

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ивановская государственная текстильная академия»
(ИГТА)

ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ
Методические указания
к проведению лабораторного практикума
для студентов всех специальностей

Иваново 2009

Методические указания знакомят студентов с приемами выполнения лабораторных работ и взаимосвязью между теоретическим курсом физики и химии полимеров и лабораторным практикумом по этой дисциплине.

Методические указания содержат правила работы в лаборатории, информацию о технике выполнения некоторых лабораторных операций, описание опытов по темам курса, краткие линейные программы подготовки этих тем к занятию, контрольные вопросы к проводимым опытам и каждой теме, а также правила техники безопасности, которые необходимо соблюдать при выполнении опытов.

Составители: канд. техн. наук, доц. О.Г. Циркина,
канд. техн. наук, доц. В.Р. Ополовников

Научный редактор канд. хим. наук, проф. Л.А. Гарцева
Редактор И.Н. Худякова
Корректор К.А. Торопова
Компьютерная верстка С.Б. Евстигнеевой

Подписано в печать 21.05.2009. Формат 1/16 60x84. Бумага писчая.
Плоская печать. Усл.печ.л. 2,55. Уч.-изд.л. 2,44. Тираж 200 экз.
Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Ивановской государственной текстильной академии
Копировально-множительное бюро
153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 21

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторные занятия проводятся по четырем разделам курса: синтез полимеров; растворы полимеров; химические превращения полимеров; текстильные волокна.

В начале каждого лабораторного занятия проверяется готовность студентов к занятию с помощью тест-карт. Кроме того, контроль знаний студентов осуществляется в устной форме.

Выполнение лабораторной работы сопровождается оформлением отчета в лабораторном журнале, сдаваемом преподавателю на проверку в заключительной части занятия.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Работа с химическими веществами, установками и приборами требует определенных технических знаний, навыков и обязательного соблюдения правил техники безопасности. Поэтому перед каждым занятием необходимо изучить относящийся к этой работе теоретический материал и отчитаться по нему преподавателю.

До начала работы в лаборатории необходимо изучить инструкцию по технике безопасности и расписаться в контрольном листе. Получив у преподавателя задание и рекомендации по его выполнению, следует внимательно прочесть описание предложенной работы, подготовить журнал и записать в нем задание. В соответствии с постановкой задачи подготовить рабочее место для проведения работы. Продумать порядок выполнения задания, рационально распределить время на отдельные операции и выполнять их точно, аккуратно, быстро, но без спешки, которая неизбежно приводит к срыву поставленного опыта.

Соблюдать все меры предосторожности, перечисленные в описании каждого опыта.

В процессе работы фиксировать свои наблюдения, а по окончании ее оформить записи в лабораторном журнале, указав:

- 1) дату выполнения и тему работы;
- 2) основные теоретические представления темы;
- 3) использованные приборы и реактивы, зарисовку установки либо схему важнейших ее частей;

4) уравнение протекающей реакции и краткое описание особенностей отдельных ее этапов;

5) результаты физико-химических исследований, а также все количественные результаты и необходимые расчеты;

6) выводы, вытекающие из поставленного опыта;

7) ответы на контрольные вопросы, приведенные в описании выполняемых опытов.

По окончании работы в лаборатории следует тщательно вымыть руки.

ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОПЕРАЦИЙ

Взвешивание

Для взвешивания в лаборатории наиболее часто применяют технические весы (рис. 1).

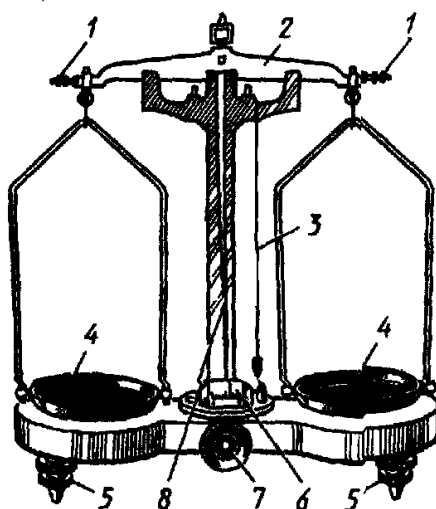


Рис. 1. Технические весы: 1 – балансировочные гайки; 2 – коромысла; 3 – отвес; 4 – чашки; 5 – установочные винты; 6 – шкала; 7 – ручка арретира; 8 – стрелка

Весы установить стационарно в определенном месте лаборатории таким образом, чтобы острие отвеса точно совпадало с вершиной конуса, находящегося у подножки колонки, что достигается с помощью установочных ножек-винтов. Чаши весов должны быть чистыми. Если при опускании коромысла весов поворотом ручки арретира слева направо стрелка в процессе колебания отклоняется от нуля на одно и то же число делений вправо и влево, весами можно пользоваться. Если же стрелка отклоняется в одну сторону более

чем, в другую, нужно при помощи балансировочных гаек добиться равномерного колебания стрелки, или, как говорят, установить весы на нуль. После установления равновесия ручка арретира поворачивается в первоначальное положение.

Взвешиваемый груз принято ставить на левую чашку весов, а разновесы на правую. Для взвешивания используют разновес в виде набора гирь и пластинок стандартных форм, масс и размеров. Брать гирьки непосредственно рукой нельзя, следует пользоваться пинцетом.

Сначала взвесить чистую и сухую посуду (чашку, стаканчик, бумажный совок или часовое стекло), а затем с насыпанным в нее твердым или налитым жидким веществом. По разности результатов взвешивания определить массу вещества.

Помните, что при включенных в работу весах воспрещается добавлять или отбавлять взвешиваемое вещество или разновесы. Каждый раз при изменении груза или разновесов необходимо весы отключать поворотом ручки арретира справа налево. Для загрузки твердых веществ используют фарфоровые, металлические или пластмассовые совочки или шпатели.

В начале взвешивания на правую чашку весов поставить гирьку предположительно большей массы, чем масса взвешиваемого груза. Слегка приоткрывая арретир, убедиться в том, что масса гирьки велика. Затем, закрыв арретир, заменить гирьку на ближайшую меньшую следующую за ней и вновь слегка приоткрыть арретир. Если масса гирьки снова велика, заменяют ее еще меньшей, если мала – добавляют небольшую разновеску. Когда масса разновесок будет близка к массе груза, арретир открыть полностью и наблюдать за колебаниями стрелки.

По окончании взвешивания при *отключенных весах* с чашки снимают в первую очередь груз, а затем, не снимая с чашки, записывают разновесы в порядке уменьшения их весовых значений, получая результат с точностью до 0,01 г. Теперь гирьки следует уложить в коробку по местам и закрыть ее.

Отмеривание жидкости

В случае если жидкость надо отмерить приближенно, с точностью не более чем до 0,1 мл, пользуются стеклянными *цилиндрами*.

Отсчет делений, выгравированных на стенке цилиндра, ведут обычно снизу вверх. Если жидкость бесцветна и хорошо смачивает стекло, на поверхности ее хорошо заметен вогнутый мениск. Отмеривание таких жидкостей производят по уровню, соответствующему нижней части мениска. В случае заметно окрашенных жидкостей отмеривание ведут по верхней части мениска.

Для точного отмеривания определенного объема жидкости служат *пипетки* емкостью от 1 до 100 мл, с меткой в верхней части, до которой набирают жидкость.

Для наполнения пипетки нижний конец ее опустить в жидкость, втягивать последнюю при помощи груши так, чтобы она поднялась на 2-3 см выше метки, затем быстро закрыть верхнее отверстие указательным пальцем правой руки, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами (рис. 2). Когда пипетка наполнена, ослабить нажим указательного пальца, в результате чего жидкость медленно вытекает из пипетки. Как только нижний мениск окажется на одном уровне с меткой, палец снова прижать. Введя пипетку в сосуд, предназначенный для жидкости, убрать указательный палец и дать жидкости стечь по стенке сосуда.

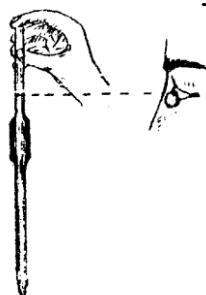


Рис. 2. Положение пипетки при установлении мениска на уровне метки

Выпаривание раствора

Для выпаривания можно воспользоваться фарфоровыми, стеклянными или эмалированными чашками разных диаметров. Раствор в чашку налить так, чтобы он занимал не более $2/3$ ее высоты. Нагревание можно производить на водяной или другой бане, в исключительных случаях – на голом огне, поставив чашку на асбестовую сетку, укрепленную на кольце штатива. Выпаривание неогнеопасных жидкостей иногда осуществляют в сушильном шкафу.

Сушка

В настоящем практикуме описаны работы, в которых высушивание веществ производится путем нагревания до температуры 105-110°C. С этой целью обычно используется сушильный шкаф.

Определение температуры плавления полимеров

Для приблизительной оценки температуры плавления полимеров пригоден металлический блок с углублением для термометра (рис. 3).

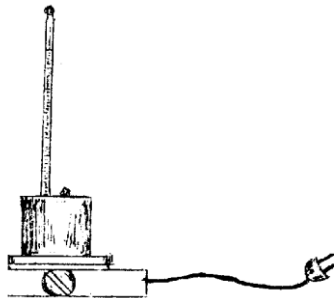


Рис. 3. Прибор для определения температуры плавления полимеров

Образец испытуемого полимера размером не более 0,3 см поместить на предварительно очищенную поверхность блока, установленного на электрической плитке. В процессе нагревания с помощью стеклянной палочки следить за консистенцией полимера и записывать показания термометра, соответствующие: а) началу размягчения полимера и б) моменту появления жидкой фазы, условно принимая его за температуру плавления полимера.

По окончании работы тщательно очистить поверхность блока ножом от остатков образца.

Исследование растворимости полимеров

Кусочки полимера размером не более 0,5 см поместить в пробирки, заполненные на 1/3 растворителями: 1 – водой, 2 – этиловым спиртом, 3 – ацетоном. После 10-15-минутного пребывания образцов в растворителях пробирки встряхивают и отмечают происходящие изменения. Возможны следующие варианты: 1 – полимер не изменяет своих размеров и формы, т.е. не взаимодействует с жидкостью; 2

– образец полимера увеличивается в размерах, т.е. набухает; 3 – полимер растворяется.

1. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Краткая программа изучения раздела «Синтез полимеров»

1. Практическое значение синтеза полимеров.
2. Важнейшие типы реакций синтеза полимеров.
3. Требования, предъявляемые к мономеру.
4. Механизмы реакций полимеризации.
5. Технические способы проведения полимеризации.
6. Механизмы реакций поликонденсации.
7. Технические способы проведения поликонденсации.
8. Свойства и применение полимеризационных и поликонденсационных полимеров.

Цель работы: освоение приемов синтеза полимеров реакциями полимеризации и поликонденсации и исследования свойств готовых ВМС.

Опыт 1. СИНТЕЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Реактивы: метилметакрилат – 5 мл;
перекись бензоила – на кончике шпателя.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, водяная баня.

Меры предосторожности: 1) при вставлении пробки с газоотводной трубкой в отверстие пробирки следует держать пробирку рукой вблизи отверстия; 2) снижение температуры воды в бане следует производить путем осторожного добавления холодной воды; 3) включая плитку, следует проверить, не обмотан ли шнур вокруг ее нагревающейся части.

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместить метилметакрилат и перекись бензоила, просушенную от воды на фильтровальной бумаге. Реакционный сосуд с отводной трубкой нагреть на водяной бане при 85°C (следить

по термометру в бане). При этой температуре в течение 20 минут реакционная масса становится значительно более вязкой. При дальнейшем нагревании начинается вскипание массы (вспенивание). Во избежание этого и для получения монолитного продукта температуру водяной бани быстро снизить до 60°C путем осторожного добавления холодной воды и при этой температуре вести реакцию до завершения.

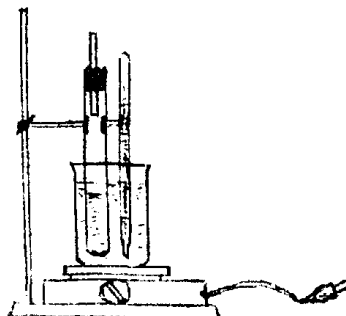


Рис. 4. Установка для синтеза полиметилметакрилата

Полиметилметакрилат образуется в виде твердой монолитной стеклообразной массы, извлечь которую можно, разбив пробирку после остывания. От полученного блока полимера необходимо отделить 4 образца размером не более 0,5 см³ для изучения растворимости ВМС и температур размягчения и плавления.

Для получения полиметилметакрилата, окрашенного в массу, перед полимеризацией в мономер необходимо ввести краситель (на кончике ножа) судановый красный, судановый оранжевый Ж и др. После полного растворения красителя вносят, как указано выше, катализатор и начинают реакцию полимеризации при нагревании.

Полиметилметакрилат применяется в качестве оргстекла, пленкообразователя, для грунтовки и отделки в текстильной и кожевенной промышленности.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полиметилметакрилата.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

Опыт 2. Синтез полиакриловой кислоты, полиакриламида, полиметакрилата блочным способом

Реактивы: акриловая кислота, акриламид или метакрилат (по заданию преподавателя), пероксодисульфат калия или натрия.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, водяная баня.

Меры предосторожности: 1) при закрывании пробирки пробкой с отводной трубкой руку следует держать около отверстия пробирки; 2) с кипящей водяной баней следует обращаться с осторожностью; 3) при извлечении полимера реакционную емкость разбивают. Для предотвращения разбрасывания осколков пробирку предварительно обертывают тряпкой или бумагой.

Порядок выполнения опыта

Отмерить цилиндром и внести в пробирку 5 мл мономера (в случае акриламида взвесить 5 г на технических весах). Взвесить и добавить в пробирку с мономером 0,05 г инициатора (персульфата калия $K_2S_2O_8$ или натрия $Na_2S_2O_8$). Закрывать пробирку пробкой с отводной трубкой и нагреть ее в кипящей водяной бане (при наличии термометра поддерживать $t=60-90^\circ C$ до образования прозрачной стекловидной массы).

Извлечь готовый полимер из пробирки. Исследовать его температуру размягчения и плавления, растворимость в воде, спирте и ацетоне. Описать внешний вид полимера и особенности протекания процесса полимеризации.

Применение. Акрилаты и метакрилаты применяются для изготовления органического стекла, лаков, пленок, гибких шлангов, для отделки тканей.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

ОПЫТ 3. СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

Реактивы: метакриловая кислота – 5 мл,
пероксодисульфат калия (натрия) – 0,05 г.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, водяная баня.

Порядок выполнения работы

Взвесить в стаканчике инициатор (пероксодисульфат калия или натрия). Внести туда же 7,5 – 9,5 мл воды. После растворения инициатора полученный раствор перелить в пробирку с предварительно взвешенным мономером. Закрыть пробирку пробкой с отводной трубкой и нагреть ее в водяной бане до образования стеклообразной массы.

После остывания извлечь полимер из пробирки. Определить его температуру размягчения и плавления, растворимость в воде, спирте и ацетоне. Описать внешний вид полимера и особенности протекания процесса полимеризации.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

ОПЫТ 4. СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛА БЛОЧНЫМ СПОСОБОМ

Реактивы: стирол свежеперегнанный – 5 мл,
перекись бензоила – на кончике шпателя.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, водяная баня.

Меры предосторожности: 1) при вставлении пробки с газоотводной трубкой в отверстие пробирки следует держать пробирку рукой вблизи отверстия; 2) включая плитку, следует проверить, не обмотан ли шнур вокруг ее нагревающейся части; 3) соблюдать осторожность при работе с перекисью бензоила, помня, что в сухом виде она взрывается от трения, удара и при нагревании; 4) в случае чрезмерно энергичного протекания процесса полимеризации следует

временно прекратить нагрев; 5) перед тем как разбить пробирку, следует обязательно обернуть ее кусочком ткани, чтобы предотвратить разбрасывание стекла.

Порядок выполнения работы

В пробирку поместить стирол и перекись бензоила. Пробирку с отводной трубкой нагреть на водяной бане (см. рис. 4) в течение 1 часа, при этом реакционная масса сначала загустевает, а затем превращается в твердую стекловидную массу. Если реакция задерживается, то прибавить еще немного инициатора и вновь нагреть.

При получении полистирола, окрашенного в массу, в мономер перед полимеризацией ввести краситель судановый красный, судановый оранжевый и др. (на кончике шпателя). После растворения красителя в мономере полимеризацию вести так же, как и в случае получения неокрашенного полимера.

Применение. Полистирол применяется как изолятор в электротехнике, для изготовления пенопластов и оргстекла. Полистирольные волокна, уступая полиолефиновым по эластичности, обладают другими ценными свойствами (упругостью и прозрачностью), что позволяет применять их в электротехнике, производстве армированных пластиков, в волоконной оптике, т.е. передаче света и изображения по пучкам волокон (в телевидении, медицинских приборах и др.).

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полистирола.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

ОПЫТ 5. СИНТЕЗ ГЛИФТАЛЕВОЙ СМОЛЫ В РАСПЛАВЕ

Реактивы: глицерин – 1,75 мл (28 капель),
фталевый ангидрид – 2,5 г.

Оборудование: химический стаканчик на 50 мл, термометр на 250-300°C, электрическая плитка, мерный цилиндр, технические весы.

Меры предосторожности: внимательно следить за температурой реакционной смеси во избежание ее перегрева.

Порядок выполнения опыта

На дно стаканчика поместить глицерин, отмеренный с помощью цилиндра, и фталевый ангидрид, взвешенный в бумажном сопочке на технических весах. Смесь тщательно перемешать термометром и при этом осторожно нагреть на сетке, следя за температурой смеси. При температуре около 150°C реакционная смесь постепенно размягчается и превращается в жидкость. При 180°C из реакционной смеси начинает выделяться вода в виде паров и идет частичная возгонка фталевого ангидрида, конденсирующегося в некоторой мере на стенках стаканчика в виде длинных игольчатых кристаллов. Температуру постепенно повысить до 220°C и продолжить ведение реакции при заданных условиях, своевременно выключая и включая плитку.

Проба на окончание процесса поликонденсации проводится нанесением капли массы на жестяную пластинку. Если капля затвердевает в стекловидную массу, то реакция считается оконченной.

Расплавленную массу вылить на жестяную пластинку, где она застывает. Слегка изгибая пластинку, отделить кусочки полимера для определения температуры размягчения и плавления, а также растворимости его в воде, спирте и ацетоне.

Применение. Глифталевые смолы в чистом виде не получили распространения из-за ряда недостатков: хрупкости, ограниченной растворимости, склонности к преобразованию, несовместимости со многими компонентами лаков и т.п. Кроме того, для их отверждения необходима высокая температура и длительная выдержка. Поэтому основное применение в технике нашли модифицированные глифталевые смолы.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза глифталевой смолы.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

Опыт 6. Синтез модифицированной глифталевой смолы

Реактивы: льняное масло – 2 г,
глицерин – 2,5 г,
фталевый ангидрид – 5,5 г,
свинцовый глет – 0,002 г (на кончике ножа).

Оборудование: химический стаканчик на 50 мл, термометр на 250-300°C, асбестовая сетка.

Меры предосторожности: внимательно следить за температурой реакционной смеси во избежание ее перегрева.

Порядок выполнения опыта

В стаканчик поместить льняное масло, глицерин и глет. Смесь при перемешивании нагреть до 250°C и держать при этой температуре 20 минут. Идет переэтерификация – обмен кислотными радикалами.

Реакционную массу охладить до 200°C и постепенно ввести фталевый ангидрид. При этой температуре держать еще 20 минут, после чего провести пробу на конец реакции. Готовую модифицированную смолу вылить на керамику, где она застывает.

В пробирке приготовить пробу лака 50%-ной концентрации в органическом растворителе и нанести его в виде пленки на какую-либо поверхность, определить время высыхания (по отлипу).

Применение. Модифицированные глифталевые смолы в основном применяются в лаках и эмалях холодной и горячей сушки, обладающих хорошей атмосферостойкостью. Некоторые марки лаков используются для пропитки тканей, что позволяет получать конструкционные материалы и электроизоляцию, работающие при 150°C и выше.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

ОПЫТ 7. СИНТЕЗ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ РЕЗОЛЬНОГО ТИПА В РАСПЛАВЕ

Реактивы: фенол кристаллический – 3 г,
формалин 36%-ный – 3 мл,
раствор аммиака 25%-ный – 0,3 мл.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, спиртовка, асбестовая сетка, технические весы, мерный цилиндр.

Меры предосторожности: 1) реакция конденсации фенола с формалином является экзотермической реакцией. При быстром развитии реакции выделяющееся тепло может быстро довести реакционную массу до кипения и выбрасывания из сосуда, чего следует избегать, устраняя внешний нагрев; 2) избегать попадания фенола на кожу; 3) вести работу в вытяжном шкафу.

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместить фенол, формалин и водный раствор аммиака. Перемешать и нагреть на асбестовой сетке до кипения, а затем кипятить. В ходе реакции жидкость мутнеет и разделяется на два слоя.

По окончании реакции вылить содержимое пробирки в фарфоровую чашечку, верхний водный слой удалить с помощью пипетки и нагреть смолу на сетке до полного удаления воды, время от времени стеклянной палочкой нанося пробу смолы на металлическую пластинку. Как только капля затвердеет, содержимое чашечки вылить на ту же пластинку.

После охлаждения смолы изучить ее свойства.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

Опыт 8. Синтез феноло-формальдегидной смолы новолачного типа в расплаве

Реактивы: фенол кристаллический – 3 г,
формалин 30%-ный – 2,7 мл,
соляная кислота, 1н раствор – 1-2 капли.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, мерный цилиндр, технические весы, фарфоровая чашечка.

Меры предосторожности: 1) реакция конденсации фенола с формалином является экзотермической реакцией. При быстром развитии реакции выделяющееся тепло может довести реакцию до кипения и выбрасывания из сосуда, чего следует избегать, устраняя внешний нагрев; 2) избегать попадания фенола на кожу; 3) вести работу в вытяжном шкафу.

Порядок выполнения опыта

В пробирку внести фенол, формалин и соляную кислоту. Смесь нагреть до кипения. Через некоторое время происходит помутнение и расслаивание смеси. Продолжить нагревание еще около 20 минут.

По окончании реакции вылить содержимое пробирки в фарфоровую чашечку, верхний водный слой удалить с помощью пипетки и нагреть смолу на сетке до полного удаления воды, время от времени стеклянной палочкой нанося пробу смолы на металлическую пластинку. Как только капля затвердевает, содержимое чашечки вылить на ту же пластинку. Полученная новолачная смола представляет собой твердый прозрачный термопластичный материал светло-желтого цвета, после охлаждения необходимо исследовать свойства смолы.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

Опыт 9. ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОРЦИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОГО КАТАЛИЗАТОРА

Реактивы: резорцин – 1 г,
формалин – 2 мл,
соляная кислота (конц.) – 0,3-0,5 мл (10-12 капель).

Оборудование: фарфоровая чашечка или пробирка.

Меры предосторожности: 1) для предотвращения выбрасывания реакционной массы при ее вскипании периодически устранять или ослаблять нагрев.

Порядок выполнения опыта

Резорцин (м-диоксибензол) растворить в формалине (40%-ный раствор) в фарфоровой чашечке, добавить 10-12 капель соляной кислоты (1:1). Наблюдать за протеканием бурной экзотермической реакции и получением твердой (пористой) розового цвета смолы. При добавлении к раствору метилового оранжевого образуется смола ярко-красного цвета; индиго придает смоле бледно-синюю окраску.

Определить растворимость смолы и температуру плавления.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

Опыт 10. ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОРЦИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Реактивы: резорцин – 1г,
формалин (40%-ный раствор) – 2 мл,
едкий натр (30%-ный раствор) – 0,5 мл (12 капель).

Оборудование: фарфоровая чашечка или пробирка.

Меры предосторожности: соблюдать осторожность при пользовании 30%-ным раствором едкого натра.

Порядок выполнения опыта

Резорцин растворить в формалине в фарфоровой чашечке, добавить раствор NaOH. Наблюдать за протеканием экзотермической реакции и образованием твердой (пористой) темно-красного цвета смолы. Определить растворимость и температуру плавления полимера.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

ОПЫТ 11. ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОРЦИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА

Реактивы: резорцин – 1г,
формалин (40%-ный раствор) – 2 мл.

Оборудование: пробирка, спиртовка.

Меры предосторожности: 1) спиртовку зажигать только спичкой, гасить колпачком; 2) избегать местного перегрева содержимого пробирки во избежание его выбрасывания.

Порядок выполнения опыта

Резорцин поместить в пробирку, растворить в формалине и нагреть в пламени спиртовки. Через 30-40 с происходит образование смолы. Определить растворимость смолы и температуру плавления полимера.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

Опыт 12. КОНДЕНСАЦИЯ МОЧЕВИНЫ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реактивы: мочеви́на – 3 г,
 формалин (40%-ный) – 7,5 мл,
 НСI конц. – 1 капля.

Оборудование: спиртовка, пробирка с отводной трубкой, водяная баня, теххимические весы.

Меры предосторожности: разбивая пробирку для извлечения готового полимера, обернуть ее бумагой или тканью.

Порядок выполнения опыта

Растворить мочеви́ну в формалине (процесс эндотермический, сопровождается заметным охлаждением смеси). Добавить одну каплю (не более) соляной кислоты и нагреть смесь на малом огне до кипения. Далее она кипит самопроизвольно, в конечном счете мутнеет, быстро густеет, приобретая консистенцию резины. Затем выдержать пробирку не менее 20 минут в кипящей водяной бане. При этом мочевиноформальдегидная смола затвердевает. Разбив пробирку, извлечь из нее очень твердую массу – от прозрачной до почти белой.

Исследовать температуру размягчения и растворимость смолы в воде, спирте, ацетоне.

Применение. Мочевиноформальдегидные пластики служат для изготовления товаров бытового назначения – посуды, рукояток, пуговиц, футляров и т.д.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

Опыт 13. Синтез мочевино-формальдегидной смолы в щелочной среде

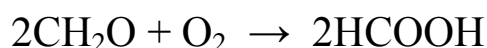
Реактивы: мочевины – 3 г,
формалин 30%-ный – 10 мл,
1н раствор NaOH,
универсальная индикаторная бумага.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, спиртовка, технико-химические весы.

Меры предосторожности: обращаться осторожно с концентрированной соляной кислотой и формалином.

Порядок выполнения опыта

С помощью универсальной индикаторной бумаги определить рН раствора формалина следующим образом: на полоску индикаторной бумаги нанести 2-3 капли формалина и немедленно оценить рН по цветной шкале. Формалин обычно имеет кислую реакцию благодаря наличию в нем муравьиной кислоты:



Перед началом реакции необходимо нейтрализовать 10 мл формалина до значения рН 5,5-6, добавляя по каплям раствор едкого натра. В подготовленный таким образом раствор внести мочевины и при перемешивании добиться полного ее растворения. При этом наблюдается охлаждение раствора, так как процесс эндотермичен.

Закрывать пробирку пробкой с отводной трубкой, закрепить в штативе непосредственно над асбестовой сеткой и зажечь спиртовку под сеткой. Реакцию конденсации производить при температуре кипения смеси до образования белой стекловидной массы. После остывания пробирку разбить, извлечь полимер и исследовать его растворимость, температуру размягчения и плавления.

Применение. Реакция образования мочевиноформальдегидной смолы широко используется в процессах заключительной отделки тканей, например, для придания эффектов несминаемости и безусадочности.

Опыт 14. СИНТЕЗ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Реактивы: меламина – 3 г,
формалин 40%-ный – 12 мл,
0,1н раствор NaOH.

Оборудование: пробирка с отводной трубкой, мерный цилиндр,
водяная баня, теххимические весы.

Меры предосторожности: работа проводится в вытяжном шкафу.

Порядок выполнения опыта

Поместить в пробирку формалин и, пользуясь универсальной индикаторной бумагой и 0,1н раствором едкого натра, довести рН раствора до 8-8,5. Затем в подготовленный раствор внести меламина. Перемешать содержимое пробирки до получения прозрачного раствора, после чего закрыть ее пробкой с отводной трубкой и, закрепив в лапках штатива, опустить в стакан с водой так, чтобы содержимое реакционной емкости было погружено в воду. Реакцию конденсации ведут при температуре кипения воды в течение 40-50 минут. Готовый продукт представляет собой прозрачную стекловидную массу.

После охлаждения пробирку разбивают. Извлекают полимер, определяют температуры его размягчения и плавления, а также растворимость.

Применение. Поликонденсация меламина с формальдегидом используется в процессах заключительной отделки тканей для сообщения им эффектов несминаемости, безусадочности и др.

Контрольные вопросы

1. Записать схему синтеза полимера.
2. Каким требованиям отвечают исходные мономеры?
3. К какому типу реакции относится данный синтез? Каковы внешние признаки протекания реакции?
4. Какую форму макромолекул имеет полимер? Какими свойствами он обладает?

2. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Краткая программа изучения раздела «Растворы полимеров»

1. Практическое значение изучения растворов полимеров.
2. Особенности растворения полимеров.
3. Факторы, влияющие на растворение полимеров.
4. Основные стадии растворения полимеров.
5. Типы соотношений полимер-жидкость.
6. Вязкость растворов полимеров.
7. Определение молекулярной массы и степени полимеризации полимеров.
8. Понятие о пластификаторах и пластификации полимеров.
9. Понятие о шликте и шликтовании.

Цель работы: освоение приемов растворения полимеров, определение молекулярной массы вискозиметрическим методом, приготовление шликты и определение ее концентрации.

ОПЫТ 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ВЕЛИЧИНЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА И СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Реактивы: полимеры, растворители.

Оборудование: вискозиметр, колба коническая, пробка с воздушным холодильником, плитка электрическая.

Меры предосторожности: обращаться с осторожностью с органическими растворителями, помня о токсичности их паров.

Порядок выполнения опыта

Связь вязкости высокомолекулярных соединений с молекулярной массой полимеров впервые была замечена Штаудингером, установившим эмпирическую зависимость

$$\eta_{уд} = K \cdot C \cdot M^{\alpha},$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора полимера;

K – константа, зависящая от природы высокомолекулярного соединения и природы растворителя;

C – концентрация полимера в растворе в основных молях на литр.

Впоследствии было установлено, что уравнение Штаудингера неточно. Однако ввиду простоты определения и расчета в некоторых случаях допустимо его применение. Наиболее достоверные результаты получаются для линейных нитевидных полимеров с молекулярной массой от 5000 до 50000, если постоянная α , характеризующая гибкость молекулы полимера и его взаимодействие с растворителем, близка к 1.

Таким образом, вискозиметрический метод основан на том, что в разбавленных растворах полимеров вязкость возрастает пропорционально увеличению их молекулярной массы.

Сущность метода заключается в том, что готовят раствор полимера определенной концентрации и при помощи вискозиметра определяют относительную вязкость раствора:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\text{время истечения раствора } (c)}{\text{время истечения растворителя } (c)}$$

По относительной вязкости находят удельную вязкость

$$\eta_{\text{уд.}} = \eta_{\text{отн.}} - 1.$$

Удельная вязкость характеризуется относительным приращением вязкости растворителя при растворении в нем полимера. Степень нарастания данной величины у растворов различных полимеров с увеличением их концентрации не одинакова.

Затем по вышеприведенному уравнению Штаудингера рассчитывается средняя молекулярная масса, а из нее и значение степени полимеризации.

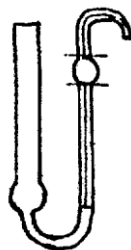


Рис. 5. Капиллярный вискозиметр Оствальда

Капиллярный вискозиметр Оствальда (рис. 5) представляет собой U-образную трубку, в одном колене которой имеется капилляр

заданного сечения и шар определенного объема для исследуемой жидкости.

Определение вязкости на вискозиметре проводится при заданной температуре, которая указывается для каждого полимера.

Таблица 1

Значение K и α для некоторых полимеров ($t=20-35^{\circ}\text{C}$)

№ п/п	Полимер	Растворитель	$T^{\circ}\text{C}$	$K \cdot 10^4$	α
1	Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72
		Гексан	25	2,70	0,77
			35	7,00	0,50
		Циклогексан	34	8,20	0,50
2	Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00
			25	0,11	1,00
3	Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77
		Ацетон	20	4,52	0,62
4	Полиизобутилен	Толуол	25	8,70	0,56
		Циклогексан	25	4,50	0,72
5	Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75
		Бензол	30	5,63	0,62
		Хлороформ	20	1,58	0,74
6	Поливиниловый спирт	Вода	25	5,90	0,63
7	Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,90	0,76
8	Полиакриловая кислота	1,4-диоксан	30	7,60	0,50
9	Поликапроамид	Крезол	–	0,74	1,00
			25	32,00	0,62
10	Диацетат целлюлозы	Ацетон	25	1,50	0,82
11	Целлюлоза	Медно-аммиачный раствор	25	85,00	0,81

В чистую сухую колбочку на 100 мл вводится навеска полимера 0,02-0,08 г (взвешивание с точностью до четвертого знака) и из бюретки или при помощи пипетки точно отмеривается туда же 10 мл растворителя, указанного для данного полимера (табл. 1). Полученный раствор имеет концентрацию в пределах 0,2-0,8%. Полимеры растворяются медленно, поэтому при обычной температуре или при

слабом нагревании добиться полного растворения вещества очень трудно. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора в основных молях/л необходимо по формуле

$$C = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a – навеска полимера (г), растворенная в 10 мл растворителя;
 m – молекулярная масса элементарного звена полимера.

Чтобы определить время истечения растворителя, его переливают в вискозиметр и при помощи резиновой груши засасывают в колено вискозиметра с капилляром выше верхней метки. При свободном протекании жидкости с помощью секундомера засекают время прохождения раствора полимера от верхней до нижней метки вискозиметра и определяют время истечения. Отсчет проводят очень точно и повторяют 3-5 раз, после чего вычисляют среднее время истечения растворителя.

После этого таким же способом определяют время истечения раствора полимера. Затем проводят расчет молекулярной массы и степени полимеризации по уравнению Штаудингера.

Контрольные вопросы

1. Что такое вязкость: относительная, удельная?
2. Что характеризуют величины K и α в уравнении Штаудингера?
3. Как влияет гибкость макромолекул полимера на его способность к растворению?
4. Как влияют концентрация полимера и его молекулярная масса на вязкость раствора?

ОПЫТ 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

Реактивы: полимеры, растворители.

Оборудование: вискозиметр, колба коническая, пробка с воздушным холодильником, плитка электрическая.

Меры предосторожности: обращаться с осторожностью с органическими растворителями, помня о токсичности их паров.

Порядок выполнения опыта

Характеристической вязкостью называют предельное значение отношения $\eta_{уд} / C$ (или $\ln \eta_{отн.} / C$) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Данную величину можно определить путем графической экстраполяции значений $\eta_{уд} / C$ (или $\ln \eta_{отн.} / C$), полученных для нескольких концентраций, к оси ординат (рис. 6).

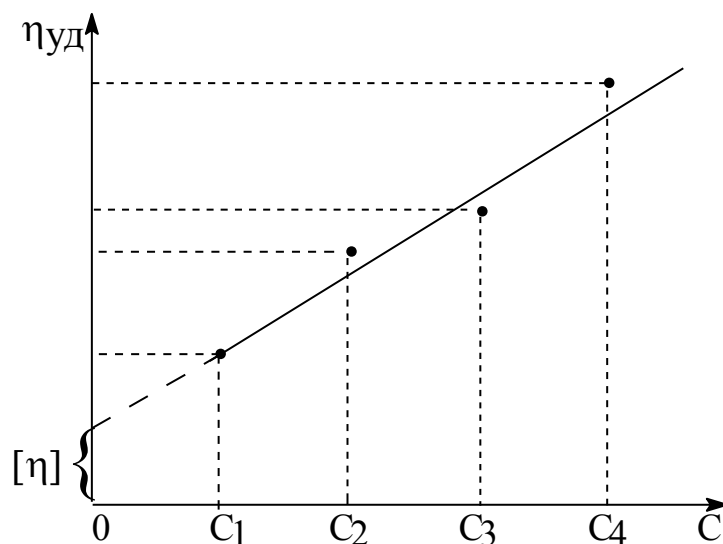


Рис. 6. Определение характеристической вязкости

Определение времени истечения серии растворов следует начинать с раствора наименьшей концентрации, предварительно ополоснув им вискозиметр. Условия опыта (t °С, объем раствора и т.п.) должны быть строго одинаковыми при проведении параллельных замеров. Результаты опыта и расчетные данные оформляются в виде табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные расчетные данные

Концентрация раствора C , моль/л	Время истечения		$\eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$	$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$
	раствора τ , с	растворителя τ_0 , с			

Контрольные вопросы

1. Что такое характеристическая вязкость? Как определить данную величину?

Опыт 17. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШЛИХТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Шлихта – вязкая система «полимер-растворитель», нанесенная на нити основы перед ткачеством для повышения их прочности, придания гладкой поверхности, что в значительной степени повышает производительность ткацкого оборудования.

Процесс нанесения шлихты на основные нити называют *шлихтованием*.

В качестве шлихтующих агентов можно использовать полимеры природного и химического происхождения.

Приготовление шлихты

Процесс приготовления шлихты включает следующие операции:

1) дозирование воды, шлихтующих препаратов и текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ) в соответствии с заданным рецептом;

2) растворение шлихтующих препаратов и ТВВ в воде и нагревание полученного раствора до заданной температуры;

3) фильтрация шлихты и ее анализ.

Качество готовой шлихты оценивают по концентрации шлихтующего препарата, степени его растворения и вязкости шлихты при оптимальной температуре шлихтования.

В данной работе шлихту готовят на основе:

1) крахмала ($C_6H_{10}O_5$)_x;

2) натрийкарбоксиметилцеллюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_x(O\cdot CH_2COONa)_y]_n$, где y – степень замещения или число натрийкарбоксиметильных групп в одном звене целлюлозы; если $y=0,5$, то соединение растворимо в воде;

3) поливинилового спирта (ПВС) $\left[\begin{array}{c} CH_2-CH \\ | \\ OH \end{array} \right]_n$;

4) полиакриламида (ПАА) $\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ CONH_2 \end{array} \right]_n$;

5) полиакрилонитрила (ПАН) $\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH \\ | \\ CN \end{array} \right]_n$.

Реактивы: полимеры, этиловый спирт, дистиллированная вода.

Оборудование: стакан фарфоровый, стакан стеклянный, электрическая плитка, стеклянная палочка, рефрактометр.

Меры предосторожности: по мере испарения воды из раствора полимера и водяной бани следует добавить водопроводную воду, поддерживая исходные объемы. Объем воды в шликте контролировать с помощью метки на стакане.

Порядок выполнения опыта

Шликту готовить из расчета получения 100 мл раствора. Количество полимера и, если нужно, расщепителя приведено в табл. 3.

Таблица 3

Вид шликты и ее состав в г/100мл

Ва- риант	Материалы	Вид и состав шликты в г/100мл				
		крахмальная	ПВС	ПАА	КМЦ	ПАН
1	Крахмал	6,5-7,0				
	Хлорамин Т	0,012-0,015				
2	ПВС		3,0			
3	ПАА			20,0		
4	КМЦ				6,5-7,0	
5	ПАН					3,0
	NaOH крист.					0,9

Крахмальная шликта. Шликту готовят в расчете получения 100 мл раствора. Часть необходимого количества воды наливают в химический стакан. Туда же добавляют размешанную в воде навеску крахмала и предварительно растворенный хлорамин Т. Нагревание проводят на водяной бане при непрерывном перемешивании раствора крахмала до исчезновения реакции на хлор (проба с йод-крахмальной бумажкой).

При нагревании идет частичный гидролиз крахмала под действием хлорамина Т с образованием однородного раствора определенной вязкости.

Шликту охлаждают до 25°C, после чего определяют ее концентрацию рефрактометрическим методом (определение содержания сухого вещества).

Шлихта из ПВС, ПАА, КМЦ. Указанные виды шлихты приготовить растворением навески одного из полимеров в 100 мл теплой воды при перемешивании. Добиться получения однородности раствора, после чего его также охладить до 25°С и определить концентрацию шлихты тем же способом.

Шлихта из ПАН. Полиакрилонитрил в воде нерастворим. В 100 мл воды растворить необходимое количество едкого натра и поместить туда же навеску смолы. Разваривание смолы производится при кипячении на водяной бане в течение 2,5 часов. Сваренная шлихта имеет вид однородного раствора. Ее охлаждают до 20°С, затем определяют концентрацию по табл. 4 и формуле, приведенной на стр.32.

Определение концентрации шлихты при помощи рефрактометра

Определение концентрации основано на измерении коэффициента преломления раствора. По коэффициенту преломления из табл.4 следует найти искомую концентрацию шлихты в процентах.

Коэффициент преломления (рефракции) является отношением угла падения к углу преломления. Отношение этих двух углов для одной и той же жидкости является постоянным (при определенной температуре). Показатель преломления с увеличением температуры уменьшается на определенную величину, поэтому при определении коэффициента рефракции в случае работы при другой температуре надо делать поправку.

Методика работы на ИРФ – 22

1. Открыть верхнее полушарие 1 измерительной головки (рис. 7).
2. На поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой нанести каплю исследуемого вещества.
3. Осторожно закрыть верхнее полушарие измерительной головки.
4. Осветительное зеркало 4 установить так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения.
5. Зеркало 5 для освещения шкалы поставить в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора.

6. Глядя в зрительную трубу 7, фокусировать окуляр 8 так, чтобы шкала прибора была отчетливо видна.

7. Вращая маховичок 2 и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8, найти границу раздела света и тени. Если эта граница размыта и окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, надо маховичок 9 вращать в любом направлении и добиваться по возможности более полного обесцвечивания границы.

8. Маховичком 2 точно совместить границу раздела света и тени с перекрестием сетки и снять отсчет по шкале показателей преломления. Показатель лучепреломления измеряется с точностью до четвертого знака после запятой.

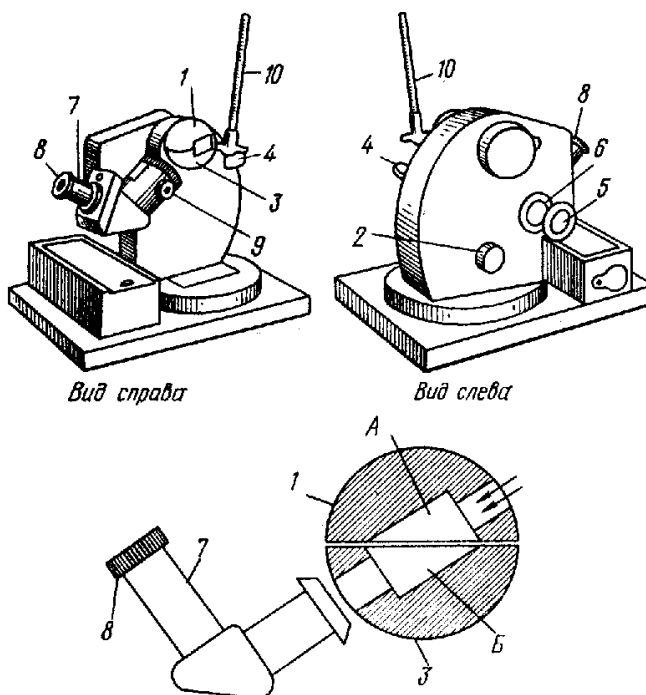


Рис. 7. Рефрактометр ИРФ-22

Первые три цифры (1,45) (рис. 8) – ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных ниже горизонтального штриха сетки. Четвертый знак после запятой определяется визуально интерполяцией в пределах того деления, в котором находится горизонтальный штрих сетки. Например, в случае, изображенном на рис. 8, показатель преломления n_D равен 1,4593.

9. По окончании измерения обе призмы протирают мягкой салфеткой, смоченной спиртом, и сушат.

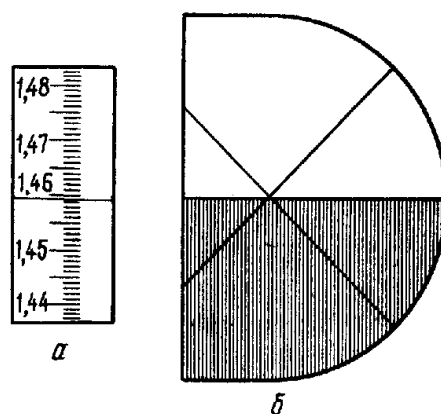


Рис. 8. Шкала (а) в поле зрения окуляра рефрактометра (б)

Таблица 4

Зависимость между концентрациями шлихты
и значением коэффициента рефракции

Шлихта									
Крахмал		ПВС		КМЦ		ПАН		ПАА	
n_D^{20}	С, %	n_D^{20}	С, %	n_D^{20}	С, %	n_D^{20}	С, %	n_D^{20}	С, %
1,3335	0,60	1,3333	0,499	1,3358	2,37	1,3343	0,75	1,3355	1,17
1,3338	0,99	1,3341	0,96	1,3365	2,85	1,3357	1,50	1,392	3,84
1,3340	1,03	1,3348	1,44	1,3373	3,33	1,3371	2,26	1,3416	5,68
1,3351	2,08	1,3356	1,91	1,3381	3,84	1,3384	3,00	1,3355	7,75
1,3363	2,61	1,3364	2,44	1,3388	4,31	1,3399	3,75	1,3473	9,05
1,3365	2,89	1,3372	2,86	1,3396	4,86	1,3415	4,56	1,3505	10,67
1,3384	3,90	1,3380	3,41	1,3404	5,39	1,3430	5,38	1,3534	12,35
1,3385	4,40	1,3389	3,91	1,3412	5,73	1,3445	6,23	1,3573	14,66
1,3403	5,21	1,3396	4,39	1,3419	6,20	1,3461	7,03		
1,3415	6,04	1,3405	4,88	1,3426	6,75	1,3475	7,88		
1,3428	6,93	1,3414	5,40	1,3433	7,24	1,3493	8,64		
1,3442	7,76	1,3423	5,87	1,3440	7,75	1,3506	9,80		
1,3456	8,65	1,3430	6,37	1,3448	8,28	1,3522	10,13		
1,3462	8,92	1,3437	6,89	1,3455	8,72	1,3535	11,04		
1,3474	9,45	1,3445	7,34	1,3463	9,25	1,3555	11,88		
1,3483	10,36	1,3453	7,83	1,3470	9,68	1,3570	12,80		
1,3485	10,48	1,3461	8,34	1,3515	10,09	1,3583	13,34		
		1,3469	8,93	1,3524	10,65	1,3594	13,88		
		1,3477	9,35			1,3613	14,83		
		1,3485	9,86			1,3645	16,61		

Для расчета концентрации шлихты вместо таблиц можно пользоваться формулами, полученными экспериментальным путем:

1. Для шлихты из картофельного крахмала: $C = \frac{n_D^{20} - 1,3323}{0,00155}$.

2. Для шлихты из поливинилового спирта: $C = \frac{n_D^{20} - 1,3326}{0,00160}$.

3. Для шлихты из карбоксиметилцеллюлозы: $C = \frac{n_D^{20} - 1,3322}{0,00153}$.

4. Для шлихты из полиакриламида: $C = \frac{n_D^{20} - 1,3323}{0,0017}$.

5. Для шлихты из полиакрилонитрила: $C = \frac{n_D^{20} - 1,3326}{0,0019}$.

Контрольные вопросы

1. Что такое шлихта? Какие полимеры можно использовать для ее приготовления?
2. Какова цель шлихтования?
3. Что характеризует величина n_D^{20} ?
4. Почему перед анализом шлихты раствор необходимо охладить до комнатной температуры?

3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Краткая программа изучения раздела «Химические превращения полимеров»

1. Практическое значение химических превращений полимеров.
2. Виды химических превращений полимеров.
3. Полимераналогичные реакции.
4. Макромолекулярные реакции:
 - а) реакции сшивания;
 - б) реакции деструкции;
 - в) реакции концевых функциональных групп.

Цель работы: освоение приемов проведения химических превращений полимеров.

Опыт 18. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАЛИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Алкалицеллюлоза или щелочная целлюлоза является продуктом обработки целлюлозы концентрированным раствором едкого натра. Данный процесс нашел широкое применение в текстильном производстве. Целью опыта является получение алкалицеллюлозы и знакомство с процессом мерсеризации.

Реактивы: целлюлоза (фильтровальная бумага), едкий натр, концентрированный раствор, соляная кислота, 2н раствор.

Оборудование: пробирки, фарфоровые пластинки.

Меры предосторожности: держать концентрированный раствор едкого натра и пользоваться им под тягой; соблюдать осторожность при пользовании соляной кислотой.

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместить 5 капель воды и опустить в нее полоску фильтровальной бумаги так, чтобы она доходила до дна. В другую пробирку поместить 5 капель раствора едкого натра и такую же полоску фильтровальной бумаги. Через 3 минуты вынуть бумажную полоску из воды и оставить сохнуть на фарфоровой пластинке. Затем вынуть полоску из щелочи, промыть водой, поместить полоску в пробирку с соляной кислотой, снова промыть ее водой и высушить на фарфоровой пластинке. Для ускорения сушки полоски, вынутые из воды, можно слегка отжать между листами фильтровальной бумаги. Полоска, лежавшая в щелочи, оказывается плотнее и короче, чем полоска, лежавшая в воде.

Контрольные вопросы

1. Какова структурная формула целлюлозы?
2. Каков химизм превращения целлюлозы в алкалицеллюлозу?

Опыт 19. ПЕРЕОСАЖДЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Переосаждение целлюлозы приводит к образованию гидратцеллюлозы, являющейся основой гидратцеллюлозных волокон, например, вискозных полинозных, медно-аммиачных. Целью этого

опыта является получение гидратцеллюлозы и знакомство с одним из путей химического переосаждения целлюлозы.

Реактивы: клетчатка (вата),
реактив Швейцера,
соляная кислота ($\rho=1,19$ г/мл).

Оборудование: пробирка, стеклянная палочка.

Меры предосторожности: держать концентрированную соляную кислоту в вытяжном шкафу, обращаться с ней с осторожностью, пользоваться ею под тягой.

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместить маленький кусочек гигроскопической ваты и добавить 6 капель медно-аммиачного раствора (гидроксида терамина меди или аммиачного раствора гидроксида меди (II)). Содержимое пробирки перемешать стеклянной палочкой до полного растворения ваты. К полученному вязкому раствору добавить 4 капли воды и перемешать. Затем внести 1-2 капли концентрированной соляной кислоты. Гидратцеллюлоза переосаждается в виде белого студенистого осадка, который по составу аналогичен исходной целлюлозе, но не имеет характерного волокнистого строения.

Контрольные вопросы

1. Какова структурная формула целлюлозы?
2. Каков химизм растворения целлюлозы в медно-аммиачном растворе?
3. Каков химизм переосаждения целлюлозы из ее медно-аммиачного раствора?

Опыт 20. ПОЛУЧЕНИЕ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Триацетат целлюлозы используется для формирования триацетатных волокон. Они относятся к числу искусственных, поскольку волокнообразующий полимер (ТАЦ) получают путем химической обработки природного полимера. Целью опыта является получение триацетата целлюлозы.

Реактивы: клетчатка (вата), уксусный ангидрид, уксусная кислота ледяная, серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Оборудование: оптическое стекло, стеклянная палочка, химический стаканчик, фильтровальная бумага, водяная баня, фарфоровая чашечка, часовое стекло, пробирки.

Меры предосторожности: 1) держать в вытяжном шкафу уксусный ангидрид, ледяную уксусную кислоту и серную кислоту; 2) пользоваться указанными реактивами под тягой, соблюдая осторожность; 3) вводить вату в ацетилирующую смесь небольшими порциями, учитывая сильное разогревание смеси за счет энергии проходящей экзотермической реакции. Обязательно производить охлаждение пробирки с реакционной смесью холодной водой.

Порядок выполнения работы

В пробирку поместить 5 капель уксусного ангидрида, 5 капель ледяной уксусной кислоты и 1 каплю серной кислоты. Небольшой кусочек ваты тщательно в течение нескольких минут смочить водой, отжать и расщипать. В приготовленную смесь внести вату в несколько приемов. При этом смесь сильно разогревается, поэтому ее необходимо охладить холодной водой. Когда разогревание смеси прекратится, пробирку помещают в горячую воду и перемешивают содержимое стеклянной палочкой до полного растворения клетчатки.

Полученный раствор выливают в стаканчик с 25 мл холодной воды. Выпавшие хлопья триацетата целлюлозы отжимают в фильтровальной бумаге, расщепляют и подсушивают в фарфоровой чашечке на кипящей бане.

Контрольные вопросы

1. Какова структурная формула целлюлозы?
2. Каков химизм процесса получения триацетата целлюлозы из целлюлозы?

Опыт 21. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Азотнокислые эфиры целлюлозы нашли практическое применение в качестве бездымного пороха и пластических масс. Первая пластмасса – целлулоид была получена из нитрата целлюлозы. Азот-

нокислые эфиры целлюлозы хорошо горят и в сухом виде взрывоопасны. Целью опыта является получение азотнокислых эфиров целлюлозы и знакомство с их свойствами.

Реактивы: целлюлоза (вата), азотная кислота ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$), серная кислота ($\rho= 1,84 \text{ г/см}^3$), этиловый спирт, диэтиловый эфир.

Оборудование: предметное стекло, фарфоровая чашечка, пинцет, термометр, стеклянная палочка.

Меры предосторожности: 1) концентрированные серную и азотную кислоты держать в вытяжном шкафу. Пользоваться ими под тягой с осторожностью; 2) не пользоваться эфиром вблизи от огня, чтобы не вызвать воспламенения его паров.

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместить 4 капли азотной кислоты и 8 капель серной кислоты. Горячий раствор слегка охладить и погрузить в него при помощи стеклянной палочки маленький кусочек ваты. Пробирку нагреть на водяной бане при температуре 70°C , осторожно помешивая содержимое. Через 3-4 минуты вынуть образовавшийся коллоксилин, тщательно промыть проточной водой, отжать в фильтровальной бумаге и высушить в фарфоровой чашечке на кипящей водяной бане.

Полученный желтоватый коллоксилин разделить на две части. Кусочек коллоксилиновой ваты поднести к пламени горелки – она мгновенно вспыхнет. Другой кусочек коллоксилиновой ваты поместить в сухую пробирку, добавить 4 капли смеси спирта и эфира (1:1) и перемешать. Коллоксилин набухает и образуется коллоидный раствор, называемый коллодием.

Коллодий вылить на предметное стекло. После испарения растворителя образовавшуюся тонкую пленку снять со стекла и внести в пламя горелки. Пленка коллодия сгорает медленнее, чем коллоксилиновая вата.

Контрольные вопросы

1. Какова структурная формула целлюлозы?
2. Каков химизм нитрования целлюлозы азотной кислотой, взятой в избытке?

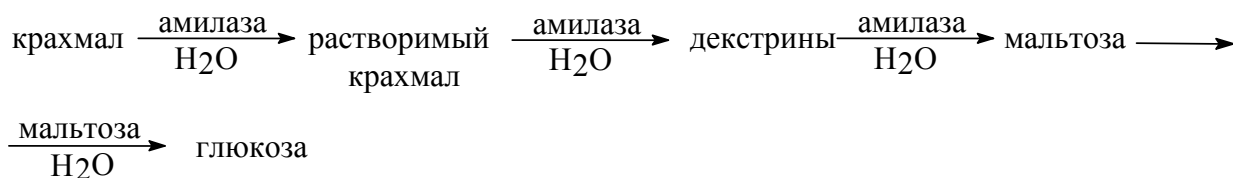
3. Какова роль серной кислоты в процессе нитрования целлюлозы?

ОПЫТ 22. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА

Ферментативный гидролиз крахмала используется, в частности, при расшлихтовке текстильных материалов, ошлихтованных крахмалом. Целью опыта является знакомство с многоступенчатым процессом ферментативного гидролиза крахмала, некоторыми свойствами данного полимера, а также продуктами его гидролиза.

Под влиянием ферментов слюны амилазы и мальтозы происходит деполимеризация крахмала до глюкозы. Оптимальная температура для протекания этого процесса – около 37°C.

Схема процесса ферментативного гидролиза крахмала такова:



Реактивы: слюна; крахмальный клейстер (2%-ный раствор); раствор йода в KI (0,1N раствор); едкий натр (2N раствор).

Оборудование: водяная баня, пробирки, стеклянная палочка.

Меры предосторожности: 1) соблюдать осторожность при использовании раствора едкого натра; 2) при нагревании пробирки с жидкостью на спиртовке избегать местного перегрева и выбрасывания жидкости из пробирки; 3) зажигать спиртовку только спичкой, гасить – колпачком; 4) по окончании работы тщательно вымыть лицо и руки.

Порядок выполнения опыта

В 7 пробирок, помещенных в штатив, налить по 1 мл раствора йода. В химический стакан поместить 5 мл крахмального клейстера и добавить около 2 мл собственной слюны. Раствор тщательно перемешать. Сразу же отобрать из пробирки около 0,5 мл раствора и вылить в первую пробирку с раствором йода. Затем поставить пробирку с крахмальным клейстером и слюной на водяную баню при 37°C. Последующие 5 проб отбирать через каждые 30 с. Пробы показыва-

ют постепенное изменение окраски при реакции с йодом: крахмал и растворимый крахмал дают синее окрашивание, декстрины сине-фиолетовое, красно-оранжевое и оранжевое окрашивание, мальтоза и глюкоза окраски не дают (остается светло-желтый цвет йодной воды).

В исходную пробирку с полностью гидролизованным крахмалом добавить щелочи до сильно-щелочной реакции (по красной лакмусовой бумажке), 5 капель реактива Фелинга и нагреть. Появляется оранжевое окрашивание.

Контрольные вопросы

1. Какова структурная формула крахмала?
2. Чем обусловлены окраски, даваемые крахмалом и декстринами с йодом?
3. Каков химизм реакции глюкозы и мальтозы с гидроксидом меди (II)?

Опыт 23. КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА

Крахмал используется в текстильном производстве для приготовления шлихты и отделки текстильных материалов. Целью опыта является изучение процесса гидролитической деструкции крахмала при кипячении его клейстера с кислотой. Аналогичные процессы протекают, в частности, при расшлихтовке материалов, ошлихтованных крахмальной шлихтой.

Реактивы: крахмальный клейстер (2%-ный раствор); серная кислота (2н раствор); реактив Фелинга; лакмусовая бумага красная; раствор йода в KI (0,1н раствор); едкий натр (2н раствор).

Оборудование: водяная баня, пипетка с капиллярным отверстием, спиртовка.

Меры предосторожности: 1) необходимо осторожное обращение с соляной кислотой и едким натром; 2) фитиль спиртовки следует зажигать спичкой, гасить – колпачком; 3) нагревать пробирку с жидкостью на пламени спиртовки осторожно, встряхивая пробирку, чтобы избежать местного перегрева и выбрасывания жидкости из пробирки.

Порядок выполнения опыта

В 7 пробирок поместить по 3 капли йодной воды. В фарфоровую чашку налить 10 мл крахмального клейстера, добавить 5 мл раствора серной кислоты и перемешать содержимое стеклянной палочкой. Поставить чашечку с раствором на асбестовую сетку и нагреть на маленьком пламени. Через каждые 30 секунд отбирать пипеткой с капиллярным отверстием одну каплю раствора и переносить в очередную пробирку с йодной водой. Последовательные пробы обнаруживают постепенное изменение окраски при реакции с йодом.

Проба	Окраска
Первая	Синяя
Вторая	Сине-фиолетовая
Третья	Красно-фиолетовая
Четвертая	Красновато-оранжевая
Пятая	Оранжевая
Шестая	Оранжево-желтая
Седьмая	Светло-желтая (цвет йодной воды)

Раствор охладить, нейтрализовать раствором щелочи, контролируя по красной лакмусовой бумажке, до сильнощелочной реакции, добавить одну каплю реактива Фелинга и нагреть. Появляется оранжевое окрашивание.

Контрольные вопросы

1. Какова структурная формула крахмала?
2. Чем обусловлены окраски, даваемые крахмалом и декстринами с йодом?
3. Каков химизм реакции глюкозы и мальтозы с реактивом Фелинга?

Опыт 24. КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза входит в состав хлопка, льна и других материалов, используемых для получения натуральных волокон. Она используется также для получения искусственных волокнообразующих полимеров – ди- и триацетатов целлюлозы. Целью опыта является изуче-

ние одного из свойств целлюлозы – процесса ее деполимеризации до глюкозы.

При нагревании с минеральными кислотами целлюлоза подвергается гидролизу. Гидролиз идет постепенно с образованием все более простых полисахаридов. В конечном итоге образуются целлобиоза и глюкоза, энергично восстанавливающие соединение окисной меди в щелочной среде.

Реактивы: клетчатка (фильтровальная бумага); серная кислота ($\rho=1,62 \text{ г/см}^3$); едкий натр 2н раствор; реактив Фелинга.

Оборудование: водяная баня, стеклянная палочка.

Меры предосторожности: 1) зажигать фитиль спиртовки спичкой, гасить – колпачком; 2) при нагревании пробирки с жидкостью на спиртовке производить встряхивание пробирки, чтобы избежать местного перегрева и выбрасывания жидкости; 3) концентрированную серную кислоту держать под тягой, пользоваться ею там же.

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместить маленький кусочек фильтровальной бумаги, свернутый жгутом, добавить 4 капли концентрированной серной кислоты и перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой. Волокна клетчатки постепенно растворяются. Образуется бесцветный густой раствор. Пробирку поставить на несколько минут в кипящую водяную баню. С помощью пипетки 2 капли раствора гидролизованной клетчатки поместить в отдельную пробирку, добавить 6 капель раствора едкого натра, 1 каплю реактива Фелинга, содержимое встряхнуть и слегка нагреть в пламени спиртовки. Появляется желтое окрашивание, вызванное образованием гидроксида меди (I) – CuOH .

Контрольные вопросы

1. Какова структурная формула целлюлозы?
2. Какова схема постепенного гидролиза целлюлозы?
3. Каков химизм взаимодействия целлюлозы и глюкозы с реактивом Фелинга?

Опыт 25. ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА МОНОМЕРА

Реактивы: полиметилметакрилат или полистирол.

Оборудование: пробирка с газоотводной трубкой (рис. 9) пробирка для сбора мономера, стакан с водой, штатив, спиртовка.

Меры предосторожности: 1) при вставлении пробки с газоотводной трубкой в отверстие пробирки держать пробирку рукой вблизи от отверстия; 2) зажигать спиртовку спичкой, гасить – колпачком.

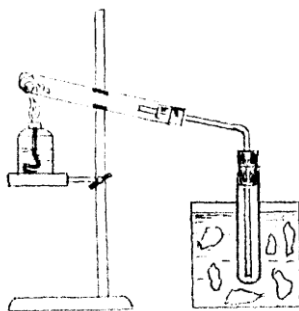


Рис. 9. Установка для проведения деполимеризации

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместить не более чем на 1/5 ее объема навеску (~ 0,5 г) полистирола или полиметилметакрилата, к отверстию пробирки присоединить газоотводную трубку с пробкой. Приемником служит другая пробирка, помещенная в холодную воду и прикрытая сверху ватой.

Пробирку с полимером укрепить в штативе наклонно (для стекания жидкости) и нагреть на спиртовке. В приемнике собирается бесцветная или желтоватая жидкость. Измерить объем полученного мономера. Вычислить его выход.

Контрольные вопросы

1. Какова химическая схема процесса деполимеризации полиметилметакрилата и полистирола?
2. Как вычисляется выход мономера при деполимеризации полимера?

Опыт 26. ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА И ВЫЯВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА

Полиметилметакрилат и полистирол используются, в частности, в качестве органического стекла. Целью опыта является изучение процесса деполимеризации этих полимеров и изучение неопределенности соответствующих мономеров.

Реактивы: полиметилметакрилат (стружки или кусочки) или полистирол, бромная вода (насыщенный раствор).

Оборудование: пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, спиртовка, пробирка-приемник, стакан с водой и снегом (см. рис. 9).

Меры предосторожности: 1) при вставлении пробки с газоотводной трубкой в отверстие пробирки держать пробирку рукой вблизи от отверстия; 2) зажигать спиртовку спичкой, гасить – колпачком.

Порядок выполнения опыта

Измельченный полиметилметакрилат или полистирол поместить в реакционную емкость и плотно закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой должен быть опущен почти до дна пробирки, прикрытой сверху ватой и охлаждаемой водой со снегом.

Реакционную емкость в наклонном состоянии закрепить в штативе и осторожно нагреть в пламени спиртовки. Нагревание вести до полной деполимеризации ВМС. Метилметакрилат или стирол (бесцветная или желтоватая за счет примеси жидкость) стекает в приемник.

Мономеру дать остыть. Затем в пробирку при встряхивании добавить несколько капель бромной воды. Бромная вода обесцвечивается.

Изобразить схему деполимеризации полиметилметакрилата или полистирола и взаимодействия мономера с бромом.

Контрольные вопросы

1. Какова химическая схема процесса деполимеризации полиметилметакрилата и полистирола?
2. Как взаимодействует бром с мономером?

Опыт 27. Термическое разложение поливинилхлорида

Поливинилхлорид нашел применение при изготовлении поливинилхлоридных волокон и многих других изделий. Целью опыта является проведение термического разложения поливинилхлорида, связанного с выделением хлористого водорода.

Реактивы: поливинилхлорид; азотнокислое серебро (0,2н раствор).

Оборудование: пробирка с газоотводной трубкой.

Порядок выполнения опыта

В среднюю часть пробирки поместить немного поливинилхлоридной смолы или обрезок поливинилхлоридной изоляции электропровода длиной около 1 мм. Закрыть реакционную емкость пробкой с газоотводной трубкой и нагреть на спиртовке. Газоотводную трубку погрузить в пробирку с раствором азотнокислого серебра. Выпадет осадок хлористого серебра, поскольку при температуре выше 140°С происходит термическое разложение поливинилхлорида с выделением хлористого водорода.

Контрольные вопросы

1. Какова формула поливинилхлорида?
2. Как взаимодействует хлористый водород, выделяющийся при термическом разложении поливинилхлорида, с азотнокислым серебром?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров [Текст]: учебник для химико-технологических специальностей вузов /В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнеv.–М.: Высшая школа, 1988.
2. Циркина, О.Г. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учеб. пособие / О.Г. Циркина, В.В. Васильев, М.В. Ключев, В.Р. Ополонников.–Иваново: ИГТА, 2007.
3. Физика и химия полимеров [Текст]: метод. указ. /сост. Л.А. Гарцева, О.Г. Циркина, В.В. Васильев.– Иваново: ИГТА, 2003.
4. Блиничева, И.Б. Физика и химия волокнообразующих полимеров [Текст]: учебное пособие /И.Б. Блиничева, Л.Н. Мизеровский, Л.В. Шарнина; под ред. проф. Б.Н. Мельникова.– Иваново: ИГХТУ, 2005.
5. Грандберг, И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии [Текст]: учебное пособие / И.И. Грандберг.– М.: Высшая школа, 1987.
6. Методические указания к проведению лабораторного практикума по физике и химии полимеров [Текст]: метод. указ. /сост. В.А. Усольцева, Т.С. Семенова, Л.В. Красухина.– Иваново:ИvТИ, 1984.