

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**ФГБОУ ВО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»**

Т.М. Чигорина

**«Высокомолекулярные соединения»
Практикум**

для студентов 4 курса (бакалавриат), направление – химия (04.03.01)
цикл общепрофессиональных дисциплин, федеральный компонент

Владикавказ - 2018

Печатается по решению кафедры органической химии факультета химии, биологии и биотехнологии ФГБОУ ВО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. К.Л.ХЕТАГУРОВА»
(протокол № 2 от 5 ноября 2018 года)

Чигорина Т.М. Практикум «Высокомолекулярные соединения»: учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологического факультета (бакалавриат), направление – химия (04.03.01) / Т.М.Чигорина; ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова» – Владикавказ, 2018. – 140 с.

Рецензенты: *Гагиева Л.Ч.*, к.б.н., зав. кафедрой химической технологии ФГБОУ ВПО "Горский ГАУ";
Ефимов К.Ф., к.б.н., доцент кафедры биологии и гистологии СОГМА

Настоящая методическая разработка написана в соответствии с требованиями нового образовательного стандарта и полностью соответствует учебной программе курса «Химия высокомолекулярных соединений». В ней отражен авторский подход к изложению учебного материала, выраженный в подборке лабораторных работ, заданий, оформлений результатов практических исследований.

Методическая разработка содержит набор вопросов и тестовых заданий для контроля (и самоконтроля) знаний студентов факультета химии, биологии и биотехнологии, изучающих дисциплину «Химия высокомолекулярных соединений».

© ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский
государственный университет им.
К.Л.Хетагурова», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Рабочий план семинарских и лабораторных занятий

.....
4

Лабораторная работа 1. Изучение реакции полимеризации стирола в массе.....	6
Лабораторная работа 2. Влияние природы растворителя на молекулярную массу бутилметакрилата.....	8
Лабораторная работа 3. Определение константы диссоциации полимерной кислоты методом потенциометрического титрования.....	9
Лабораторная работа 4.	10
Лабораторная работа 5.	12
Лабораторная работа 6.	14
Лабораторная работа 7.	15
Лабораторная работа 8.	16
Лабораторная работа 9.	17
Лабораторная работа 10.	20
Лабораторная работа 11.	29
Вопросы к зачету.....	32
Вопросы к экзамену.....	33
Контрольные задания для самостоятельной работы.....	35
Типовые зачетные тестовые задания.....	37
Литература.....	43

РАБОЧИЙ ПЛАН СЕМИНАРСКИХ И ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений»

Тема занятия	Контроль, СР, КР
Лабораторная работа №1. Термическая полимеризация. Синтез полистирола и полиметилметакрилата радикальной полимеризацией в массе.	Исследовать влияние условий полимеризации на свойства полимера. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс получения полимера.
Семинар 1. Синтез полимеров. Радикальная и ионная полимеризации.	Написать реакции полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированные пероксидами, протонными кислотами, щелочными металлами. Решить задачи по кинетике полимеризации.
Лабораторная работа №2. Полимеризация в суспензии. Синтез полистирола радикальной полимеризацией в суспензии.	Представить кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации в суспензии. Определить выход полимера.
Семинар 2. Способы проведения полимеризации. Сополимеризация.	Сравнить способы проведения полимеризации: в блоке, в растворе, эмульсии и суспензии. Решить задачи по определению состава сополимеров.
Лабораторная работа №3. Полимеризация в растворителе.	Синтезировать полистирол в растворителе. Сделать выводы об особенностях процесса. Определить выход и молекулярную массу полимера.
Семинар 3. Синтез полимеров методом поликонденсации.	Изложить основные моменты теории Карозерса. Вывести уравнение для расчета молекулярной массы поликонденсационных полимеров. Объяснить механизм равновесной поликонденсации.
Лабораторная работа №4. Синтез полимеров методом поликонденсации.	Провести синтез резольной смолы. Изучить механизм образования полимера. Описать химизм отверждения резола.
Семинар 4. Основные отличия поликонденсационных процессов от полимеризационных. Синтез	Написать реакции гидролитической поликонденсации капролактама, реакции синтеза полиэтилен-терефталата. Решить задачи по

полиамидов и полиэфиров.	уравнениям Карозерса и Коршака.
Лабораторная работа №5. Химический метод определения молекулярных масс полимеров.	Освоить анилиновый метод определения карбоксильных групп и рассчитать среднюю молекулярную массу полиэтилентерефталата.
Семинар 5. Способы определения молекулярных масс полимеров.	Изложить основные методы определения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс полимеров.
Лабораторная работа №6. Вискозиметрический способ определения молекулярной массы полимеров.	Измерить вязкость растворов полимеров и вычислить молекулярную массу полимеров по результатам эксперимента в соответствии с уравнением Марка - Хаувинка.
Семинар 6. Растворы полимеров.	Изложить теорию разбавленных растворов полимеров. Решить задачи с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка. Сделать выводы из уравнения Флори - Хаггинса. Решить задачи с использованием классической теории растворов.
Семинар 7. Химические превращения полимеров.	Написать уравнения, иллюстрирующие полимераналогичные превращения полимеров. Привести примеры привитой и блоксополимеризации.
Лабораторная работа №7. Идентификация полимеров.	Провести качественный анализ полимеров с целью идентификации. Проверить поведение полимеров в пламени газовой горелки, взаимодействия полимеров с щелочным раствором фуксина, реакцию Шторха-Моравского.
Лабораторная работа №8. Качественный анализ полимеров.	Провести идентификацию полимеров по продуктам пиролиза и по растворимости в органических растворителях.
Семинар 8. Аналитический контроль полимеров.	Изложить методы качественного и количественного анализа полимеров: физико-химические свойства, растворимость, элементарный анализ, функциональный анализ.

ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Изучение кинетики полимеризации стирола в массе

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Определение скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления реакционной смеси.
2. Определение порядка реакции полимеризации по инициатору.

Реактивы

Стирол перегнанный
 Перекись бензоила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты
 Петролейный эфир

Оборудование

Пробирки с пришлифованными пробками на 20-25 см ³	Термостат на 70°C..... 1 шт. Часовые стекла 3 шт. Стаканы емк. 100 см ³ 3 шт.
--	--

Методика работы. В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 15 мл раствора перекиси бензоила (динитрила азо-бис-изомасляной кислоты) в стироле концентрацией соответственно 0,2; 0,5 и 1% от массы мономера.

Пробирки продувают азотом в течение 5 мин и помещают в термостат с температурой 70°C. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой на часовое стекло отбирают несколько капель мономера для определения показателя преломления n_D . Пользуясь табл. 1.1, определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Таблица 1.1. Зависимость n_D от степени превращения стирола в полистирол

Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления
0	1,5420	11	1,5475	21	1,5518	31	1,5548
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520	32	1,5552
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523	33	1,5556
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5525	34	1,5563
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528	35	1,5568
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531	36	1,5574
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534	37	1,5577
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537	38	1,5581
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540	39	1,5584
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543	40	1,5589

Метод определения скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления основан на том, что чистый мономер и раствор полимера в мономере имеют разные n_D . Следовательно, измеряя n_D во времени, можно судить о степени превращения мономера в полимер, т.е. о глубине реакции на той или иной стадии процесса.

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее пяти проб. Время, через которое определяют выход полимера, зависит от скорости полимеризации мономера; оно выбирается с таким расчетом, чтобы степень превращения мономера в последней пробе не превышала 15%.

Полученные данные вносят в табл. 1.2.

Таблица 1.2.

Загрузка, г		Концентрация инициатора, % от массы мономера	Время полимеризации, мин.	n_D смеси	Выход полимера	
мономера	инициатор				г	%

По результатам табл. 1.2. для каждой концентрации инициатора строят график в координатах время полимеризации (в мин) – выход полимера (в %). Затем по конверсии мономера за определенный отрезок времени рассчитывают скорость полимеризации v [в моль/(л · с)] по формуле

$$v = \frac{x\rho \cdot 1000}{M \cdot \tau \cdot 60 \cdot 100}$$

где x – выход полимера за время τ , %; ρ – плотность мономера, г/см³; M – масса 1 моля мономера, г/моль; τ – время полимеризации, мин.; $x\rho \cdot 1000$ – выход полимера при полимеризации 1 л мономера.

Концентрацию инициатора (в моль/л) находят по формуле

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

где g – навеска инициатора, г; M_u – молекулярная масса инициатора; V – объем загрузки (15 мл).

Затем находят логарифмы скоростей полимеризации и концентрации инициатора. Результаты расчетов вносят в табл. 1.3.

Таблица 1.3.

Концентрация инициатора		Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	Скорость полимеризации, моль/(л · с)	lg v	lg I
%	моль/л					

По полученным данным строят график в координатах $\lg[I]$ – $\lg v$. Вычисляют тангенс угла наклона $\operatorname{tg} \alpha$ полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Как следует из уравнения, скорость реакции:

$$v = R[I]^{1/2}$$

$$\lg v = \lg R + 0,5 \lg [I]$$

где $[I]$ – концентрация инициатора.

Если тангенс угла наклона прямой $\lg v = f(\lg[I])$ равен или близок к 0,5, то, значит, что закон соблюдается.

- Задание.** 1. Высадить и высушить полимеры из всех трех пробирок.
2. Провести вискозиметрические измерения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Влияние природы растворителя на молекулярную массу полиметилметакрилата

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Проведение полимеризации в различных растворителях.
2. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.

Реактивы

Метилметакрилат	Хлористый метилен
Перекись бензоила	Бензоил
Диоксан	Петролейный эфир
Ацетон	

Оборудование

Колбы круглодонные.....	4 шт.	Термостат	1 шт.
Холодильники		Вискозиметр.....	1 шт.
шариковые	4 шт.	Секундомер.....	1 шт.
.....	1 шт.		
Стакан емк. 100см ³	4 шт.		
Фарфоровые чашки.....			

В стакане емкостью 100 см³ растворяют 0,4 г перекиси бензоила в 40 г метилметакрилата. В четыре круглодонные колбы помещают по 10 г мономера и по 40 г растворителя (диоксан, ацетон, хлористый метилен, бензол). Колбы соединяют с обратными холодильниками и помещают в термостат при 70°C. Реакцию ведут в течение 3 ч. По окончании реакции колбы охлаждают и добавляют осадитель - петролейный эфир (при осаждении из бензола и хлористого метилена) или воду (при осаждении из диоксана и ацетона). *Все работы проводить под тягой!* Полученные полимеры выпадают в осадок. Маточный раствор сливают, а полимеры количественно переносят в фарфоровые чашки и сушат до постоянной массы.

Вискозиметрические измерения проводят в растворе хлороформа. Значения молекулярной массы полимера определяют по формуле $[\eta] = RM^\alpha$. Значения R_m и α для полиметилметакрилата в хлороформе равны - $R_m \cdot 10^4 = 0,63; \alpha = 0,8$.

- Задание.** 1. Определить выход полимера во всех четырех опытах.
2. Провести вискозиметрические измерения всех образцов; определить значение $[\eta]$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Определение константы диссоциации полимерной кислоты методом потенциометрического титрования

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Построение кривой потенциометрического титрования полиакриловой кислоты.
2. Построение графика зависимости $pK=f(\alpha)$, определение $pK_{\text{хар}}$ поликислоты.

Реактивы

Полиакриловая кислота,
0,03%- ный раствор

Едкий натр, 0,1 н. раствор

Оборудование

Ламповый потенциометр
ЛПУ-01 со стеклянным и
каломельным электродом

Магнитная мешалка
Микробюретка на 10 мл
Стакан емк. 100 мл

Методика работы. В стакан наливают 20 мл 0,03%-ного раствора полиакриловой кислоты, устанавливают его на магнитную мешалку и титруют 0,1 н. раствором NaOH. Раствор щелочи прибавляют по 2 – 3 капли, но не более 0,5 мл, выжидают 1 мин, чтобы установилось равновесие, и замеряют показания прибора. Результаты вносят в таблицу 1.

Таблица 1

№ пробы	Объем раствора NaOH, мл	pH	α	$1-\alpha$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$

По данным табл. 1 строят график зависимости $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α и определяют характеристическую константу диссоциации полиакриловой кислоты $pK_{\text{хар}}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Полимеризация в массе (блоке)

1.1. Цель работы:

Исследование влияния условий полимеризации на свойства полистирола, полиметилметакрилата, получаемого термической радикальной полимеризацией в массе.

1.2. Подготовка к работе:

1. Изучить закономерности радикальной полимеризации по конспекту лекций и рекомендованной литературе.
2. В рабочей тетради представить:
 - а) схемы реакций отдельных стадий полимеризации;
 - б) кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации в массе.
3. Написать уравнение полимеризации стирола, метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила (ПБ).
4. Подготовить и заполнить таблицы для записи результатов.

1.3. Рабочее задание:

1. Провести полимеризацию стирола, метилметакрилата в условиях одного из следующих вариантов:
 - а) температура 60, 70 и 80°C; количество ПБ 0,5% масс. (от мономера); продолжительность 3 часа;
 - б) температура 80°C; количество инициатора ПБ 0,1%; 0,3%; 0,5% и 0,7% масс. (от мономера); продолжительность 3 часа;
 - в) температура 80°C; количество инициатора ПБ 0,3% и 0,5% масс. (от мономера); продолжительность 2 или 3 часа;
 - г) температура 90°C; количество инициатора ПБ 0,1%; 0,5% масс. (от мономера); продолжительность 1, 2 и 3 часа.
2. В каждой ампуле определить:
 - а) выход полимера (в г и %);
 - б) скорость полимеризации (в %/час или %/мин, в моль/л·сек).
3. Полученные результаты свести в таблицу и построить графики зависимости скорости полимеризации от исследуемого фактора.
4. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

1.4. Реактивы и приборы:

Реактивы

Стирол	9-10 г;
Метилметакрилат	9-10 г;
Перекись бензоила (по заданию);	
Толуол	80-100 мл;
Этанол (гидролизный) или петролейный эфир	400-600 мл

Приборы

Ампулы;
Микробюретка емкостью 5 мл;

Колбы конические емкостью 50 мл;
 Капельная воронка;
 Стаканы емкостью 250 мл;
 Воронка;
 Чашки Петри

1.5. Методические рекомендации по выполнению экспериментальной части

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 г стирола. Ампулы закрывают корковыми пробками. После растворения инициатора ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлаждают ампулы, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде, осаждают в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60-70°C или в вакуум-шкафу при 30-40°C до постоянной массы.

1.6. Форма записи результатов

№ опыта	Загрузка						Т, °С	Время, ч	Выход полимера		Скорость полимеризации	
	Мономер			Инициатор					г	%	%/ %/мин	моль/л·с
	г	моль	моль/л	г	%	моль/л						

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Полимеризация в суспензии

1.1. Цель работы:

Исследование влияния условий полимеризации на свойства полимера, получаемого радикальной полимеризацией в суспензии.

1.2. Подготовка к работе:

1. Изучить закономерности радикальной полимеризации по рекомендованной литературе и конспекту лекций.
2. В рабочей тетради представить:
 - а) схемы реакций отдельных стадий полимеризации;
 - б) кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации в суспензии (зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы от температуры проведения реакции, от времени синтеза, от концентрации инициатора).
3. Написать уравнение полимеризации стирола, метилметакрилата в присутствии перекиси лаурила и динитрила азо-бис-изомасляной кислоты в качестве инициатора.
4. Подготовить и заполнить таблицы для записи результатов.

1.3. Рабочее задание:

1. Провести полимеризацию стирола, метилметакрилата по одной из рецептур, приведенных в таблице, при следующем режиме: 85-90°C -2ч., 98-100°C -1 ч.
2. Определить выход полимера (в г и %).
3. Результаты опытов свести в таблицу.

1.4. Приборы и реактивы:

Реактивы:

Стирол, метилметакрилат (свежеперегнанные) - 20-40 мл;
дистиллированная вода - 40 мл;
перекись лаурила или ДАК - в соответствии с рецептурой;
стабилизатор - в соответствии с рецептурой;

Приборы:

Прибор для суспензионной полимеризации (рис. 1.);
водяная баня;
колба Бунзена;

воронка Бюхнера;

чашка Петри или часовое стекло

Таблица 2

Форма записи результатов

№	Загрузка								T, °C	вре- мя, час.	Выход полимера	
	мономер		инициатор		вода		стабильза- тор				г	%
	г	вес. ч.	Вес. ч.	% от мон.	Вес. ч.	% от мон.	Вес. ч.	% от мон.				

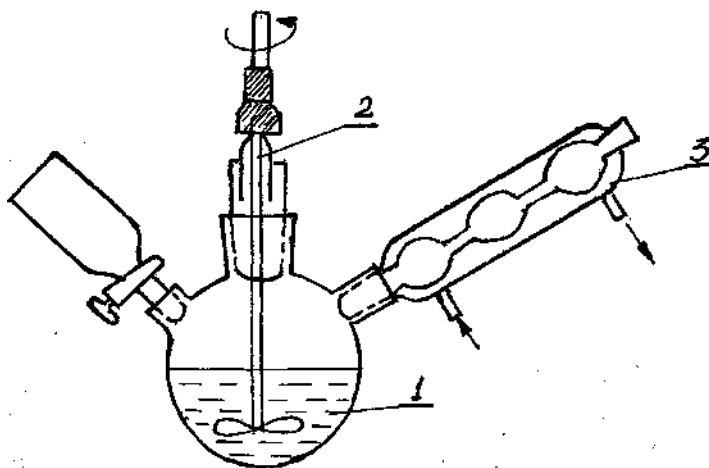


Рис.1 Прибор для суспензионной полимеризации

1 - круглодонная 3^х-горлая колба

2 - мешалка с приводом и гидрозатвором

3 – обратный холодильник

1.5. Методические рекомендации по выполнению экспериментальной части

В стакане (или пробирке) растворяют 0,34 г поливинилового спирта в 60г дистиллированной воды при нагревании до 60°C.

Водный раствор поливинилового спирта, охлажденный до комнатной температуры, заливают в 2^х-3^х-горлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником.

Затем отдельно в мономере растворяют инициатор: перекись лаурила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты. После полного растворения инициатора стирол выливают в колбу.

Включают мешалку, пускают воду в холодильник и опускают колбу в водяную баню. При интенсивном перемешивании поднимают температуру до 80°C и проводят полимеризацию по заданному режиму.

Скорость мешалки регулируют так, чтобы стирол разбивался на отдельные шарики (гранулы) небольшой величины, не соединяясь в общую массу. Установленную в начале процесса постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская остановки мешалки во избежание слипания шариков и образования бесформенного комка полимера

В бане рекомендуется поддерживать заданную температуру, не допуская перегрева

Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полистирола на дно колбы вследствие увеличения их плотности при кратковременной остановке мешалки.

Готовый продукт отфильтровывают, промывают, просушивают и взвешивают.

Промывку осуществляют дистиллированной водой, используя воронку Бюхнера и колбу Бунзена. Промытые гранулы переносят во взвешенную Чашку Петри и сушат при 50°C в термостате или сушильном шкафу.

Таблица 1

Рецептуры для получения полистирола в суспензии (в вес. г)

Компоненты	Номер рецептуры	
	1	2
Стирол	10	10
Вода дистиллированная	60	25
Перекись лаурила	0,5	-
Поливиниловый спирт	0,34	0,5
Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты	-	0,1

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Полимеризация стирола в растворе

Цель работы: синтез полистирола в условиях растворной полимеризации, определение выхода полимера (конверсии мономера), характеристической вязкости его раствора, средней молекулярной массы и степени полимеризации.

Реактивы:

Стирол ($d_4^{20} = 0,906$)	5,0 г
Инициатор (азодиизобутиронитрил)	0,3 г
Изопропиловый (этиловый) спирт	50 см ³

Приборы:

Пробирка (100-150 см³), обратный холодильник, баня водяная, колба Бунзена, воронка Бюхнера, вискозиметр Оствальда - Пинкевича, воронка, цилиндры мерные, пипетки, стаканчики, бюксы, шкаф сушильный, фильтры, секундомер, весы аналитические.

В реактор с обратным холодильником, помещенный в водяную баню, загружают 5 г перегнанного, не содержащего ингибитора стирола, 50 см³ спирта (изопропилового или этилового). В этой смеси растворяют 0,3 г инициатора. Содержимое реактора нагревают и при слабом кипении выдерживают в течение 2,5-3,0 часов. Через 30-40 минут после начала нагревания из раствора начинает выпадать белый осадок полимера. После охлаждения реактора полимер отделяют декантацией, промывают чистым спиртом и сушат на воздухе. Высушенный полимер взвешивают и рассчитывают выход полистирола. $M_{ср.}$ определяют вискозиметрическим методом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

Поликонденсация фенола с альдегидами

1.1. Цель работы:

Практическое изучение процесса неравновесной поликонденсации фенола и формальдегида и свойств получаемых продуктов.

1.2. Подготовка к работе:

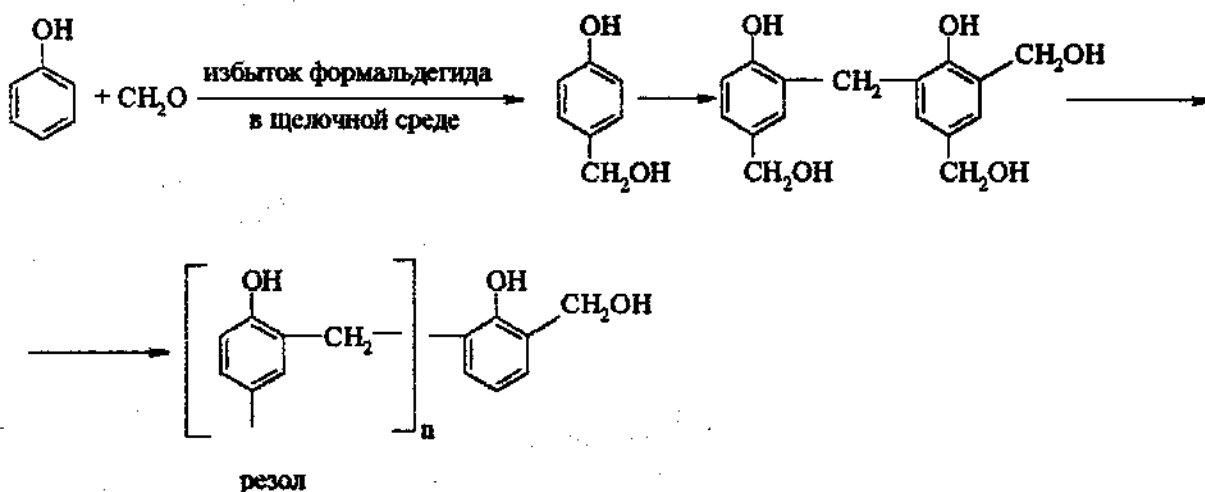
1. Изучить механизм образования резольного полимера, роль молярного соотношения мономеров.

2. В рабочей тетради представить:

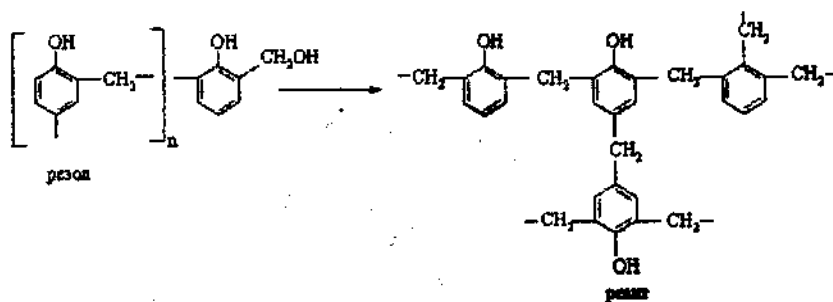
- а) суммарное уравнение синтеза резольного полимера;
- б) химизм отверждения резола.

Образование полиметиленфенолов пространственного строения

1 стадия:



2 стадия



1.3. Рабочее задание:

1. Провести поликонденсацию фенола с формальдегидом при температуре 90°C.
2. Определить линейность строения полимера.
3. Получить резит.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Определение молекулярной массы полимеров химическим методом

Реактивы:

Анилин (х.ч.), свежеперегнанный при рост. 15 мм рт.ст.;
Едкий натр (х.ч.), 0,05 н раствор в 95%-м этиловом спирте;
Фенолфталеин 0,1%-й спиртовой раствор;
Хлороформ перегнанный.

Ход определения:

Навеску 0,25 или 0,5 г измельченного полимера или волокна (отрезки длиной около 2 см) растворяют соответственно в 25 и 50 мл анилина, свежеперегнанного на металлической или масляной бане при 120-140°C. В зависимости от степени измельчения и молекулярной массы полимера продолжительность растворения составляет 20-30 мин.

Полученный раствор охлаждают до 70-75°C и смешивают с равным объемом CHCl_3 . Затем раствор опять охлаждают до 20°C и титруют 0,05 н спиртовым раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Параллельно в тех же условиях проводят «холостой» опыт. При этом титр щелочи устанавливают по бензойной кислоте.

Расчет:

Количество карбоксильных групп A (в г-экв. 10^{-6}) вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{(a - b) \cdot 0,05 \cdot K}{1000 \cdot g},$$

где a – объем 0,05 н спиртового раствора щелочи, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;

b – объем 0,05 н спиртового раствора щелочи, израсходованный на титрование «холостой» пробы (чистого анилина), мл;

K – поправочный коэффициент к титру щелочи;

g – навеска полимера или волокна, г.

По количеству карбоксильных групп A можно приближенно рассчитать среднечисловую молекулярную массу полиэтилентерефталата:

$$M_{cp} = \frac{1}{A}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Определение вязкости и молекулярной массы полимеров

Цель работы:

Измерить вязкость растворов полимера и вычислить его молекулярную массу.

Приборы:

- колбы с притертыми пробками емкостью 25-100 мл,
- градуированная пипетка емкостью 5-10 мл с делениями по 0,2 мл,
- вискозиметр Убеллода с диаметром 0,5-1,5 мм,
- термостат для поддержания температуры измерения с точностью 0,01°C.
- резиновая груша,
- стеклянный фильтр Шотта №1 или №2.

Вискозиметр Убеллода позволяет определить вязкость растворов полимера при различных концентрациях.

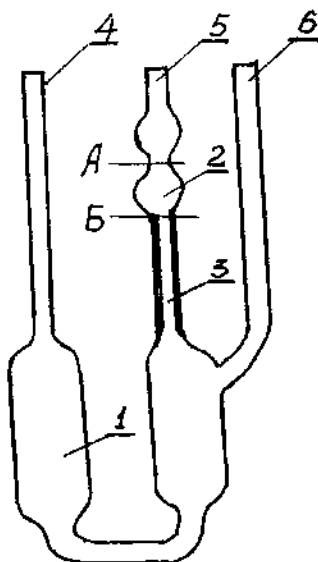


Рис. 1. Вискозиметр Убеллода

- 1 - резервуар;
- 2 - измерительный шарик;
- 3 - капилляр;
- А, Б - метки;
- 4, 5, 6-трубки

Подготовка вискозиметра:

Вискозиметр тщательно моют горячей хромовой смесью, затем большим количеством горячей воды, ополаскивают дистиллированной водой и сушат.

Подготовка полимера:

Образец полимера необходимо очистить от примесей переосаждением и высушить до постоянной массы в вакуум - шкафу.

Приготовление раствора полимера:

Измельченный и высушенный полимер растворяют в подходящем растворителе (для которого в паре с данным полимером имеются табличные данные K и α). Растворитель предварительно необходимо перегнать. Навеску полимера подбирают таким образом, чтобы для исходного раствора полимера относительная вязкость $\eta_{\text{отн.}} = 1,5$ при температуре измерения. Раствор фильтруют от взвешенных частиц через стеклянный фильтр №1 или №2. Для исключения возможности изменения концентрации раствора первую, очень небольшую порцию фильтрата отбрасывают.

Проведение измерений:

В вискозиметр через трубку 4 наливают около 5 мл растворителя, устанавливают вискозиметр в термостат и выдерживают при температуре измерения 10-15 мин. К трубке 5 присоединяют резиновую грушу, закрывают кран на трубке 6 и с помощью груши трижды промывают капилляр 3 и измерительный шарик 2, всасывая жидкость на 1 см выше верхней метки. После этого снова заполняют капилляр и измерительный шарик, открывают кран на трубке 6 и отмечают по секундомеру время истечения растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика 2. Время истечения определяют не менее 5 раз и берут среднее значение. Если результаты измерений отличаются более чем на 0,2 сек., их отбрасывают и соответственно увеличивают число измерений.

Определив время истечения растворителя $t_{0, \text{нач.}}$, сливают растворитель через трубку 4, выдавливая его из капилляра при помощи груши, а затем удаляют остатки растворителя водоструйным насосом, присоединенным к трубке 4.

В сухой вискозиметр через трубку 4 вносят градуированной пипеткой 5 мл раствора полимера и снова устанавливают вискозиметр в термостат. После 15-ти минутного термостатирования промывают капилляр и измерительный шарик указанным выше способом и измеряют не менее 5 раз время истечения раствора t , не забывая при этом открывать кран трубки 6.

Если $\eta_{\text{отн.}}$ исходного раствора окажется значительно больше 1,5, то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя пипеткой определенное количество растворителя. После добавления растворителя раствор тщательно перемешивают нагнетанием воздуха грушей через трубку 5 при закрытом кране трубки 6. Каждый раз после разбавления капилляр и измерительный шарик трижды прополаскивают раствором. Если $\eta_{\text{отн.}}$ меньше 1,5, то приготавливают новый, более концентрированный раствор.

Раствор с $\eta_{\text{отн.}}$ близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы получаемых концентраций были приблизительно одинаковы. Для этого к 5 мл такого раствора последовательно добавляют 0,75; 1,0; 1,25; 2,0 и 4,00 мл растворителя, причем $\eta_{\text{отн.}}$ наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Время истечения получаемых таким образом растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 обозначается t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 (C_1 - концентрация исходного раствора).

По окончании измерений раствор выливают из вискозиметра, а вискозиметр 2-3 раза тщательно промывают растворителем с обязательным многократным промыванием капилляра и измерительного шарика, после чего проверяют время истечения растворителя $t_{0, \text{кон.}}$. Среднее значение t_0 должно воспроизводиться с точностью до 0,2-0,3 с. Результаты измерений вносят в таблицу.

Время истечения растворов при измерении вязкости

Растворитель	Растворы полимера					Растворитель
t_0 , нач.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0 , кон.

Для раствора каждой концентрации проводят 5 измерений и определяют среднее значение и ошибку измерений.

Обработка результатов эксперимента:

Относительная вязкость: $\eta_{отн.} = \frac{t}{t_0}$

Удельная вязкость: $\eta_{уд.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн.} - 1$

Приведенная вязкость: $\eta_{прив.} = \frac{\eta_{уд.}}{C}$

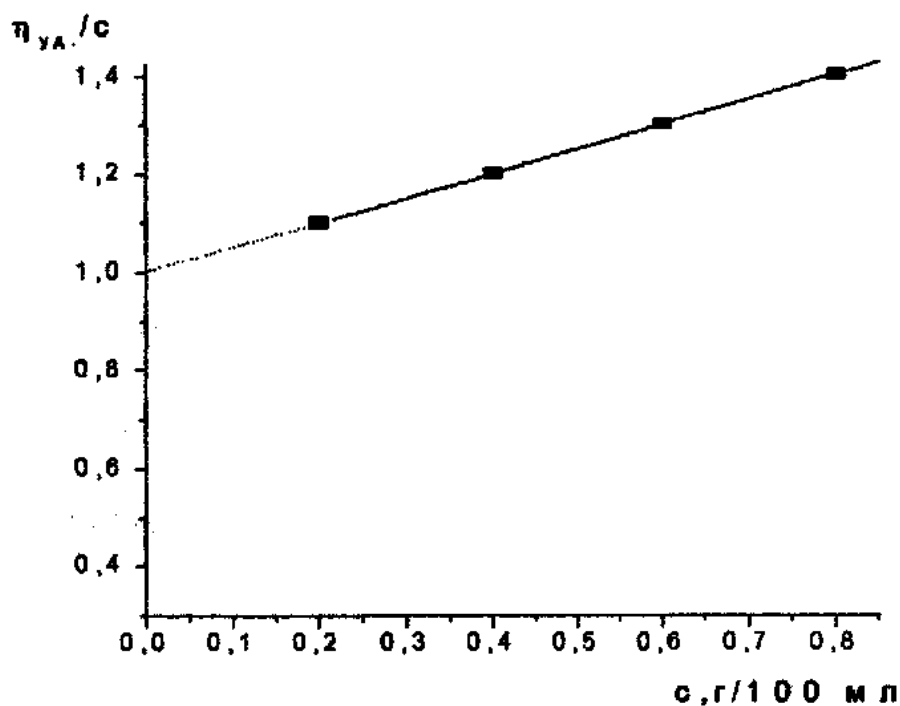


Рис.2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера

Характеристическая вязкость:
$$[\eta] = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд.}}{C} \right)$$

Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера (уравнение Марка – Хаувинка):

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

Значение констант К и α для некоторых пар полимер-растворитель приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полимер	Растворитель	T, °C	K·10 ⁴	α
Полиакрилонитрил (ПАН)	Диметилформамид	25	3,92	0,75
Полиметилметакрилат (ПММА)	Ацетон	20	4,52	0,62
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72
	Толуол	25	1,7	0,69
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,0	0,50
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,52	0,71

Задание:

Получите от преподавателя полимер и растворитель, составьте план исследований. На основе экспериментальных данных рассчитайте молекулярную массу полимера. Результаты эксперимента оформите в виде таблицы и сделайте выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

Качественные реакции полимеров

Для полимеров, как и для низкомолекулярных органических соединений, не существует систематических схем анализа, подобных схеме анализа неорганических веществ. Поэтому при анализе полимеров необходимо проводить предварительные или ориентировочные опыты, которые позволяют выбрать направление исследования. Главной целью этих исследований является обнаружение основных элементов, типа структуры, функциональных групп, установление кислотного или основного характера исследуемого полимера и других специфических реакций.

Опыт 1. Поведение полимеров при внесении в пламя горелки

Наблюдение поведения полимеров в синем конусе пламени горелки является одним из предварительных приемов идентификации. При сжигании полимера одновременно протекает ряд процессов: обезвоживание, термическое

разложение, взаимодействие с водой, выделяющейся при высоких температурах и поэтому действующей как перегретый пар, окислительно-восстановительные реакции и др. Наблюдение за поведением вещества при сжигании может дать ценные сведения о его составе.

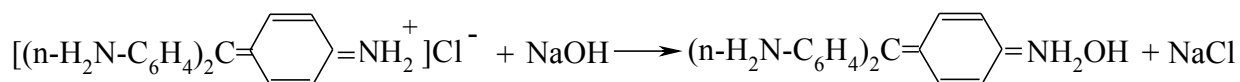
Выполнение анализа. Небольшую пробу полимера помещают на стеклянную лопаточку и вносят в синий конус пламени горелки; при этом отмечают поведение полимера, окраску пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов.

Характеристика полимеров по этим признакам представлена в табл. 1.

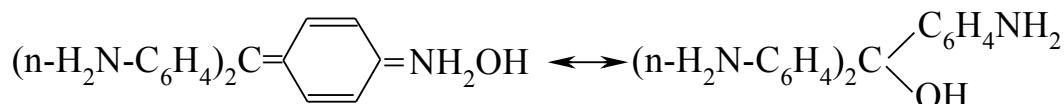
Опыт 2. Реакция с фуксином

При взаимодействии полимеров со щелочным раствором фуксина одна группа полимеров окрашивается в **розовый** цвет, другая – **остается без изменения**.

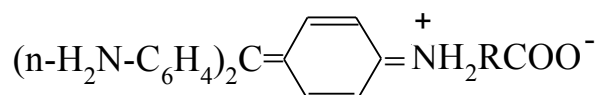
Действие щелочного раствора фуксина на полимеры можно представить следующим образом: п-фуксин, имеющий одно хиноидное кольцо и два бензольных кольца, реагирует со щелочью с образованием основания п-розанилина:



Это соединение при избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование:



При взаимодействии псевдооснования с кислотой образуется кислотная форма п-розанилина, имеющая красно-фиолетовую окраску:



Полимеры, которые в условиях опыта могут выделять кислоты, входящие в звено цепи или разлагаться с выделением кислот, окрашиваются раствором фуксина в розовый цвет.

Реактивы: п-розанилин, насыщенный раствор. Кристалл п-фуксина (для приготовления фуксинсернистой кислоты) около 0,05 г растворяют в 15мл дистиллированной воды и добавляют 10 мл 2 н раствора гидроокиси натрия. Через 10 мин выпадает осадок основания п-розанилина, который отфильтровывают (осадок применяют впоследствии для приготовления новой порции раствора, растворяя его в 2 н растворе гидроокиси натрия). Бесцветный раствор, представляющий собой насыщенный раствор этого основания (концентрация около 0,1%), применяют для реакции. Реактив не теряет своих свойств в течение продолжительного времени.

Выполнение анализа. Небольшую пробу помещают в пробирку с реагентом и кипятят 5 мин, после чего наблюдают окраску.

Окраска соединений п-фуксина с полимерами представлена в табл. 2.

Полимеры метакриловой кислоты, полиимиды, политетрафторэтилен, политрифторэтилен остаются без изменения, что объясняется высокой химической стойкостью этих полимеров в условиях проведения опыта.

Примечание. Эта реакция очень чувствительна и может быть использована не только для качественной реакции на полимер, но и для обнаружения примесей, стабилизаторов и других добавок (например, полиформальдегид, стабилизированный полиамидом, при действии реактива окрашивается в розовый цвет).

Следует иметь в виду, что различные кислоты, как органические (щавелевая, фталевая, малеиновая, адипиновая, пиромеллитовая, уксусная и др.), так и неорганические (серная, соляная, азотная и др.), реагируют с реактивом с образованием окрашенных соединений.

Опыт 3. Реакция Либермана – Шторха – Моравского

Выполнение анализа. Небольшую пробу помещают на фарфоровую пластинку, смачивают несколькими каплями уксусного ангидрида и прибавляют одну каплю серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) так, чтобы она попала в жидкость. Отмечают возникшую окраску жидкости и поверхности полимера и наблюдают изменение окраски в течение 30 мин.

Окраска полимеров по реакции Либермана – Шторха – Моравского представлена в табл. 3.

Приведенные в табл. 1, 2 и 3 свойства полимеров могут служить лишь для предварительного ориентировочного распознавания, за которым должен следовать качественный анализ входящих в состав полимера элементов, затем выполнение реакций, специфических для данного класса полимеров, идентификация по физическим признакам, ИК-спектрам, элементному составу, функциональным группам и др.

Таблица 1. Идентификация полимеров по поведению в пламени и по продуктам пиролиза

Поведение в пламени	Характеристика пламени	Запах	Реакции продуктов пиролиза	Полимеры
1	2	3	4	5
Плавится, горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся пламя, внутри окрашено в синий цвет	Горящего парафина	-	Полиэтилен
То же	То же	То же	-	Полипропилен
- // -	Коптящее пламя	Изобутилена	-	Полиизобутилен
- // -	То же	Фенольный слабый	-	Поликарбонаты
- // -	Светлое пламя	Формальдегида	-	Полиформальдегид
- // -	Синеватое пламя с желтыми краями	Жженого рога	Щелочная	Полиамиды
- // -	То же	Резкий	То же	Полиуретаны
- // -	Желто-зеленая кайма и искры в пламени	Уксусной кислоты, жженой бумаги	Кислая	Полиэфир
Горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Яркое коптящее пламя	Цветочный сладковатый	-	Полистирол
То же	Светящееся	Сладковатый	Кислая	Полиэфир
- // -	Светящееся, синеватое	Острый	Кислая	Полиакрилаты
- // -	Светящееся, слегка коптит	Цветочный	То же	Полиметакрилаты
- // -	Светящееся	Уксусной кислоты	То же	Поливинилацетилен

1	2	3	4	5
- // -	Светящееся, синеватое	Специфический; жира и рыбы	То же	Поливиниловый спирт
- // -	Яркое	Жженой бумаги	- // -	Целлюлоза
- // -	Пламя окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жженой бумаги	- // -	Этилцеллюлоза
- // -	Светящееся, коптящее	Горького миндаля	-	Бензилцеллюлоза
- // -	Яркое, коптящее	Резкий, скипидара	Нейтральная	Натуральный каучук
- // -	- // -	Резкий	Нейтральная или слабокислая	Бутадиеновый каучук
- // -	Яркое, коптящее	То же	То же	Бутадиен-стирольный каучук
Горит, при удалении из пламени гаснет	Коптящее, иногда с зеленой каймой	Резкий запах хлористого водорода	Кислая	Хлорсодержащие
Загорается трудно	Белое	Рыбы, формальдегида	То же	Меламинформальдегидные
То же	-	Фенола, формальдегида	Нейтральная, иногда слабокислая	Фенолформальдегидные

Таблица 2

Обнаружение полимеров по реакции с п-фуксином

Полимеры	Поведение в реактиве
Фенолформальдегидные	Растворяются, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет
Аминоальдегидные ✓ карбамидноформальдегидные ✓ меламиноформальдегидные ✓ анилиноформальдегидные	Растворяются, не окрашивая раствора То же Не растворяются и не окрашиваются
Полиуретаны ✓ полиуретаны на основе сложного эфира ✓ полиуретаны на основе простого эфира	Не растворяются, окрашиваются Не растворяются и не окрашиваются
Полиамиды ✓ капрон ✓ полиамиды на основе диамина ✓ с дикарбоновыми кислотами ✓ полиимиды на основе дифениламина и пиромеллитовой кислоты	Не растворяется, окрашивается То же - //- Не растворяются и не окрашиваются
Поликарбонаты	Не растворяются и не окрашиваются
Полисульфоны	То же
Полимеры на основе олефинов ✓ полиэтилен ✓ полипропилен ✓ полиизобутилен	- // -
Полиакрилаты полимеры акриловой кислоты ✓ полимеры метакриловой кислоты	Не растворяются, окрашиваются Не растворяются и не окрашиваются
Полимеры на основе виниловых соединений ✓ полистирол ✓ поливинилацетат ✓ поливиниловый спирт ✓ поливинилхлорид	Не растворяются, не окрашиваются Не растворяется, окрашивается Не растворяется и не окрашивается Не растворяется, окрашивается
Полиэфиры ✓ полиэфир на основе гликоля и двухосновной кислоты ✓ полиформальдегид	То же Не растворяется и не окрашивается

Элементоорганические полимеры кремнийорганическая смола	То же
Производные целлюлозы простые эфиры целлюлозы ✓ метилцеллюлоза ✓ этилцеллюлоза ✓ гидроцеллюлоза ✓ сложные эфиры целлюлозы ✓ ацетилцеллюлоза ✓ ацетобутиратцеллюлоза	- // - - // - - // - Не растворяется, окрашивается То же
Водорастворимый крахмал	Растворяется, окрашивая раствор в желтый цвет

Таблица 3

**Окраска полимеров, полученная по реакции
Либермана – Шторха – Моравского**

Полимеры	Окраска
Полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, поликарбонаты, полиформальдегид, полиамиды, полистирол, карбамидно- и меламиноформальдегидные, политетрафторэтилен, сополимеры винилхлорида с эфирами акриловой и метакриловой кислот, бутадиеннитрильные сополимеры, ацетилцеллюлоза, ацетопропионат целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, полисульфоны, полиимид, казеиноформальдегидные смолы, терпеновая смола, полиметилметакрилат.	Окраска не изменяется
Поливинилхлорид	Медленно синее, затем зеленеет
Сополимеры винилхлорида с винилацетатом	Медленно зеленеет, синее и буреет
Поливинилиенхлорид	Медленно желтеет
Поливиниловый спирт	Зеленая
Полиэфиры ✓ модифицированные фенолами и маслами ✓ модифицированная маслами, перхлорвинил	Отрицательная, иногда коричневая Красная, коричнево-красная, темно- коричневая Коричневая, переходящая в темно- коричневую
Полиметилакрилат	Медленно становится светло- коричневой

Фенолформальдегидные, фенолфурфурольные, фуриловые и резорциноформальдегидные	Слабо-розовая
Метилцеллюлоза с различным содержанием метоксильных групп	Желтая, оливково-зеленая
Этилцеллюлоза с различным содержанием этоксильных групп	Оранжевая, коричневая, черная
Бензилцеллюлоза	Оранжевая, слабо-коричневая
Канифоль ✓ дигидрометилабиетат ✓ этилабиетат ✓ гидрированная ✓ окисленная (винсол)	Красный цвет до фиолетового, до пурпурного, до зеленого Красный цвет до фиолетового, до синего, до черного Красный цвет до фиолетового, до зеленого, до синего Фиолетовая до коричневой, до черной

Таблица 4. Растворимость полимеров
(«+» растворим; «-» нерастворим, «х» набухает)

Полимер	Растворитель										
	вода	ацетон	4 ^х -хлорис-тый углерод	диметилформ амид	хлоро-форм	этанол	фенол	муравьиная кислота	азотная кислота	кислотасерная	Дихлор- уксусная кислота
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	+	-	-	-	-	-	-				
Поливинилхлорид (ПВХ)	-	-		+	-	-	-				
Перхлорвинил	-	+		+		-	-				
Полиамид-6	-	-	-	-	-	-	+	+		+	
Полиамид-6,6	-	-	-	-	-	-	+	+		+	
Полиакрилонитрил (ПАН)	-	-	-	+	-	-	-				
Полиуретан (ПТМЭГ)	-	+	+	+	+	+	Ф:ДХЭ 40:60		+		
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	-	-	-	"х" при 153°С	-	-	Ф+тетра- хлорэтан при 70°С			+	
Полиэтилен (ПЭ)	выше 100°С раствор в алифатических, ароматических и хлорированных									+	
Полипропилен (ПП)	выше 100°С растворяется в бензоле, толуоле									х 94%	
Полистирол	-	"х"	+	+	+	-	-				
Полиметилметакрилат (ПММА)	-	+	-	-	-	+					

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

1. Качественный анализ полимеров по реакции на продукты разложения

При качественном анализе синтетических полимеров используется наличие в их структуре определенных атомов или групп атомов, склонных к специфическим реакциям. В результате деструктивного разложения полимера такие элементы, как азот, сера, фосфор и галоиды дают характерные реакции.

Приборы:

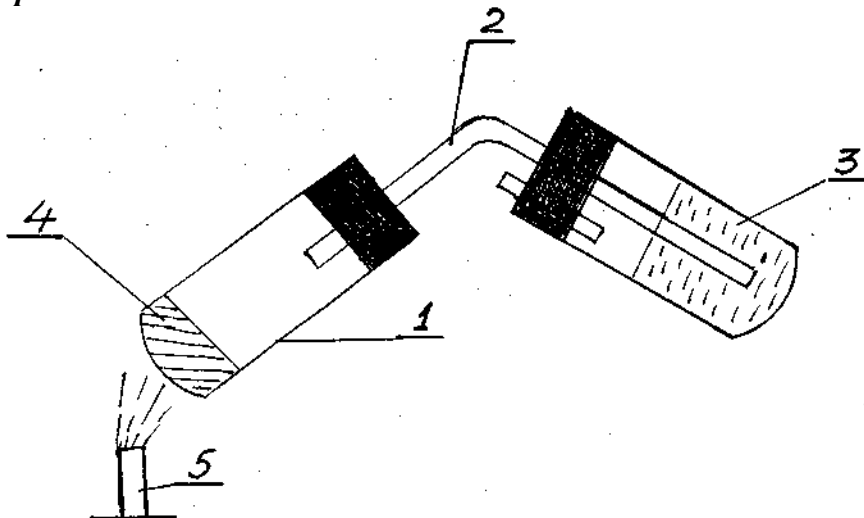


Рис. 1. Прибор для пиролизного разложения полимера

- 1 - термостойкая пробирка для разложения;
- 2 - стеклянная трубка; 3 - поглотитель; 4 - образец полимера;
- 5 - газовая горелка

Реактивы:

Полиэтилен, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил,
полиамид-6, полистирол, поливинилхлорид,
полиэтилентерефталат 0,5-1 г (каждого)
 AgNO_3 , водный раствор 1-2%;
 FeCl_3 , водный раствор 1-3%;
фенолфталеин спиртовой раствор 0,1 %;
 FeSO_4 (кристаллы);
 KMnO_4 (раствор);
Бромная вода;
индикаторная бумага.

Рекомендации по выполнению экспериментальной части

Для проведения пиролиза полимер (0,5-1 г) помещают в пробирку из тугоплавкого стекла (рис.1), соединенную с поглотителем, в который наливают 5-10 мл воды. Быстро нагревают образец и улавливают продукты пиролиза в поглотителе.

По окончании пиролиза стенки прибора ополаскивают водой и определяют реакцию раствора по индикаторной бумаге.

В растворе определяют присутствие иона хлора пробой с нитратом серебра. Положительная реакция на хлор указывает на поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, а также на другие хлорсодержащие смолы.

Кислую реакцию могут давать производные целлюлозы, поливинил-ацетат, полиакрилаты.

Щелочная реакция продуктов пиролиза предполагает присутствие азотсодержащих смол. В растворе азот обнаруживают по следующей методике:

К 1 мл конденсата добавить на кончике шпателя кристаллы железного купороса (FeSO_4). Образование синего осадка берлинской лазури указывает на содержание азота. При низком содержании азота в пробе раствор окрашивается в зеленый цвет, при стоянии пробы окраска переходит в синий цвет.

Рабочее задание:

1. Провести пиролиз выданных образцов полимеров.
2. Проанализировать уловленные продукты пиролиза
3. Сделать заключение об исследованных полимерах, используя табл. 1. данной работы и табл. 1 лаб. работы №1
4. Полученные результаты свести в таблицу.

Полимер	Реакция на продукты разложения
1.	
2.	
3...	

Таблица 1

Идентификация полимеров по продуктам пиролиза

Полимер	Элементарное звено	Реакция на продукты разложения
Полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-]$	Обесцвечивает раствор бромной воды и $KMnO_4$
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} [-CH_2-CH-] \\ \\ Cl \end{array}$	Выделяющийся HCl окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, обнаруживается раствором $AgNO_3$
Полистирол	$\begin{array}{c} [-CH_2-CH-] \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Мономер обесцвечивает раствор бромной воды и $KMnO_4$
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ [-CH_2-C-] \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	Получающийся мономер обесцвечивает раствор бромной воды и $KMnO_4$
Полиамид-6 (капрон)	$\begin{array}{c} [-N-(CH_2)_5-C-] \\ \quad \quad \quad \\ H \quad \quad \quad O \end{array}$	Окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет
Полиэтилентерефталат (лавсан)	$[-CH_2-CH_2-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-O-]$	Лакмусовая бумажка не изменяет своего цвета. На стенках пробирки образуется желтое кольцо.
Полиакрилонитрил (нитрон)	$\begin{array}{c} [CH_2-CH-] \\ \\ CN \end{array}$	Окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

Химия ВМС

1. Получение ВМС методом полимеризации. Мономеры для синтеза. Механизмы полимеризации.
2. Радикальная полимеризация. Инициаторы. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию. Стадии процесса.
3. Катионная полимеризация. Катализаторы. Стадии процесса. Кинетика полимеризации.
4. Анионная полимеризация. Иницирование, рост цепи и обрыв цепи.
5. Анионно-координационная полимеризация. Катализатор Циглера-Натта. Механизм полимеризации.
6. Способы проведения полимеризации (в блоке, в растворе, суспензии, эмульсии).
7. Теория сополимеризации. Различие между радикальной и ионной сополимеризацией.
8. Получение полистирола радикальной и ионной полимеризацией. Химические превращения полистирола.
9. Особенности образования полимеров методом поликонденсации. Теория Карозерса.
10. Классификация процессов поликонденсации. Равновесная поликонденсация. Деструкция и обрыв цепи при равновесной поликонденсации.
11. Синтез полиамидов. Гидролитическая полимеризация лактамов.

Физико-химия полимеров

12. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вискозиметрия.
13. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка.
14. Методы определения средневесовой и среднечисловой молекулярной массы.
15. Классическая теория растворов полимеров Флори-Хаггинса. Константа Хаггинса, вириальные коэффициенты.
16. Равновесие в растворах полимер-растворитель. Термодинамический критерий растворимости.
17. θ -условия, θ -растворитель, θ -температура. Физический смысл θ -температуры.
18. гибкость цепных молекул и ее связь с физико-механическими свойствами полимеров.
19. Конформация полимерных цепей. Условия, допускающие полное «свободное» вращение.
20. Тепловое движение в полимерных телах. Статистический сегмент. Свободно-сочлененная цепь.

Физика полимеров

21. Свойства аморфных и кристаллических полимеров. Термомеханические кривые аморфных полимеров.

22. Высокоэластическое состояние полимеров. Нижний предел молекулярной массы, необходимый для проявления высокоэластической деформации.
23. Кристаллические полимеры. Влияние ориентации на механические свойства полимеров.
24. Химические превращения полимеров (полимераналогичные превращения, сшивание, блок- и привитая сополимеризация).
25. Надмолекулярная структура полимеров.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО ВМС

1. Классификация полимеров по химическому составу, по величине молекулярной массы, по происхождению, по строению основной цепи.
2. Классификация полимеров по химической природе основной цепи, по форме макромолекул, по способу получения, по отношению к нагреву.
3. Полимеризация. Гетеролитический и гомолитический разрыв валентных связей. Радикальная полимеризация. Механизм и стадии радикальной полимеризации. Инициаторы радикальной полимеризации.
4. Кинетика радикальной полимеризации. Реакции передачи цепи. Рекомбинация. Рост макрорадикалов и обрыв цепи. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию (температуры, природы катализатора, концентрации мономера, давления). Радикальная сополимеризация. Теория сополимеризации.
5. Каталитическая полимеризация. Отличительные черты по сравнению с радикальной. Инициирование, рост макроионов, прекращение роста.
6. Катионная полимеризация. Возникновение активного центра. Катализаторы. Пример каталитической полимеризации в присутствии SnCl_4 .
7. Кинетика катионной полимеризации (зависимость скорости полимеризации от количества катализатора, степени полимеризации от количества инициатора и мономера). Роль сокатализатора в катионной полимеризации.
8. Анионная полимеризация. Катализаторы. Механизм анионной полимеризации в присутствии амида калия в среде жидкого аммиака.
9. Способы осуществления процесса полимеризации (блочная, в растворе, эмульсионная и суспензионная).
10. Ионная сополимеризация. Различия между радикальной и ионной сополимеризацией. Теория сополимеризации.
11. Полимеры непредельных ароматических углеводородов. Полистирол. Сырье, механизм полимеризации.
12. Способы получения полистирола. Химические превращения полистирола. Получение ионообменных смол.
13. Поликонденсация. Особенности образования полимера. Теория Карозерса. Классификация процессов поликонденсации.
14. Термодинамика поликонденсации. Механизм равновесной поликонденсации. Процессы деструкции и обрыва цепи при равновесной поликонденсации.

15. Способы получения полиэтилентерефталата. Сырье. Химизм процесса. Особенности получения из диметилтерефталата (ДМТ) и этиленгликоля, из терефталевой кислоты и этиленгликоля.
16. Синтез полиамидов. Сырье. Промышленные способы получения. Гидролитическая полимеризация лактамов.
17. Химические превращения полиамидов (замещение водорода в амидных группах, взаимодействие с формальдегидом в присутствии кислот).
18. Методы определения молекулярных масс полимеров. Средневесовая и среднечисловая молекулярные массы. Осмометрический метод.
19. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров. Определение степени свертнутости и формы макромолекул вискозиметрически (значение показателя «а» в уравнении Марка-Куна-Хаувинка).
20. Диффузионный метод определения средневесовой молекулярной массы. Метод Ламма. Метод ультрацентрифугирования.
21. Светорассеяние как метод определения средневесовой молекулярной массы. Химический метод определения молекулярной массы.
22. Растворы полимеров. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров. Термодинамический критерий растворимости. Оценка гибкости цепи. Понятия «хороший» и «плохой» растворитель.
23. Классическая теория растворов полимеров Флори-Хаггинса. Зависимость осмотического давления от концентрации полимера в растворителе. Константа Хаггинса, вириальные коэффициенты и их физический смысл.
24. Равновесие в растворах полимер-растворитель. Возможные случаи расслоения системы аморфный полимер-растворитель. θ -условия, θ -растворитель, θ -температура. Физический смысл θ -температуры. «Невозмущенные» макромолекулы.
25. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов (относительная, удельная, приведенная, характеристическая).
26. Гибкость цепных молекул и ее связь с физико-механическими свойствами полимеров. Потенциальное значение энергии внутреннего вращения. Перемещение отдельных гибких участков макромолекул.
27. Конформация полимерных цепей. Основные виды конформаций. Внутреннее вращение макромолекул. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота. Условия, допускающие полное «свободное» вращение.
28. Тепловое движение в полимерных телах. Понятие о статистическом сегменте. Термодинамическая гибкость цепи. Кинетическая гибкость цепи. Свободно-сочлененная цепь.
29. Наиболее вероятное среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы. Термодинамическая вероятность цепи. Параметр жесткости цепи. Факторы, определяющие гибкость цепи полимера (величина потенциального барьера вращения, молекулярная масса, частота пространственной сетки, размер заместителей, температура).

30. Способность полимеров к кристаллизации (строение цепи, энергия межмолекулярного взаимодействия, гибкость цепи, плотность упаковки молекул).
31. Свойства аморфных и кристаллических полимеров. Термомеханические кривые аморфных полимеров. Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимеров.
32. Высокоэластическое состояние полимеров (термодинамика). Нижний предел молекулярной массы, необходимый для проявления высокоэластической деформации.
33. Вязкотекучее состояние полимеров. Кристаллические полимеры. Кривая растяжения кристаллического полимера. Влияние ориентации на механические свойства полимеров.
34. Структура и основные свойства полимерных тел. Аморфные и кристаллические полимеры. Температура стеклования. Механизм кристаллизации.
35. Химические превращения полимеров. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (сшивание, блок- и привитая сополимеризация).
36. Химические превращения полимеров. Полимераналогичные превращения (получение полимеров, сульфирование, модификация, сульфохлорирование и т.д.).
37. Надмолекулярная структура полимеров.

ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «Высокомолекулярные соединения»

Контрольная работа №1

1. Что является катализатором анионной полимеризации:
 - а) вещества основного, электродонорного характера, щелочные металлы, их гидриды и амиды;
 - б) органические соединения металлов 1 и 2 групп периодической системы Д.И. Менделеева;
 - в) органические пероксиды, гидроперекиси, азотсоединения;
 - г) протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4) и кислоты Льюиса (соединения формулы MeX_n , где Me - металл, X - галоген: BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4)?
2. Во сколько раз изменится средняя степень полимеризации \bar{x} полимера при полимеризации метилакрилата в массе, инициированной разложением азо-бис-изобутиронитрила при 70°C , если увеличить концентрацию инициатора в 4 раза (влиянием реакции передачи цепи пренебречь):
 - а) не изменится;
 - б) увеличиться в 2 раза;
 - в) уменьшится в 2 раза;

- г) уменьшится в 4 раза;
- д) увеличиться в 4 раза.

3. При радикальной сополимеризации стирола (А) и винил ацетата (В) константы сополимеризации равны $r_A=55$ и $r_B=0,01$. Соплимер какой структуры образуется, если мономерная смесь имела состав 1:1?

- а) АААА В АААА;
- б) ВВВВ А ВВВВ;
- в) АВАВАВАВ;
- г) ААААВВВВ.

Контрольная работа №2

1. Какие мономеры нужно выбрать для получения полимера класса полиамидов?

- а) $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$;
- б) $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$;
- в) $\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$;
- г) $\text{NaO}-\text{R}-\text{ONa} + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$.

2. Как можно повысить молекулярную массу полимера, получаемого методом обратимой поликонденсации при данной степени превращения «Р»?

- а) повышением температуры;
- б) повышением концентрации катализатора;
- в) удалением выделяющегося НМС;
- г) введением монофункционального мономера.

3. Как изменится молекулярная масса поликонденсационного полимера, если в мономерную смесь ввести монофункциональный мономер?

- а) не изменится;
- б) увеличится;
- в) уменьшится.

Контрольная работа №3

1. Какими методами можно определить среднемассовую молекулярную массу полимера:

- а) методами светорассеяния, ультрацентрифугирования, диффузионным;
- б) измеряя свойства, зависящие от числа частиц в растворе: осмотическое давление, эбулио- и криоскопия;
- в) измеряя вязкость растворов;
- г) химический метод по количеству концевых групп.

2. Что можно сказать о качестве растворителя, если зависимость приведенной вязкости раствора полимера от концентрации описывается уравнением:

$$\eta_{\text{прив.}} = [\eta] + 0,6 \cdot [\eta]^2 \cdot C$$

- а) хороший растворитель;

- б) 9-растворитель;
- в) плохой растворитель;
- г) однозначно ответить нельзя.

3. Зависимость осмотического давления от молекулярной массы полимера и природы растворителя в соответствии с выводами Флори-Хаггинса выражается уравнением:

$$\frac{\Pi}{C_2} = RT \cdot (A_1 + A_2 \cdot C_2).$$

Как графически можно представить эту зависимость для полимергомологов в одном растворителе:

- а) все прямые, пересекающихся в одной точке $\left(\frac{RT}{M_2} \right)$;
- б) параллельные прямые с наклоном в зависимости от константы Хаггинса;
- в) прямые, параллельные оси абсцисс ($A_2=0$).

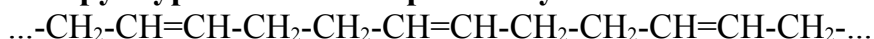
Тестовые контрольные вопросы по дисциплине «Химия высокомолекулярная химия»

1. Можно ли назвать макромолекулой полимера молекулу олеиновой кислоты:



- Ответ 1: да
 Ответ 2: нет

2. Укажите структурное звено макромолекулы:



- Ответ 1: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
 Ответ 2: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 Ответ 3: $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=-$
 Ответ 4: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

3. Степень полимеризации макромолекулы равна ...

- Ответ 1: отношению молекулярной массы макромолекулы к молекулярной массе структурного звена
 Ответ 2: выходу полимера в реакции его образования
 Ответ 3: отношению молекулярной массы структурного звена к молекулярной массе макромолекулы
 Ответ 4: отношению массы мономера к массе образовавшегося полимера

4. Чему равна молекулярная масса макромолекулы полипропилена, если степень полимеризации $n = 1000$?

- Ответ 1: 140 000
 Ответ 2: 42 000
 Ответ 3: 28 000
 Ответ 4: 10 000

5. Чему равна средняя молекулярная масса полиэтилена, если N макромолекул имеют молекулярную массу 280000, N макромолекул - 18000 и N макромолекул - 2000 ?

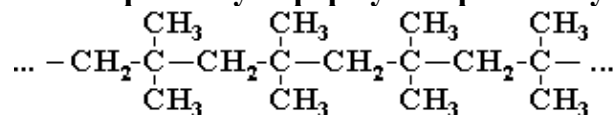
Ответ 1: 10 000

Ответ 2: 28 000

Ответ 3: 100 000

Ответ 4: 128 000

6. Определите геометрическую форму макромолекулы:

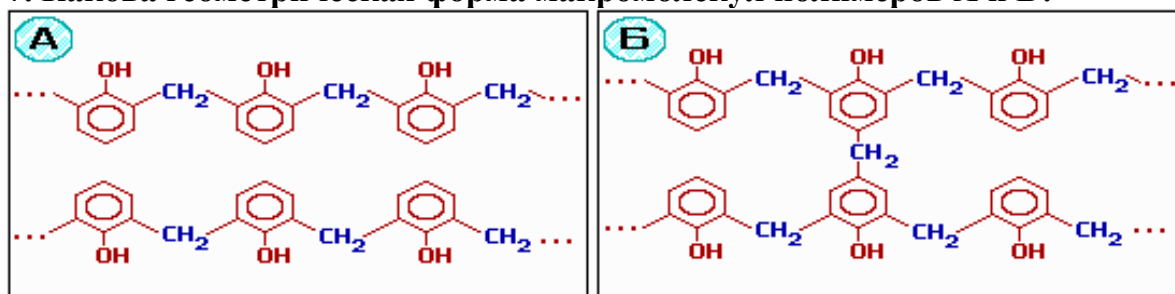


Ответ 1: разветвленная

Ответ 2: линейная

Ответ 3: пространственная

7. Какова геометрическая форма макромолекул полимеров А и Б?



Ответ 1: А - линейная форма; Б - пространственная форма

Ответ 2: А - линейная форма; Б - разветвленная форма

Ответ 3: А - разветвленная форма; Б - пространственная форма

Ответ 4: А - пространственная форма; Б - разветвленная форма

8. При переработке полимеров в изделия часто используют метод литья расплава полимера в заготовленные формы. Какие полимеры можно использовать на этой стадии переработки?

Ответ 1: только линейные

Ответ 2: только разветвленные

Ответ 3: линейные и разветвленные

Ответ 4: пространственные

Ответ 5: любые

9. Какое химическое строение имеют макромолекулы поливинилхлорида:

а) $\dots - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \dots$;

б) $\dots - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \dots$?

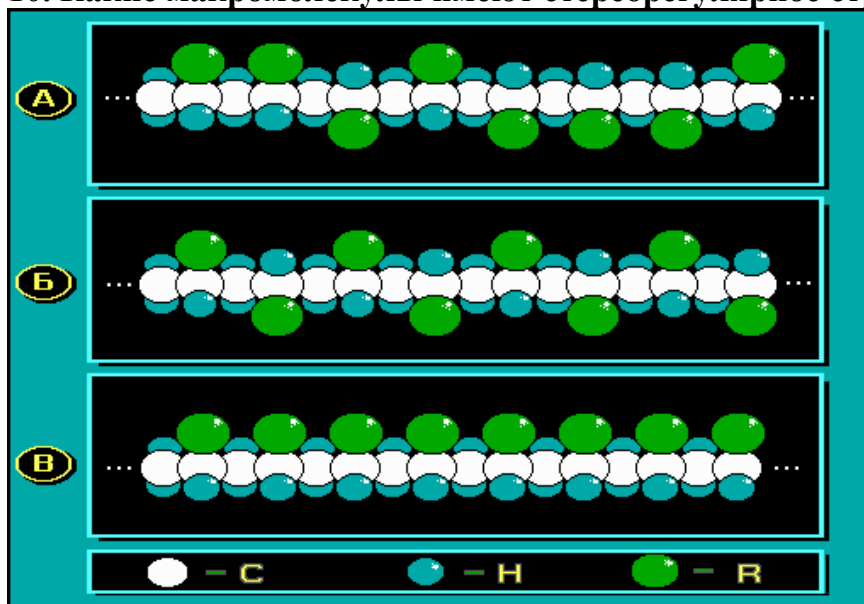
Ответ 1: а - регулярное, б - нерегулярное строение

Ответ 2: а и б - регулярное строение

Ответ 3: а и б - нерегулярное строение

Ответ 4: а - нерегулярное, б - регулярное строение

10. Какие макромолекулы имеют стереорегулярное строение?



Ответ 1: А, Б

Ответ 2: Б, В

Ответ 3: А, Б, В

Ответ 4: А, В

Ответ 5: А

Ответ 6: В

11. Какие признаки отличают полимеры от низкомолекулярных соединений:

- | | |
|------------------------------------|------------------------|
| а) плохая растворимость; | е) эластичность; |
| б) набухание при растворении; | ж) низкая хрупкость; |
| в) низкая вязкость растворов; | з) термопластичность; |
| г) высокая вязкость растворов; | и) термореактивность; |
| д) неспособность к кристаллизации; | к) электропроводность? |

Ответ 1: б, г, е, ж

Ответ 2: а, б, д, з, и, к

Ответ 3: б, г, д, е, з, и

Ответ 4: а, б, в, ж, к

12. Какие свойства полимеров можно объяснить гибкостью макромолекул:

- высокая температура разложения;
- эластичность каучуков;
- прочность органических стекол;
- горючесть?

Ответ 1: а, б

Ответ 2: а, г

Ответ 3: а, б, в

Ответ 4: б, в

Ответ 5: все перечисленные свойства

13. Сравните гибкость макромолекул:

А. $[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$; Б. $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$.

Ответ 1: А = Б

Ответ 2: А > Б

Ответ 3: А < Б

Ответ 4: в таких полимерах гибкость не проявляется

14. Какие полимеры могут использоваться в производстве волокон?

Ответ 1: любые, независимо от гибкости макромолекул

Ответ 2: линейные, гибкоцепные

Ответ 3: пространственные, жесткоцепные

Ответ 4: линейные, жесткоцепные

Ответ 5: линейные и разветвленные, гибкоцепные

15. Укажите признаки реакции полимеризации:

а) реакция замещения;

д) процесс ступенчатый;

б) реакция отщепления;

е) разный элементный состав полимера и мономера;

в) реакция присоединения;

ж) одинаковый элементный состав полимера и мономера.

г) процесс цепной;

Ответ 1: в, д, ж

Ответ 2: в, г, ж

Ответ 3: б, д, е

Ответ 4: а, г, е

Ответ 5: в, г, е

16. К какому типу реакций относится поликонденсация?

Ответ 1: присоединения

Ответ 2: отщепления (элиминирования)

Ответ 3: замещения

Ответ 4: изомеризации

Ответ 5: окисления-восстановления

17. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в полимеризации:

а) $HOOC-CH=CH-COOH$

г) $C_2H_5-C_6H_4-COOH$

б) $CH_2=CCl_2$

д) $H_2N-(CH_2)_5-COOH$

в) $HO-CH_2CH_2-OH$

е) $HO-CH_2CH_2CH_2-COOH$

Ответ 1: в, д, е

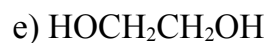
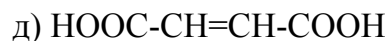
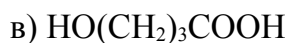
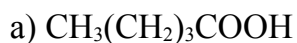
Ответ 2: б

Ответ 3: а, б, г

Ответ 4: в, д

Ответ 5: а, б

18. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в поликонденсации:



Ответ 1: а+г, б, в, д+е

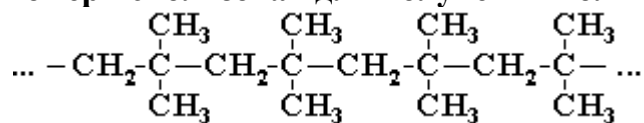
Ответ 2: в, д, е

Ответ 3: б, в, е

Ответ 4: б, в, д+е

Ответ 5: б, г+д, е

19. Какой мономер использован для получения полимера:



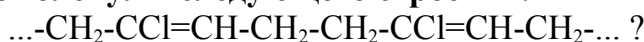
Ответ 1: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

Ответ 2: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ответ 3: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Ответ 4: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

20. Какова формула мономера, если при его полимеризации образуются макромолекулы следующего строения:



Ответ 1: $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$

Ответ 2: $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$

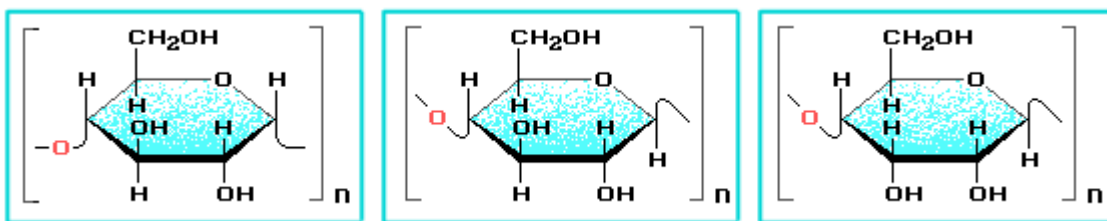
Ответ 3: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{Cl}$

Ответ 4: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

21. Какая формула соответствует капрону?

А $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}]_n$	Г $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}]_n$
Б $[-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}]_n$	Д $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$
В $(-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-)_n$	Е $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2)]_n$

22. Какая из приведенных структур соответствует макромолекулам целлюлозы?



23. Укажите составные части структурного звена полинуклеотидов (нуклеиновых кислот).

Ответ 1: азотистое основание, остаток глюкозы и остаток фосфорной кислоты

Ответ 2: азотистое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фосфорной кислоты

Ответ 3: гетероциклическое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фтороводородной кислоты

Ответ 4: азотистое гетероциклическое основание, углеводородный остаток и остаток серной кислоты

24. Что оказывает преимущественное влияние на способность ДНК к образованию двойной спирали?

Ответ 1: пространственное строение углеводных остатков

Ответ 2: наличие атомов фосфора в главной цепи

Ответ 3: пространственное строение остатков фосфорной кислоты

Ответ 4: строение азотистых оснований

25. Какие природные полимеры имеют разветвленное строение макромолекул:

а) амилоза;

г) нуклеиновые кислоты;

б) амилопектин;

д) натуральный каучук;

в) белки;

ж) целлюлоза ?

Ответ 1: а, б

Ответ 2: б

Ответ 3: б, в

Ответ 4: в

Ответ 5: г, д

Ответ 6: ж

Литература

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. //Ю.Д.Семчиков. М.: Academia, 2010. – 367 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров. - М.: Юрайт. -2013.- 602 с.
3. Odian G. Principles of Polymerization.-Wiley-Interscience: New York.- 1991
4. Тугов И.И. Химия и физика полимеров. // И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. М.: Химия, 2002. - 432 с.
5. Сахаров И.Ю. Высокомолекулярные соединения. Лекция. - М.: РЭА, 2003.
6. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. – М.: Колос, 2008.
7. Титорский И.А., Дулина О.А. Высокомолекулярные соединения. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 72 с.
8. Симбирских Е.С. Свойства растворов высокомолекулярных соединений. - Мичуринск: Изд-во МичГАУ, 2006. - 25 с.
9. А. А. Тагер. Физическая химия полимеров. // Под ред. А. А. Аскадского. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Научный мир, 2007
10. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. - М.: Наука.- 1990.
11. Практикум по химии и физике полимеров. //Под ред. В.Ф.Куренкова. - М.: Химия. - 1995.
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям. // Под ред. В.А.Кабанова. М.: Химия, 1985. – 223 с.
13. Шишонок М.В. Структура полимерных тел. //М.В. Шишонок. Мн.: БГУ, 2003. – 38 с.
14. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000. – 192 с.
15. Виноградова С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000. – 371 с.

Т.М.Чигорина
«Высокомолекулярные соединения»
Практикум

для студентов химико-технологического факультета (бакалавриат), направление –
химия (04.03.01)

Подписано в печать 25.01.18 г. Формат 60х84 1/16.
Гарнитура Таймс. Бумага офсетная. Усл.печ.л. 2,92
Тираж 100 экз.

Полиграфический центр ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный
университет им. К.Л.Хетагурова»
362025, г. Владикавказ, ул. Ватутина, 46