляной кислоты окраска зеленая.
3. *Реакция с о-нитробензальдегидом в щелочной среде.*
0,2 мг используемого образца помещают в пробирку из тугоплавкого стекла и нагревают на пламени до 400° С. При пиролизе выделяются пары, окрашивающие в синий цвет фильтровальную бумагу, смоченную насыщенным раствором о-нитробензальдегида в 2 н. растворе едкого натра.

Количественный анализ поливинилового спирта

1. *Определение растворимости в воде.*
Около 0,5 г поливинилового спирта помещают в колбу, заливают восьмикратным количеством дистиллированной воды и нагревают при температуре не выше 50° С с помешиванием.
Раствор не должен содержать взвеси нерастворимого остатка и набухших частиц.
2. *Определение летучих веществ.*
В бюкс диаметром 40 мм отвешивают на аналитических весах около 5 г (с точностью до 0,001 г) испытуемого полимера и выдерживают в термошкафу 30 мин при температуре 40-45°С. Затем открытый бюкс охлаждают в эксикаторе, закрывают крышкой и вновь взвешивают. Для расчета берут среднее из двух определений. Содержание летучих веществ x (в %) рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 100 / (a - c) ,$$

где a – масса бюкса с навеской до сушки, г; b - масса бюкса с навеской после сушки, г; c – масса пустого бюкса, г.

3. *Определение содержания ацетатных групп.*

В коническую колбу емкостью 200-250 мл берут точную навеску вещества 2-2,5 г, растворяют ее в небольшом количестве дистиллированной воды и определяют ки-

слотное число, титруя 0,5 н. едким натром в присутствии фенолфталеина (нейтрализация пробы).

Затем к нейтрализованной пробе прибавляют 15-20 мл 0,5 н. NaOH кипятят раствор с обратным холодильником около 2 ч. По охлаждении избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. HCl, добавив несколько капель фенолфталеина.

Одновременно проводят контрольный опыт без навески. Процентное содержание ацетатных групп (x) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot K \cdot 0.0295 \cdot 100/g,$$

где a — количество 0,5 н. HCl, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; b — количество 0,5 н. HCl, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; K — поправка на нормальность 0,5 н. HCl; g — навеска вещества, г; 0,0295 — коэффициент пересчета на группу CH_3COO , соответствующий 1 мл 0,5 н. NaOH.

3.3 Контрольные задания и вопросы

1. Написать схему реакции омыления поливинилацетата.
2. Провести качественный и количественный анализ полученного поливинилового спирта.
3. Определить содержание ацетатных групп.

4 Лабораторная работа № 3. Получение и свойства фенолформальдегидных смол

Цель работы

Изучить закономерности процессов поликонденсации, рассмотреть влияние условий синтеза на структуру молекул образующихся фенолформальдегидных смол, получить фенолформальдегидную смолу резольного типа.

4.1. Теоретическое введение

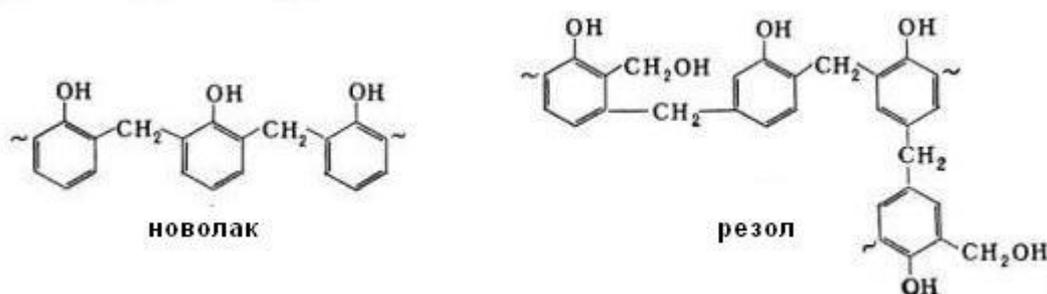
Фенолформальдегидные смолы производят путем поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой или щелочной среде. В отличие от полимеризации, продуктом которой является только полимер, поликонденсация сопровождается выделением побочного низкомолекулярного продукта.

На основе фенолформальдегидных смол изготавливают пластические массы, называемые фенопластами. Фенопласты относятся к термореактивным полимерам. Т.е. их отверждение происходит в процессе нагревания. Отвержденная смола теряет способность к плавлению и растворению. Для изготовления фенопластов в качестве связующего применяют феноло-формальдегидные смолы, а также смо-

лы, получаемые при частичной замене фенола другими веществами (анилин и др.) и частичной или полной замене формальдегида другими альдегидами (фурфурол и др).

В зависимости от соотношения между фенолом и формальдегидом примененного катализатора (кислый, щелочной) и условий реакций смолообразования получают смолы двух типов - новолачные и резольные.

Если реакция идёт при избытке фенола в кислой среде при обычном нагревании, то образуется термопластичная новолачная смола (новолак):



Новолачные смолы сохраняют способность плавиться и растворяться после многократного нагревания до температуры, принятой при прессовании изделий из фенопластов. Быстрое отверждение новолачных смол происходит только в присутствии специальных отверждающих средств главным образом уротропина (гесаметилентетрамин). Используются для производства лаков, клея и др.

Если реакция идёт при избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора при более сильном нагревании, то образуется термореактивная резольная смола (резолы). Резольные смолы при повышенной температуре, а при длительном хранении даже при обычной температуре, переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Для отверждения резольных смол не требуется добавления отверждающих средств.

При изготовлении феноло-формальдегидных смол применяют синтетический фенол, а также фенолы, получаемые из каменноугольной смолы (фенольная и феноло-крезольная фракции, трикрезол, ксиленолы). Помимо перечисленных фенолов применяют их смеси, а также смеси фенола с анилином (феноло-анилиноформальдегидная смола). Формальдегид иногда частично или полностью заменяют фурфуролом.

Для получения новолачных смол конденсацию, как правило, проводят в присутствии кислотных катализаторов при избытке фенола. Технологический процесс получения твердой новолачной смолы, состоит из стадий конденсации и сушки проводимых, как правило, в одном аппарате. В смесь фенола с формальдегидом вводят такое количество кислого катализатора, чтобы величина pH реакционной смеси составляла 1,6-2,3.

Смесь при постоянном перемешивании нагревают до кипения в течении 40-60 минут при атмосферном давлении (реже в вакууме) с включенным обратным холодильником. Через 20 минут после начала кипения в аппарат вводят дополни-

тельную порцию катализатора (0,056 вес. частей кислоты на 100 вес. частей фенола). Кипячение смеси при 95-98°C продолжают еще 1-1,5 часа.

По достижению плотности смеси близкого к 1,2 г/см³, конденсацию смолы считают в основном законченной, включают прямой холодильник и начинают сушку, при остаточном давлении не выше 300 мм.рт.ст., обогревая аппарат паром 5-8 ат. Сушку продолжают до достижения температуры каплепадения смолы 95-105°C. После этого смолу сливают из аппарата и охлаждают.

В новолачные смолы часто добавляют смазывающие вещества (олеиновая кислота) и красители. Феноло-формальдегидная новолачная смола в твердом состоянии имеет цвет от светло- до темно коричневого, плотностью около 1,2 г/см³. Такая смола способна многократно плавится и вновь затвердевать, хорошо растворяется в спирте и многих растворителях. Переход смолы из нерасплавленного состояния при 150-200°C в неплавкое и нерастворимое состояние в отсутствии отвердителя происходит очень медленно. Температура плавления, вязкость и скорость отверждения новолачных смол изменяется с течением времени очень медленно. Поэтому такие смолы можно хранить в течении нескольких месяцев при любой температуре.

Резольные смолы. В отличие от новолачных смол разные марки резольных смол обладают несходными свойствами и имеют различное назначение. Часто одну марку резольной смолы не удастся полноценно заменить другой. Для получения резольных смол применяется такое же сырье, как и для новолачных (фенолы, смеси фенола с анилином, формальдегид). Катализатором служат щелочи и основания, едкий натр, гидроокись бария, аммиак, окись магния. В производстве резольные смолы применяются в твердом и жидком состоянии.

Резольная смола в жидком состоянии представляет собой смесь смолы с водой. Такие смеси, содержащие до 35 % воды, называются эмульсионными смолами. Частично обезвоженные эмульсионные смолы (с влажностью не больше 20 %) называют жидкими смолами. Твердые резольные смолы по внешнему виду мало отличаются от твердых новолачных смол.

Технологический процесс получения твердых резольных смол во многом аналогичен получению новолачных смол. Конденсацию и сушку проводят в одном аппарате. Конденсация, как правило, происходит при температуре кипения реакционной смеси, в течении определенного времени, установленного для каждой марки смолы, сушку проводят при остаточном давлении не выше 200 мм.рт.ст. Процесс сушки контролируют, определяя скорость отверждения смолы на плитке. Готовую смолу сливают из аппарата возможно быстрее и охлаждают в тонком слое во избежание ее отверждения.

Хранение резольных смол допускается лишь в течении короткого времени (2-3 дня после изготовления), так как при хранении сравнительно быстро возрастает вязкость эмульсионных и жидких смол, а также температура каплепадения и ско-

рость отверждения твердых смол. Резольные смолы измельчают на таком же оборудовании, что и новолачные смолы. Так как измельченная резольная смола даже при хорошей хрупкости быстро слеживается, хранить ее в таком состоянии не следует. Резольные фенолоформальдегидные смолы применяют для склеивания дерева с деревом или с металлом. Сцепление получается очень прочным, и этот способ склеивания в настоящее время находит все более широкое применение, особенно в авиационной промышленности.

В промышленности склеивание смолами на основе фенола применяется при изготовлении клееной фанеры и древесноволокнистых пластиков. Кроме того, такие смолы успешно используются для изготовления щеток и кистей, а в электротехнике ими отлично склеивают стекло с металлом в лампах накаливания, люминесцентных лампах и радиолампах.

4.2. Методика выполнения работы

Приборы: Прибор для поликонденсации (круглая колба 100 мл, насадка для регулирования потока конденсации холодильником с обратного на прямой, холодильник, штатив.

Реактивы: Фенол, формалин 40%, аммиак водный 25%, серная кислота.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл поместить 18,8 г (0,2 моль) фенола, влить 18,4 мл (0,22 моль) 36%-ного формалина и после тщательного перемешивания массы добавить пипеткой 2 мл (0,13 моль) 25%-ного аммиака. После этого нагревать колбу на асбестовой сетке электроплиткой до кипения, которое поддерживать 40 мин., т.е. на протяжении всего периода поликонденсации (за начало конденсации принимают момент начала кипения).

В процессе конденсации жидкость мутнеет и разделяется на два слоя. Сразу же по окончании конденсации отогнать воду под вакуумом (до 100 мм рт. ст.) на водяной бане или при небольшом нагревании электроплиткой. При этом температура смолы в колбе не должна опускаться ниже 50°C. Отгонку прекратить по достижении смолой температуры 80°C. Продолжительность отгонки составляет около 45 мин.

После выключения нагрева в реакционную смесь ввести 0,12 г (0,002 моль) стеариновой кислоты и 25 мл смеси спирта и толуола в объемном соотношении 9:1. Если смола растворяется слишком медленно, можно ускорить процесс нагреванием колбы на бане с обратным холодильником. Полученный резольный лак использовать для получения слоистого пластика.

4.3 Контрольные вопросы

1. Укажите отличия реакций поликонденсации и полимеризации.
2. Каковы особенности терморезактивных полимеров?
3. Назовите основные технические методы проведения поликонденсации.
4. Укажите побочные и сопутствующие процессы, сопровождающие реакцию поликонденсации.
5. Объясните, чем отличаются резольные и новолачные фенолформальдегидные смолы? Каковы области их применения?
6. Укажите процессы, протекающие при отверждении терморезактивных смол на примере фенолформальдегидных смол.

5 Лабораторная работа № 4. Методы очистки полимеров

Цель работы

Очистить каучук от низкомолекулярных примесей методом переосаждения. Составить материальный баланс процесса.

5.1 Теоретическое введение

Выделение и очистка полимеров

Полимеры могут быть синтезированы в массе, растворе, эмульсии и суспензии. При этом образующийся полимер всегда загрязнен примесями мономера, инициатора, растворителя, эмульгатора и т.д. и поэтому требует выделения и очистки.

Обычно выделение и очистку полимера проводят растворением полимера и добавлением соответствующего осадителя к полимерному раствору. При этом лучше полимер разбавить до 2-5% раствора и тонкой струйкой при энергичном перемешивании вливать в большой объем осадителя. Важно так же, чтобы осадитель смешивался с растворителем в любых соотношениях. Растворитель, постепенно разбавляя осадитель, снижает его осадительную способность, поэтому осадитель берут в большом избытке.

В случае необходимости проводят повторные растворения и осаждения, однако при этом надо учитывать возможность потери низкомолекулярных фракций. Полимеры, полученные эмульсионной полимеризацией, выделяют, разрушая эмульсию электролитом (HCl, NaCl). Осадок промывают и переосаждают.

Во всех случаях из очищенного полимера нужно удалить осадитель. Обычно используют или сушку в вакууме при нормальной температуре или инфракрасную лампу. Следует помнить, что при 60° уже может начаться деструкция, поэтому лучше ИК-нагрев проводить в инертной атмосфере (N₂, CO₂). Смолы су-

шат на роторном испарителе до полной прозрачности (жидкие полимеры, загрязненные низкомолекулярными примесями, обычно мутные).

Фракционирование полимеров

Обычно образец полимера содержит молекулы с различной молекулярной массой. Такие образцы можно разделить на несколько меньших образцов (фракций) с гораздо более узким молекулярно-массовым распределением. Процесс разделения образца на несколько фракций с постепенно возрастающей (или убывающей) средней молекулярной массой называется фракционированием полимера.

Зная массы отдельных фракций и их средние молекулярные массы, можно построить кривую молекулярно-массового распределения исходного полимера.

Для фракционирования полимеров используют несколько методов. Из них важнейшие – это дробное осаждение, дробное растворение, проявительная и гельпроникающая хроматография.

Дробное осаждение. Разбавленный (1%) раствор полимер $0,01 \pm a$ в плохом растворителе помещают в сосуд большой емкости и термостатируют с точностью $^{\circ}$, т.к. растворение и осаждение – процессы обратимые и чувствительные к изменению температуры. При постоянном перемешивании к раствору по каплям добавляют осадитель до образования значительной мути. Когда раствор сильно помутнеет, добавление осадителя прекращают и раствор осторожно подогревают до растворения мути, а потом дают остыть до исходной температуры. Мутность появляется снова. Такая процедура необходима для достижения равновесия между растворенными низкомолекулярными фракциями и осаждаемой высокомолекулярной. Систему выдерживают при постоянной температуре 8-10 часов. За это время нерастворимая фракция выпадает в виде геля. Осадок геля отделяют, а с раствором повторяют все сначала. Так получают фракции с меньшей и меньшей молекулярной массой. Последнюю фракцию можно получить, просто выпарив растворитель.

По другой методике готовят раствор полимера в горячем растворителе (температура раствора не выше 80°C , чтобы исключить возможность разложения полимера) и охлаждают его с остановками, скажем, через 5° . При 75° выпадает в осадок самая высокомолекулярная фракция, при 70° – следующая и т.д.

Другая разновидность дробного осаждения – метод испарения растворителя. Готовят смесь летучего растворителя с менее летучим осадителем. Растворяют в этой смеси полимер и дают растворителю медленно испаряться. По мере роста концентрации осадителя высаживаются отдельные фракции.

Дробное растворение (экстракция). Метод основан на том, что растворимость полимера понижается с ростом его молекулярной массы. Если хороший растворитель растворит весь полимер, то плохой – только низкомолекулярные фракции.

Маленький кусочек или навеску порошка полимера заливают смесью растворителя с осадителем. Полимер набухает, и низкомолекулярные фракции растворяются. Систему перемешивают для ускорения растворения, отстаивают и фильтруют. Фильтрат упаривают и получают низкомолекулярную фракцию.

К остатку полимера добавляют новую порцию смеси с большим содержанием растворителя и т.д.

Проявительная хроматография основана на том же принципе частичного растворения. Навеску полимера в твердом виде помещают в верхней части хроматографической колонки, заполненной силикагелем или алюмогелем. Колонку элюируют смесью растворитель – осадитель, постепенно увеличивая концентрацию растворителя. Фракции меньшей молекулярной массы растворяются первыми и первыми выходят из колонки.

Эффективность метода значительно возрастает, если колонку слегка подогреть, причем в верхней части температура должна быть выше, чем в нижней.

Гельпроникающая хроматография. Колонку заполняют микросферами с множеством микропор одинакового размера. Размер микросфер порядка 100 микрон, а размер пор может быть от 5 до 100 нанометров. В любом случае эти поры соизмеримы по диаметру с размерами молекул полимера.

Крупные молекулы не могут попасть в слишком мелкие поры и вымываются растворителем. Таким образом, наиболее высокомолекулярная фракция выходит из колонки первой.

Теперь вводят в колонку чистый растворитель. Неподвижная фаза (поры) заполнена полимером, а подвижная – нет. Вновь создается градиент концентраций, и начинается диффузия молекул полимера. Только теперь они диффундируют из пор в подвижную фазу.

Самые мелкие молекулы зашли в поры первыми и достаточно далеко. Более крупные молекулы входили в поры с трудом, медленно и не очень далеко. Поэтому они первыми и будут диффундировать в подвижную фазу.

Если обозначить объем пор $V_{п}$, а объем пустот $V_{о}$, то самые большие молекулы, которые совсем не попали в поры, вымываются из колонки сразу после введения образца, когда элюируется объем растворителя, равный $V_{о}$. Самые маленькие молекулы выйдут последними, когда объем прошедшего элюата будет равен $V_{о} + V_{п}$. В промежуточных порциях элюата содержатся молекулы постепенно убывающих размеров. Поэтому объем элюата сразу дает оценку молекулярных размеров, а, следовательно, и молекулярной массы.

При проведении анализа колонку предварительно калибруют по стандартным наборам полимеров с известными молекулярными массами и по данным калибровки строят график зависимости молекулярной массы от объема элюата.

Установка для гельпроникающей хроматографии содержит две колонки: в одну вводят раствор полимера, по другой течет чистый растворитель. Выход ко-

лонок подсоединен к дифференциальному рефрактометру, который сравнивает показатели преломления полимерного раствора и чистого растворителя и сразу определяет концентрацию полимера в элюате.

Зная объем каждой порции элюата и концентрацию содержащегося в нем полимера, можно рассчитать массу каждой фракции полимера, а по калибровочному графику определить ее среднюю молекулярную массу. По этим данным строят кривую молекулярно-массового распределения полимера.

5.2 Методика проведения работы

Реактивы: 5 % раствор каучука в гексане или толуоле (по заданию преподавателя); осадитель (ацетон или этиловый спирт)

Приборы и оборудование: весы аналитические, бюретка объемом 30см, капельная воронка, круглодонная двухгорлая колба емкостью 250см, стеклянная мешалка, воронка Бюхнера, бюкс.

Порядок выполнения работы:

1. Собрать установку для переосаждения каучука.
2. Провести высаживание полимера.
3. Высушить полимер.
4. Составить материальный баланс процесса.

В мерник заливают 50 см раствора каучука в н-гексане или толуоле, колбу заполняют осадителем объемом 150 см . Начинают при быстром перемешивании подачу раствора каучука из мерника в колбу. Отмечают время начала подачи раствора и регулируют краном ее скорость по количеству капель, выходящих из фильеры (20-60 капель в минуту). После пропускания в колбу всего раствора отмечают время окончания подачи раствора, после чего его перемешивают еще в течение 10-15 минут.

Далее полученную суспензию из колбы переносят в бюкс, взвешивают и сушат в термостате при 70-80°C до постоянной массы каучука.

Полученные данные вносят в таблицу.

Таблица 2 - Высаживание каучука из раствора н-гексана ацетоном

Концентрация каучука в растворе: С (г/л, %)	Скорость подачи кап/мин г/мин	Время подачи, ч		Кол-во пропущенного р-ра, г	Масса каучука, г	
		начало	окончание		влажного	сухого

5.3 Контрольные вопросы

1. В чем заключается метод дробного осаждения полимера?
2. Какие требования предъявляются к осадителю и растворителю?
3. Какие способы проведения дробного осаждения Вы знаете?
4. Для каких целей используется метод дробного осаждения?
5. Для чего нужно проводить выделения полистирола из реакционной массы?
6. Какими показателями характеризуют высокомолекулярные соединения?

Библиографический список

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: КолосС, 2007.
3. Куренков В.Ф. Химия и физика высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – Казань: Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие», 2009.
4. Папков С.П. Теоретические основы производства химических волокон. – М.: Химия, 1990
5. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007.1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. - М.: Издательский центр «Академия», 2003.
6. Технология пластических масс/ под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1985.
7. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000.
8. Франческо Л.М. Вторичная переработка пластмасс. – СПб.: Профессия, 2007.

НЕФЕДОВА ЕВГЕНИЯ ВИКТОРОВНА

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

для студентов направления подготовки
18.03.01 Химическая технология,
очной и заочной форм обучения

Подписано в печать 16.12.2020 г.		
Формат 60x90 $\frac{1}{16}$ Рег. № 220	Печать цифровая Тираж 10 экз.	Уч.-изд.л. 1,5

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Новотроицкий филиал
462359, Оренбургская обл., г. Новотроицк, ул. Фрунзе, 8.
E-mail: nf@misis.ru
Контактный тел. 8 (3537) 679729.