

Министерство образования и науки Российской Федерации
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Инженерно-физический факультет

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Лабораторный практикум
для студентов направления подготовки 18.04.01
«Химическая технология»



Благовещенск
2023

Получение полимеров : лаб. практикум / сост. Т. А. Родина; Амур. гос. ун.
- Благовещенск: АмГУ, 2023. – 37 с.

Пособие предназначено для студентов 1 курса направления подготовки магистратуры 18.04.01 «Химическая технология» и является частью методического обеспечения дисциплины «Химия и технология полимеров».

Практикум включает лабораторные работы по методам синтеза высокомолекулярных соединений, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания о способах и приемах получения полимеров, освоить методические приемы и сформировать практические навыки их синтеза и идентификации с применением безопасных условий работы с химическими реактивами, лабораторными установками, оборудованием и приборами. Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки магистратуры 18.04.01 «Химическая технология» и рабочей программой дисциплины «Химия и технология полимеров».

В авторской редакции

Рецензенты: О.А. Бредюк, к.х.н., научный сотрудник ИГиП ДВО РАН;
Ю.А. Гужель, к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии АмГУ.

© Амурский государственный университет, 2023

© Т.А. Родина, составление, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
Приемы и методы работы.....	5
Техника безопасности.....	11
Порядок выполнения экспериментальных работ и оформление рабочего журнала.....	16
Лабораторная работа. Радикальная полимеризация стирола в массе при различных концентрациях инициатора.....	18
Лабораторная работа. Радикальная полимеризация стирола в массе. Определение выхода полимера весовым методом.....	21
Лабораторная работа. Окислительно-восстановительная полимеризация акрилонитрила.....	24
Лабораторная работа. Синтез полиэфира из фталевого ангидрида и этиленгликоля.....	26
Лабораторная работа. Получение новолака поликонденсацией фенола с формальдегидом в кислой среде.....	30
Лабораторная работа. Получение олигомеров резольного типа из фенола и формальдегида в присутствии аммиака.....	33
Библиографический список.....	36

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Химия и технология полимеров» является частью образовательной программы подготовки магистров по направлению 18.04.01 «Химическая технология». Целью изучения дисциплины является формирование и закрепление знаний о полимерных соединениях, их свойствах, реакционной способности и способах применения для решения теоретических и прикладных задач профессиональной деятельности. Полученные знания будут необходимы для освоения дисциплины «Технология производства базовых полимеров». Формирование теоретических представлений о полимерах невозможно без выполнения лабораторного практикума. Проведение лабораторных работ не только способствует закреплению практических навыков экспериментальной работы, но и является источником новых знаний.

В пособии представлены лабораторные работы по получению полимеров различных классов методами полимеризации поликонденсации.

В результате освоения лабораторного практикума по дисциплине студент должен демонстрировать следующие результаты образования:

1) Знать: основные понятия химии ВМС, классификацию полимеров, их химические свойства, характеристику важнейших представителей, теоретические основы процессов полимеризации и поликонденсации, факторы, влияющие на направление и скорость процессов, способы проведения процессов полимеризации и поликонденсации, принципы синтеза полимеров стереорегулярного строения.

2) Уметь: выполнять основные химические операции, проводить экспериментальные работы по получению высокомолекулярных соединений, планировать синтез, применять приемы безопасной работы, использовать основные методы химического исследования веществ и соединений.

3) Владеть: современной химической научной терминологией; навыками составления химических формул и уравнений реакций, выполнения расчетов при осуществлении синтезов, экспериментальными методами синтеза высокомолекулярных веществ, физико-химическими методами их идентификации.

ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

В химической лаборатории широко используется стеклянная посуда и оборудование. Они изготавливаются из химически стойкого стекла, термически стойкого стекла или термически и химически стойкого стекла. Конструкция лабораторных установок определяется условиями проведения реакции, свойствами исходных и конечных продуктов. В настоящее время широко используется стеклянная посуда, снабженная конусными (нормальными) взаимозаменяемыми шлифами, которые обеспечивают герметичность прибора. Шлифы бывают не только конические, но и плоские (например, у эксикаторов), цилиндрические и шаровые (рисунок 1). Номер шлифа численно равен размеру его наибольшего диаметра a в миллиметрах.

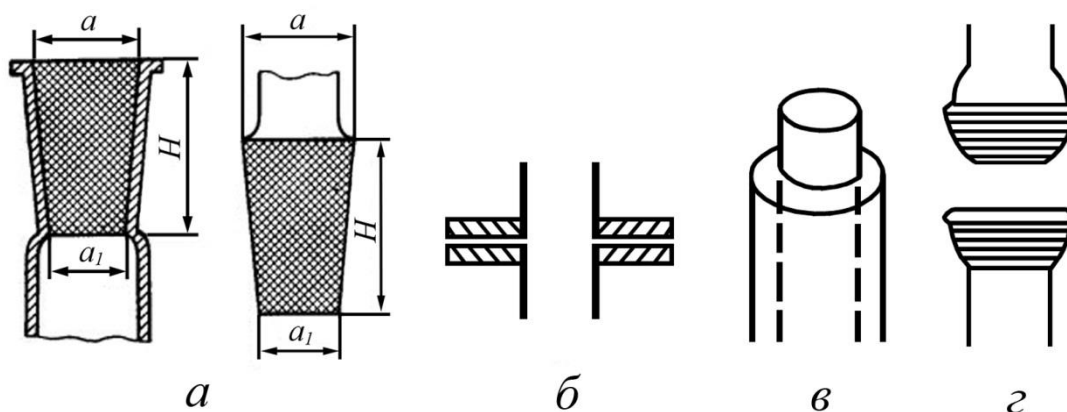


Рисунок 1 – Шлифы: (а) конусный (муфта и керн); (б) плоский; (в) цилиндрический; (г) шаровый.

С нормальными шлифами изготавливаются плоскодонные и круглодонные колбы, двух- и трехгорлые круглодонные колбы, алонжи и форштоссы различных типов, тройники, насадки, пробки, капельные воронки, холодильники и др. Для соединения химической посуды со шлифами разных размеров используют стеклянные переходы. Некоторые виды посуды приведены на рисунке 2.

Шлифы должны быть смазаны. Смазку конического шлифа лучше всего производить, нанося небольшое количество смазки на среднюю часть керна так, чтобы образовалось кольцо, затем вращением керна в муфте равномерно распределяют по всей поверхности шлифа. Правильно смазанный шлиф кажется прозрачным. При работе при нормальном давлении используют вазелин.

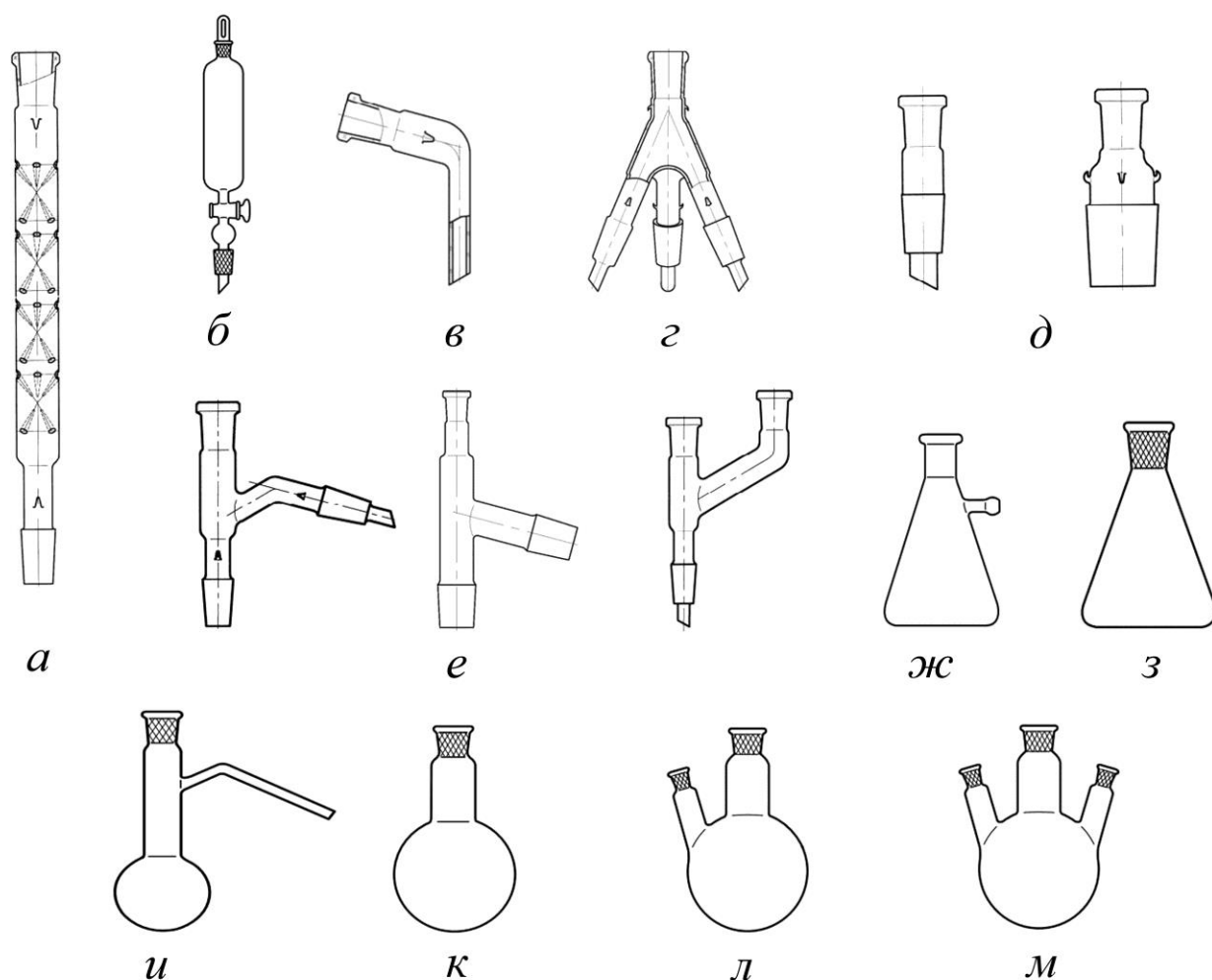


Рисунок 2 – Химическая посуда для сборки лабораторных установок: (а) дефлегматор; (б) капельная воронка; (в) алонж; (г) алонж «паук»; (д) переходники; (е) насадки; (ж) колба Бунзена; (з) колба плоскодонная; (и) колба Вюрца; (к) колба круглодонная; (л) колба двухгорлая; (м) колба трехгорлая.

Наряду со стеклянной посудой применяют лабораторную фарфоровую посуду: воронки Бюхнера, ступки и пестики, чашки для выпаривания, стаканы, кружки и др. Фарфоровая посуда устойчива к действию кислот и щелочей, но ее нельзя нагревать до температуры выше 100 °С.

Лабораторные установки с помощью лапок, зажимов и муфт монтируют на штативах. Для того чтобы лапки и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние нужно закреплять открытой частью вверх. Следует следить за тем, чтобы на лапках и зажимах были прокладки.

Выбор нагревательных приборов зависит от свойств веществ, с которыми ведется работа, и от температуры, до которой они должны быть нагреты. Водя-

ная баня, представляющая собой стакан с водой, обеспечивает мягкое нагревание до температуры не выше 100 °С. Для контроля температуры водяной бани, в нее опускают термометр. На водяной бане нагревают горючие жидкости с температурой кипения ниже 100 °С, при этом поблизости не должно быть источников открытого пламени. При нагревании растворов спирта, ацетона, бензола можно подогреть водяную баню электрической плиткой с закрытым обогревом, но при этом вся нагревательная поверхность плитки должна быть закрыта дном бани. Водяные бани нельзя применять для нагревания сосудов, содержащих металлический калий или натрий. При нагревании до более высоких температур используют песочные бани, колбонагреватели, электрические плитки с закрытой спиралью. Для проведения реакции в кипящем растворителе с температурой кипения ниже 120–130 °С применяют круглодонную колбу с водяным обратным холодильником. Если температура кипения растворителя выше 120–130 °С, вместо водяного холодильника используется воздушный. Различные типы холодильников приведены на рисунке 3. Следует помнить, что кипятить горючие жидкости в открытом сосуде, не снабженном холодильником, категорически запрещается.

Приливание жидкостей в процессе реакции производят с помощью капельных воронок. Твердое вещество обычно засыпают шпателем через тубус колбы.

В химических лабораториях целый ряд операций (фильтрование, сушка) производят под вакуумом. Для создания вакуума широко используются водоструйные насосы. Разрежение, создаваемое водоструйным насосом, лимитируется упругостью паров воды и, следовательно, зависит от ее температуры. При достаточном напоре водоструйные насосы создают вакуум в 8–15 мм рт. ст. Для фильтрования используют цилиндрическую воронку с сетчатым дном (воронку Бюхнера) и толстостенную коническую колбу (колбу Бунзена). На сетчатое дно воронки накладывают лист фильтровальной бумаги, по размерам точно совпадающий с площадью дна воронки, а колбу подключают к водоструйному вакуум-насосу. Между водоструйным насосом и колбой устанавливают проме-

жуточную емкость (например, двухгорлую склянку Вульфа) (рис. 4).

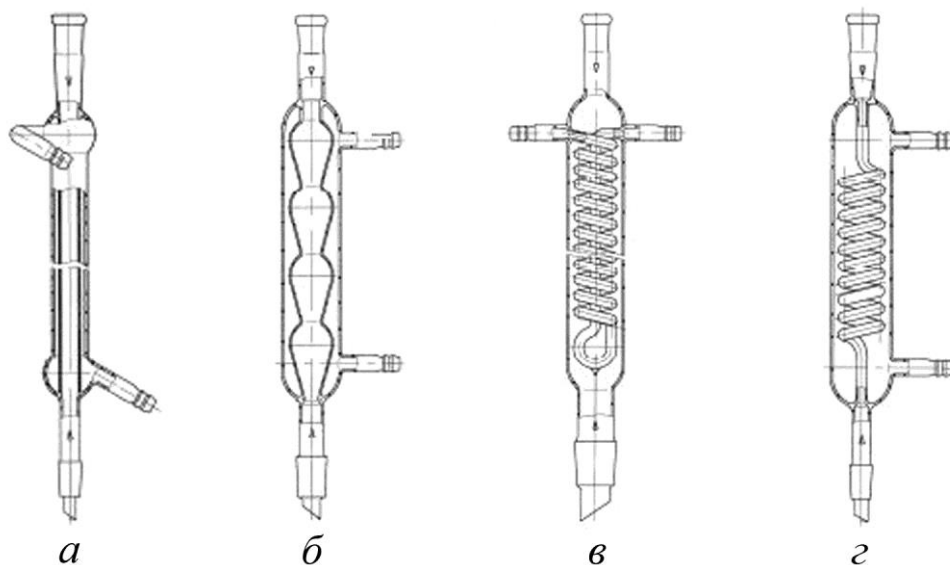


Рисунок 3 – Холодильники: (а) с прямой трубкой (Либиха); (б) шариковый; (в) спиральный с внутренним охлаждением; (г) спиральный с наружным охлаждением.

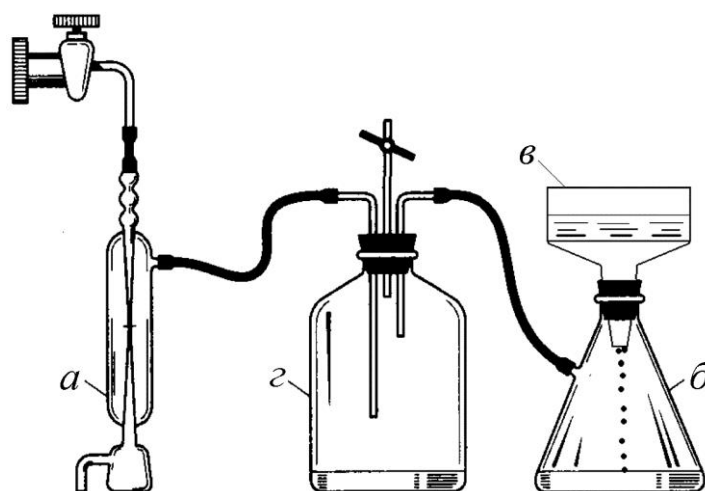


Рисунок 4 – Установка для фильтрования под вакуумом: (а) водоструйный насос; (б) колба Бунзена; (в) воронка Бюхнера; (г) предохранительная склянка.

Если в процессе фильтрования уменьшается напор воды, промежуточная емкость предотвращает засасывание воды в колбу Бунзена. Перед началом фильтрования фильтровальную бумагу, находящуюся на дне воронки, смачивают растворителем, включают вакуум-насос (при этом бумага присасывается к дну воронки) и приступают к фильтрованию. Размеры воронки Бюхнера и колбы Бунзена должны соответствовать количеству осадка и объему фильтрата.

Собранный на фильтре осадок тщательно отжимают стеклянной пробкой до тех пор, пока не перестанет капать маточный раствор. При этом происходит устранение трещин в осадке. Затем осадок промывают растворителем, из которого велось выделение продукта, или каким-либо другим растворителем, в котором этот осадок плохо растворим. Промывку производят небольшими порциями. При этом сначала колбу Бунзена соединяют с атмосферой и пропитывают осадок на фильтре промывной жидкостью. Затем в колбе создают вакуум и промывную жидкость тщательно отсасывают. Эту операцию повторяют несколько раз. После этого осадок снимают с фильтра и сушат. При фильтровании очень мелких осадков на дно воронки Бюхнера кладут два-три слоя фильтровальной бумаги.

Очень часто в лабораторной практике для отделения твердой фазы от жидкой пользуются стеклянной воронкой с вложенным в нее бумажным фильтром. Фильтр следует подбирать такой величины, чтобы между краем воронки и краем вложенного в воронку фильтра оставалось свободное пространство шириной в 0,5–1,0 см. Фильтр не должен выступать над краем воронки. Вложенный в воронку фильтр смачивают растворителем, который служил для приготовления фильтруемого раствора. Во время фильтрования уровень жидкости в воронке все время должен быть лишь немного ниже края бумаги. Фильтрование значительно ускоряется при пользовании складчатыми (плоеными) фильтрами.

Осадки, снятые с фильтра всегда содержат некоторое количество растворителя. Удалить его можно сушкой. Существуют различные методы сушки. Выбор метода зависит от физических и химических свойств веществ, подлежащих сушке. Очевидно, что в процессе сушки вещества не должны разлагаться или претерпевать какие-либо другие химические превращения. Сушка твердых веществ может проводиться на воздухе при комнатной температуре и при нагревании в сушильном шкафу. При комнатной температуре твердые вещества чаще всего сушат на фильтровальной бумаге. В сушильном шкафу сушка твердых веществ производится на часовых стеклах, в фарфоровых чашках или бюксах. При этом температура в сушильном шкафу должна быть значительно ниже

температуры плавления вещества, подвергаемого сушке. Категорически запрещается сушить в сушильном шкафу на бумаге, так как при этом продукт загрязняется бумажными волокнами, хлопьями подгоревшей бумаги, и возможны значительные потери продукта, если в процессе сушки он пропитывает бумагу.

Распространенным методом идентификации веществ является определение показателя преломления. Показатель преломления – одна из характерных констант жидкого вещества. При обозначении величины показателя преломления указывают индексами температуру и длину волны: n_D^{20} означает, что показатель преломления измерен при 20 °С и для спектральной линии D желтого натриевого пламени. Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра. Во время измерения следует поддерживать постоянную температуру, чаще всего 20 °С. С ростом температуры величина показателя преломления падает. Для жидких органических веществ показатель преломления колеблется от 1,3 до 1,8. Обычно на лабораторном рефрактометре показатель преломления определяют с точностью до четвертого знака после запятой.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В химической лаборатории ведется работа с неорганическими и органическими веществами, многие из которых являются горючими, легковоспламеняющимися, токсичными и могут проникать в организм в виде паров и через кожу. Пары раздражают верхние дыхательные пути, слизистые оболочки носа и глаз. Они могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому все студенты обязаны выполнять правила поведения и работы в химической лаборатории.

1. В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны.

2. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам.

3. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ. Запрещается производить в лаборатории какие-либо работы, не связанные с профессиональной деятельностью.

4. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами.

5. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

6. Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

7. Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда.

8. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам.

9. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов.

10. Следует бережно и аккуратно обращаться с лабораторной химической посудой, приборами и оборудованием, а в случае затруднений – обращаться за советом к преподавателю или лаборанту.

11. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы работающие в химических лабораториях должны:

1. Надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты (халат, шапочку, очки, перчатки).

2. Включить вытяжную вентиляцию.

3. Изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

4. Проверить исправность оборудования, обращая внимание на состояние корпусов приборов, соединительных проводов, коммутационных устройств (вилки, розетки), резиновых шлангов. Запрещается работать на неисправном оборудовании. При обнаружении повреждений немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, органическими веществами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

1. Все работы проводить только в вытяжном шкафу с включенной вытяжной вентиляцией.

2. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

3. Реактивы после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. За-

прещается ходить с реактивами по аудитории.

4. Необходимый объем растворов измеряется пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

5. Твердые реактивы нельзя брать руками, необходимо пользоваться шпателями или капсуляторками.

6. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси. Разбавлять серную кислоту можно только в термостойкой посуде. Концентрированные соляную и азотную кислоты необходимо переливать только в вытяжном шкафу.

7. При работах с едкими щелочами и концентрированными кислотами (серной, азотной, соляной) необходимо надевать защитные очки и резиновые перчатки.

8. Растворять гидроксиды калия и натрия следует в защитных очках, медленно прибавляя их к воде небольшими порциями. Твердую щелочь надо брать шпателем или щипцами, а не руками.

9. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные и песочные бани; колбонагреватели. Запрещается использовать неисправные электронагревательные приборы.

11. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты.

12. Запрещается нагревать легковоспламеняющиеся жидкости (ацетон,

бензол, толуол, спирты, диэтиловый эфир и др.) на открытом огне, вблизи открытого огня или в открытых сосудах. Указанные вещества разрешается нагревать с обратным холодильником или перегонять на водяной или воздушной бане с закрытым электрообогревом. Эфир лучше всего перегонять на водяной бане, предварительно нагретой на некотором расстоянии от прибора. Приемник для эфира нельзя помещать рядом с включенной электроплиткой или горячей горелкой.

13. Нельзя выливать эфир, эфирные растворы и другие ЛВЖ в водопроводные раковины. Для слива этих веществ имеются специальные ёмкости в вытяжном шкафу.

14. Запрещается оставлять включенные действующие установки и нагревательные приборы без присмотра.

15. При работе со стеклянными приборами следует соблюдать осторожность, не применять больших усилий при сборке и разборке шлифованных частей прибора.

16. Осколки разбитой посуды убирают с помощью веника и совка, но ни в коем случае не руками.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, выключить воду, отключить приборы и аппараты, вымыть руки.

2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.

3. Содержимое колб после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

Оказание первой помощи при ожогах и других несчастных случаях

1. При термических ожогах на обожженное место необходимо немедленно сделать примочку с этиловым спиртом или раствором перманганата калия.

2. При ожогах кислотами необходимо сразу промыть обожженное место большим количеством воды, а затем 3 % раствором бикарбоната натрия.

3. При ожогах щелочами необходимо обильно промыть обожженное ме-

сто проточной водой, а затем разбавленным (2-3 %) раствором уксусной кислоты и опять большим количеством воды.

4. При попадании кислоты или щелочи в глаз необходимо немедленно промыть глаз большим количеством воды. Затем глаз необходимо в случае попадания кислоты промыть разбавленным раствором бикарбоната натрия, а в случае щелочи – раствором борной кислоты. После этого нужно немедленно обратиться к врачу.

5. При ожогах бромом следует быстро смыть бром спиртом или разбавленным раствором щелочи, а потом спиртом. После этого пораженное место смазать мазью от ожогов.

6. При ожогах фенолом обрабатывают пораженное место спиртом.

7. При порезах стеклом обязательно удалить осколки стекла из раны, обработать пораненное место спиртовым раствором йода и перевязать.

Действия при возникновении местного пожара

1. При возникновении пожара необходимо: а) немедленно погасить спиртовки и выключить электронагревательные приборы; б) убрать подальше от огня все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями; в) очаг пожара спокойно, но быстро засыпать песком или потушить пламя с помощью огнетушителя.

2. Нельзя заливать водой загоревшиеся ЛВЖ (бензол, петролейный эфир, диэтиловый эфир, толуол, гексан и др.), так как это во многих случаях приводит к растеканию пламени и расширению зоны пожара.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ И ОФОРМЛЕНИЕ РАБОЧЕГО ЖУРНАЛА

Перед началом выполнения каждой лабораторной работы проводится собеседование преподавателя со студентами (коллоквиум) по теме работы. К выполнению каждой работы можно приступать только после получения разрешения преподавателя.

Приступая к выполнению работы необходимо:

- Изучить строение, свойства, теоретические основы синтеза получаемого соединения, механизм процесса.
- Изучить технику и методику выполняемой работы; установить перечень используемых реагентов, посуды, оборудования, вспомогательных материалов; последовательность выполняемых операций.
- Проверить соответствие взятых веществ, указанным в описании работы.
- Выяснить до начала эксперимента все стадии реакции, возможные побочные процессы, свойства исходных веществ и конечных продуктов, технические приемы работы.
- Уделить особое внимание требованиям техники безопасности при проведении работы, выявить возможные опасные ситуации и знать способы их предотвращения.

Выполнение указанных правил не только обеспечивает личную безопасность работающего, одновременно оно является проявлением заботы о безопасности находящихся рядом товарищей.

При выполнении лабораторных работ следует вести лабораторный (рабочий) журнал, в который записываются все расчеты, наблюдения, результаты опытов и схемы приборов.

В лабораторном журнале записывают название синтеза, заданное количество синтезируемого препарата, дату и время начала и окончания проведения синтеза. Также записывают уравнение основной реакции, а также уравнения промежуточных и побочных реакций, если они имеют место. Приводят расчет количеств исходных веществ для синтеза в соответствии с методикой. Пользу-

ясь справочными данными, указывают физические свойства (температура кипения, температура плавления, показатель преломления, плотность), а также молекулярные массы исходных веществ, принимающих участие в реакции. Для минеральных кислот и растворов щелочей обязательно указывают их концентрацию и плотность раствора данной концентрации.

В лабораторном журнале дают подробное описание плана выполнения синтеза, перечислением главных этапов синтеза с указанием условий проведения реакции (температура, продолжительность и т.д.).

Все записи должны вестись в лабораторном журнале, использование черновиков не допускается. В лабораторном журнале необходимо точно отразить личные наблюдения и отклонения от методики, если они были. Следует указать продолжительность отдельных операций и ту стадию работы, на которой она была прервана, а также, сколько времени продолжался перерыв.

Приводят результаты взвешиваний, вычисления теоретического выхода синтезируемого вещества. Найденные для синтезируемого вещества константы (температура кипения, температура плавления, плотность, коэффициент преломления) сопоставляются с литературными данными, которые приведены в справочной литературе.

По каждой лабораторной работе проводится собеседование с обсуждением полученных результатов.

Отчет является документом, свидетельствующим о выполнении студентом лабораторной работы и должен включать: название и цель лабораторной работы, используемые материалы и оборудование, описание основной части (краткая теоретическая часть, методика исследования, результаты измерений, наблюдений и расчетов, представленные в форме таблиц, графиков, диаграмм и т.д.), обсуждение полученных результатов в виде обоснований, разъяснений, анализов, оценок, обобщений и выводов. Отчет составляется каждым студентом индивидуально.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИНИЦИАТОРА

Цель: определить скорость радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Реактивы: стирол свежеперегнаный, пероксид бензоила.

Оборудование: термостат (или водяная баня) на 70 °С, термометр на 100 °С, рефрактометр, весы технические, весы аналитические, пробирки на 20 мл с газоотводными трубками – 3 шт., шпатель, часовые стекла, бюксы, стакан на 50 мл – 2 шт., пипетки Пастера, фильтровальная бумага.

Характеристика соединений:

Стирол (винилбензол) $C_6H_5CH=CH_2$, молекулярная масса 104,14, бесцветная прозрачная жидкость, растворим в воде (0,05 %), смешивается с этанолом, эфиром, сероуглеродом, температура плавления $-30,6$ °С, температура кипения $145,2$ °С, плотность $\rho_4^{20} = 0,9060$, $\rho_4^{70} = 0,8624$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,5468$.

Пероксид бензоила $(C_6H_5COO)_2$, молекулярная масса 242,23, бесцветное кристаллическое вещество, нерастворим в воде, растворим в углеводородах, простых и сложных эфирах, галогенопроизводных углеводородов, температура плавления $106-108$ °С.

Меры предосторожности:

Стирол – горючий углеводород, следует соблюдать правила работы с ЛВЖ, избегать открытого огня, трения и статического электричества. Пары стирола умеренно токсичны при вдыхании, могут вызывать раздражение слизистых оболочек глаз и носа. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

Пероксид бензоила – в сухом виде взрывоопасное вещество при ударах, трении, нагревании и т. п. Пероксид бензоила должен храниться в закрытых стеклянных или жестяных банках во влажном состоянии (залит водой). Выдается в небольшом количестве, необходимом только для выполнения текущей работы. При попадании на кожу смыть спиртом.

План: 1) проведение радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим методом 3) построение кинетических кривых полимеризации, определение скорости процесса и оценка порядка реакции по инициатору.

Ход работы

В три пробирки помещают по 10 г стирола. Затем в них вносят навески инициатора, взвешенные на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой, в количестве 0,2, 0,4 и 0,6 % от массы мономера. Пробирки закрывают газоотводными трубками и термостатируют при 70 °С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки отбирают в бюксы пробы реакционной смеси (по 0,5 мл) для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Последующие пробы отбирают из пробирок через каждые 10 минут. Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее 5 проб. Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на изменении показателя преломления реакционной смеси в ходе полимеризации. Измеряя показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют выход полимера (x , %) к моменту отбора проб с помощью данных таблицы 1. Полученные значения вносят в таблицу 2.

Таблица 1 – Зависимость n_D^{20} от выхода полимера

Выход полимера x , %	n_D^{20}	Выход полимера x , %	n_D^{20}	Выход полимера x , %	n_D^{20}
1	1,5420	11	1,5475	21	1,5518
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5595
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543

Таблица 2 – Результаты измерений

Загрузка, г		Концентрация инициатора, мас. %	Время полимеризации, мин	n_D^{20}	Выход полимера x , %	
мономер	инициатор				г	%

Обработка результатов

На основании данных таблицы 2 строят кинетические кривые зависимости выхода полимера x от времени полимеризации при исследуемых значениях концентрации инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изменение выхода полимера за единицу времени и определяют скорость полимеризации v , моль/(л·с) по формуле:

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

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

Концентрацию инициатора $[I]$, моль/л, рассчитывают по формуле:

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

где g – навеска инициатора, г; V – объем стирола в реакционном сосуде, мл; M_I – молекулярная масса инициатора, г/моль. Рассчитанные значения скорости полимеризации при различных концентрациях инициатора вносят в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты испытаний

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

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

Задание: Напишите схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола в присутствии инициатора. На основании найденного порядка реакции по инициатору сделайте вывод о механизме обрыва цепей.

Контрольные вопросы:

1. Охарактеризуйте элементарные стадии радикальной полимеризации.
2. Назовите основные способы инициирования радикальной полимеризации и наиболее распространенные инициаторы, приведите схемы их распада.
3. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость радикальной полимеризации.
4. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.
5. Какова роль в радикальной полимеризации ингибиторов, замедлителей и регуляторов?
6. Каковы достоинства и недостатки основных способов проведения полимеризации?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПОЛИМЕРА ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

Цель: провести радикальную цепную полимеризацию стирола в массе, определить выход полимера при разной концентрации инициатора.

Реактивы: стирол свежеперегнанный, пероксид бензоила, толуол, петролейный эфир или этиловый спирт.

Оборудование: термостат (или водяная баня) на 80 °С, сушильный шкаф, термометр на 100 °С, магнитная мешалка, весы технические, весы аналитические, пробирки на 20 мл с газоотводными трубками – 3 шт., шпатель, часовые стекла, колбы конические на 50 мл – 3 шт., стакан на 250 мл – 3 шт., стакан на 50 мл – 3 шт., воронка для фильтрования, фильтровальная бумага.

Характеристика соединений:

Стирол (винилбензол) $C_6H_5CH=CH_2$, молекулярная масса 104,14, бесцветная прозрачная жидкость, растворим в воде (0,05 %), смешивается с этанолом, эфиром, сероуглеродом, температура плавления $-30,6$ °С, температура кипения $145,2$ °С, плотность $\rho_4^{20} = 0,9060$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,5468$.

Пероксид бензоила (C_6H_5COO)₂, молекулярная масса 242,23, бесцветное кристаллическое вещество, нерастворим в воде, растворим в углеводородах, простых и сложных эфирах, галогенопроизводных углеводородов, температура плавления 106–108 °С.

Меры предосторожности:

Стирол, толуол и петролейный эфир – горючие вещества, следует соблюдать правила работы с ЛВЖ, избегать открытого огня, трения и статического электричества. Пары стирола умеренно токсичны при вдыхании, могут вызывать раздражение слизистых оболочек глаз и носа. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

Пероксид бензоила – в сухом виде взрывоопасное вещество при ударах, трении, нагревании и т. п. Пероксид бензоила должен храниться в закрытых стеклянных или жестяных банках во влажном состоянии (залит водой). Выдается в небольшом количестве, необходимом только для выполнения текущей работы. При попадании на кожу смыть спиртом.

План: 1) проведение радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси весовым методом.

Ход работы

На технических весах взвешивают в трех стаканах на 50 мл по 2 г стирола. Затем в них вносят навески инициатора в количестве 0,2, 0,4 и 0,6 % от массы мономера и снова взвешивают. По разности масс стакана со стиролом и стакана со стиролом и инициатором уточняют содержание последнего. Смеси перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения инициатора в стироле и переливают содержимое в три пробирки. Пробирки закрывают газоотводными трубками и термостатируют при 80 °С. Продолжительность реакции 4 часа. По окончании реакции содержимое пробирок переносят в конические колбы (каждую пробу в свою) с пробкой и растворяют в 20 мл толуола, после чего выливают в стаканы, содержащие 100–150 мл петролейного эфира или гидролизного спирта, высаживая, таким образом, полученный полимер. Осадок полимера от-

деляют от осадителя фильтрованием, промывают осадителем, количественно переносят на предварительно взвешенное часовое стекло и высушивают до постоянной массы при температуре 60–70 °С.

Обработка результатов

По полученным данным вычисляют выход полимера на взятый мономер:

$$X = \frac{a_2 - a_0}{a_1} \cdot 100 \%,$$

где X – массовый выход полимера, % масс.,

a_0 – масса чашки без продукта, г,

a_1 – масса мономера, г,

a_2 – масса чашки с полимером после высушивания, г.

Результаты записывают в таблицу.

Таблица 1 – Результаты испытаний

Масса инициатора, г	Температура полимеризации, °С	Продолжительность полимеризации, ч	Выход полимера, X	
			г	%

Задание: Напишите химические реакции, лежащие в основе синтеза. Определите выход полимера в каждом опыте. Оцените влияние исследуемого фактора на процесс полимеризации стирола.

Контрольные вопросы:

1. Охарактеризуйте процесс блочной полимеризации.
2. Назовите достоинства и недостатки полимеров, полученных способом блочной полимеризации.
3. Дайте характеристику строения и физических свойств полистирола.
4. Назовите области практического применения полистирола.
5. Какова роль в радикальной полимеризации ингибиторов, замедлителей и регуляторов?
6. Каковы достоинства и недостатки основных способов проведения полимеризации?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА

Цель: изучить кинетические закономерности протекания радикальной цепной полимеризации в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы.

Реактивы: акрилонитрил, персульфат аммония, тиосульфат натрия, раствор хлорида бария.

Оборудование: штатив Бунзена с лапкой, сушильный шкаф, водяная баня, термометр на 100 °С, весы технические, весы аналитические, шпатели, часовые стекла, бюксы, стаканы на 50 и 100 мл, мерный цилиндр на 50 мл, двугорлая колба на 100 мл с обратным холодильником, стеклянная палочка, воронка для фильтрования, пипетки Пастера, фильтровальная бумага.

Характеристика соединений:

Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, молекулярная масса 53,06, бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом миндаля, растворим в воде (7,3 %) и в органических растворителях, температура плавления $-83,55$ °С, температура кипения $77,3$ °С, плотность $\rho_4^{20} = 0,8064$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,3914$.

Пероксид бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$, молекулярная масса 242,23, бесцветное кристаллическое вещество, нерастворим в воде, растворим в углеводородах, простых и сложных эфирах, галогенопроизводных углеводородов, температура плавления $106-108$ °С.

Меры предосторожности:

Акрилонитрил – канцерогенное и легковоспламеняющееся вещество. Относится к категории сильнодействующих ядовитых веществ, опасен при вдыхании.

Персульфат аммония – окислитель. Не использовать вблизи источников открытого огня. При вдыхании вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, носа, верхних дыхательных путей, аллергические реакции. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

План: 1) проведение радикальной полимеризации акрилонитрила 2) определение выхода полимера весовым методом.

Ход работы

В стакане нагревают 20 мл дистиллированной воды до 70 °С и растворяют в ней 0,201 г персульфата аммония и 0,140 г тиосульфата натрия. Раствор переливают в колбу с обратным холодильником и продолжают нагревать на водяной бане, постепенно добавляя 10 г акрилонитрила, при постоянном перемешивании. Нагревание продолжают в течение 1–2 часов. Образовавшийся полимер в виде белого осадка отфильтровывают, промывая водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы. Осадок полимера количественно переносят на предварительно взвешенное часовое стекло и высушивают до постоянной массы при температуре 60 °С.

Обработка результатов

По полученным данным вычисляют выход полимера на взятый мономер:

$$X = \frac{a_2 - a_0}{a_1} \cdot 100 \%,$$

где X – массовый выход полимера, % масс.,

a_0 – масса чашки без продукта, г,

a_1 – масса мономера, г,

a_2 – масса чашки с полимером после высушивания, г.

Результаты записывают в таблицу.

Таблица 1 – Результаты испытаний

Масса инициатора, г	Температура полимеризации, °С	Продолжительность полимеризации, ч	Выход полимера, X	
			г	%

Задание: Напишите реакции всех элементарных стадий процесса полимеризации акрилонитрила в присутствии инициатора. Определите выход полимера по отношению к мономеру.

Контрольные вопросы:

1. Охарактеризуйте элементарные стадии радикальной полимеризации.
2. Дайте характеристику эмульсионной полимеризации.

3. Назовите достоинства и недостатки проведения полимеризации в эмульсии.
4. Дайте характеристику окислительно-восстановительным инициаторам. Приведите примеры.
5. Каковы достоинства и недостатки окислительно-восстановительных иницирующих систем?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРА ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Цель: ознакомиться со способом получения линейного полиэфира с использованием ангидрида дикарбоновой кислоты, получить навыки исследования кинетики поликонденсационных процессов.

Реактивы: фталевый ангидрид*, этиленгликоль*, гидроксид калия 0,1 н спиртовой раствор (коэффициент поправки установлен предварительно), спиртобензольная смесь (1:1), фенолфталеина спиртовой раствор.

* Вместо фталевого ангидрида может быть использован малеиновый или янтарный ангидрид, а вместо этиленгликоля – глицерин, в этом случае следует пересчитать массы навесок.

Оборудование: штатив Бунзена с лапкой, колбагреватель, сушильный шкаф, термометр на 200 °С, весы технические, весы аналитические, шпатели, стаканы на 50 и 100 мл, мерный цилиндр на 50 мл, трехгорлая колба на 250 мл с обратным холодильником, ловушка для воды, колба коническая на 100 мл – 3 шт., бюретка на 25 мл, стеклянная палочка, пипетки Пастера, бумага, фарфоровая чашка, целлофан или калька.

Характеристика соединений:

Фталевый ангидрид $C_6H_4(CO)_2O$, молекулярная масса 148,12, бесцветное кристаллическое вещество, практически нерастворим в воде, умеренно растворим в органических растворителях, температура плавления 131 °С, температура кипения 284 °С, плотность $\rho_4^{20} = 1,527$.

Этиленгликоль $HO-CH_2-CH_2-OH$, молекулярная масса 62,07, прозрачная

бесцветная жидкость, растворим в воде и органических растворителях – спиртах, кетонах, но нерастворим в хлороформе и углеводородах, температура плавления $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипения $197\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $\rho_4^{20} = 1,113$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,4318$.

Меры предосторожности:

Фталевый ангидрид ядовит, раздражает кожу и слизистые оболочки глаз и носа.

Этиленгликоль токсичен, взрыво- и пожароопасен. Не использовать вблизи источников открытого огня. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

План: 1) получение сложного полиэфира на основе фталевого ангидрида и этиленгликоля 2) определение выхода полимера весовым методом 3) определение кислотного числа, средней молекулярной массы и средней степени полимеризации полимера.

Ход работы

В предварительно взвешенную круглодонную колбу помещают 14,8 г фталевого ангидрида и 6,4 г этиленгликоля и тщательно перемешивают реагенты шпателем. К колбе присоединяют обратный холодильник с ловушкой для воды и устанавливают термометр так, чтобы его шарик был погружён в смесь реагентов, но не касался дна (рисунок 5). Смесь нагревают до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, помешивая стеклянной палочкой. В начале реакции важно следить за тем, чтобы не происходило повышение температуры больше, чем до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, поскольку при этом может увеличиться возгонка фталевого ангидрида, который будет оседать на более холодные части колбы. Температуру поддерживают посредством

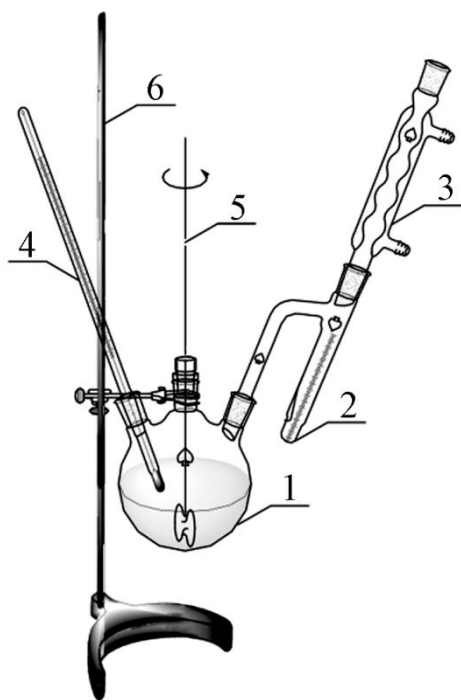


Рисунок 5 – Схема установки для синтеза полиэфира: 1 – колба, 2 – ловушка, 3 – холодильник, 4 – термометр, 5 – мешалка, 6 – штатив.

периодического отключения или регулирования мощности колбонагревателя. Образующиеся на стенках стакана и внутренней поверхности крышки кристаллы ангидрида следует периодически счищать и перемешивать с реакционной массой. Через 1,0–1,5 часа смесь становится однородной и превращается в клейкий некристаллизующийся сироп. После этого температуру смеси повышают постепенно до 180 °С и поддерживают на этом уровне до завершения реакции (приблизительно 4 часа). Сиропоподобная масса по мере дальнейшего нагревания начинает постепенно превращаться в вязкую смолу, которая при охлаждении затвердевает. Выделившаяся вода собирается в ловушке, количество воды фиксируется.

Окончание реакции определяют следующим образом. Примерно за час до завершения реакции через небольшие промежутки времени переносят стеклянной палочкой пробу расплава на лист бумаги и охлаждают. Когда взятая проба при охлаждении затвердевает, реакция считается завершённой. Нагревание останавливают, расплав в горячем состоянии выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, покрытую листом целлофана или кальки, и охлаждают. После охлаждения определяют массу полученного продукта.

Для определения кислотного числа (КЧ) на предварительно взвешенный кусочек кальки отбирают примерно 0,2–0,3 г реакционной массы, и снова взвешивают. По разнице взвешиваний устанавливают массу навески с точностью до четвертого десятичного знака. Точно взвешенную пробу с кусочком кальки переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл спиртобензольной смеси и перемешивают содержимое до полного растворения пробы. К раствору добавляют 3–4 капли индикатора фенолфталеина и титруют 0,1 н спиртовым раствором КОН до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 10–15 с. Проводят два параллельных определения. Проводят также холостой опыт с тем же количеством растворителя, но без пробы реакционной массы.

Обработка результатов

Кислотное число (КЧ), мг КОН/г, вычисляют по формуле:

$$KЧ = \frac{56,1 \cdot (V - V_0) \cdot C_H \cdot K}{m}$$

где 56,1 – молярная масса эквивалента КОН, г/моль; V и V₀ – объёмы титранта, пошедшие на титрование анализируемой пробы и холостого опыта, соответственно, мл; C_H – эквивалентная концентрация титранта, моль/л; K – поправочный коэффициент; m – масса пробы, г.

За окончательную величину KЧ принимают среднее арифметическое значений двух параллельных определений.

Среднечисловую молекулярную массу рассчитывают по формуле:

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \cdot m}{(V - V_0) \cdot C_H \cdot K} = \frac{56100}{KЧ}$$

Среднюю степень полимеризации находят по соотношению:

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{эз}}} = \frac{56100}{KЧ \cdot M_{\text{эз}}}$$

где M_{эз} – молярная масса эквивалента элементарного звена полиэфира.

Рассчитывают выход полимера на взятый мономер:

$$X = \frac{a_2 - a_0}{a_1} \cdot 100 \%,$$

где X – массовый выход полимера, % масс.,

a₀ – масса чашки без продукта, г,

a₁ – масса мономера, г,

a₂ – масса чашки с полимером, г.

Результаты записывают в таблицу.

Таблица 1 – Результаты испытаний

KЧ	\bar{M}_n	\bar{n}	Выход полимера, X	
			г	%

Задание: Напишите схему химических реакций процесса поликонденсации фталевого ангидрида и этиленгликоля. Определите выход продукта, кислотное число, молекулярную массу и степень полимеризации полимера.

Контрольные вопросы:

1. Чем отличается реакция поликонденсации от реакции полимеризации?
2. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?
3. Охарактеризуйте равновесную и неравновесную поликонденсацию.
4. Как влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?
5. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?
6. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?
7. Какие побочные реакции протекают в процессе поликонденсации?
8. Охарактеризуйте основные способы проведения поликонденсации.
9. Что такое кислотное число продукта, когда и почему используют эту характеристику? Как определяют КЧ?
10. В чём состоят особенности промышленного способа получения полиэтилентерефталата и чем они обусловлены?
11. В каких областях практического применения, и в каких материалах используют полиэферы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЛАКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Цель: получить новолак методом поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде, изучить закономерности протекания реакции поликонденсации.

Реактивы: фенол, формалин 40 % раствор (техн.)*, концентрированная соляная кислота, метиловый оранжевый.

* Для направленного процесса поликонденсации необходимо строго соблюдать мольное соотношение фенола и формальдегида, поэтому нужно точно

знать содержание формальдегида в формалине.

Оборудование: штатив Бунзена с лапкой, водяная баня, сушильный шкаф, термометр на 100 °С, весы технические, шпатели, стаканы на 50 и 100 мл, круглодонная колба на 100 мл с обратным холодильником, стеклянная палочка, пипетка на 10 мл, пипетки Пастера, фарфоровая чашка, резиновая груша.

Характеристика соединений:

Фенол C_6H_5OH , молекулярная масса 94,11, бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом, умеренно растворим в воде, в растворах щелочей, спирте, бензоле, ацетоне, температура плавления 41 °С, температура кипения 182 °С, плотность $\rho_4^{20} = 1,07$.

Формальдегид CH_2O , молекулярная масса 30,03, бесцветный газ с резким неприятным запахом, растворим в воде (водный раствор – формалин), спирте, эфирах, толуоле, хлороформе, температура плавления –118 °С, температура кипения –19 °С, плотность $\rho_4^{-20} = 0,8153$.

Меры предосторожности:

Фенол – токсичное вещество, относится к высокоопасным веществам. При вдыхании вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу, вызывая химические ожоги. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

Формальдегид ядовит и обладает канцерогенными свойствами, при вдыхании вызывает поражение нервной системы, ожоги слизистых оболочек, судороги, потерю сознания. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

План: 1) получение новолака методом поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде 2) определение выхода полимера весовым методом 3) изучение закономерности протекания реакции поликонденсации.

Ход работы

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола и 7 мл 40 % раствора формалина (0,09 моль), перемешивают до образования гомогенного раствора. Затем добавляют 0,1 мл концентрированной соляной кислоты и медленно нагревают на во-

дяной бане до кипения. В момент начала кипения нагрев прекращают, баню снимают, и реакция продолжается без дальнейшего нагревания. Как только экзотермическая реакция закончится, колбу снова ставят в горячую водяную баню и продолжают нагревание. Через 10–20 минут после начала кипения смесь начинает мутнеть и затем расслаиваться. С момента помутнения ее дополнительно нагревают при слабом кипении еще 30 минут до того времени, пока смесь не разделится на два слоя: верхний – водный и нижний – густой светло-желтого цвета, который представляет собой продукт поликонденсации.

Содержимое колбы сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. После охлаждения верхний водный слой отделяют. Оставшийся в чашке полимерный продукт промывают теплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и высушивают, постепенно нагревая до 200 °С. Затем остужают на воздухе и взвешивают.

Обработка результатов

По полученным данным вычисляют выход полимера на взятые исходные реагенты:

$$X = \frac{a_3 - a_0}{a_1 + a_2} \cdot 100 \%,$$

где X – массовый выход полимера, % масс.,

a_0 – масса чашки без продукта, г,

a_1 – масса фенола, г,

a_2 – масса формальдегида, г,

a_3 – масса чашки с полимером после высушивания, г.

Задание: Напишите реакции получения новолачной фенолоформальдегидной смолы. Определите выход продукта весовым методом.

Контрольные вопросы:

1. Напишите механизм реакции конденсации фенола и формальдегида в кислой среде. Чем обусловлено используемое соотношение реагентов?
2. В чём состоят особенности макромолекулярного строения новолачной смолы?

3. Какие катализаторы используют для синтеза новолачных смол и как они влияют на химическое строение продуктов?
4. Какие существуют способы отверждения новолачных смол и какие химические реакции при этом протекают?
5. Назовите основные области применения новолачных смол, типы и назначение материалов на их основе.
6. Приведите примеры и дайте общую характеристику процессам переработки новолачных смол в изделия.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ РЕЗОЛЬНОГО ТИПА ИЗ ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА

Цель: получить резольную смолу методом поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии аммиака. Изучить закономерности протекания реакции поликонденсации. Рассчитать выход продукта поликонденсации.

Реактивы: фенол, формалин 40 % раствор (техн.)*, концентрированный 25 % раствор аммиака, спирт этиловый или изопропиловый.

* Для направленного процесса поликонденсации необходимо строго соблюдать мольное соотношение фенола и формальдегида, поэтому нужно точно знать содержание формальдегида в формалине.

Оборудование: штатив Бунзена с лапкой, водяная баня, сушильный шкаф, термометр на 100 °С, весы технические, шпатели, стаканы на 50 и 100 мл, круглодонная колба на 100 мл с обратным холодильником, стеклянная палочка, пипетка на 10 мл, пипетки Пастера, фарфоровая чашка, резиновая груша.

Характеристика соединений:

Фенол C_6H_5OH , молекулярная масса 94,11, бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом, умеренно растворим в воде, в растворах щелочей, спирте, бензоле, ацетоне, температура плавления 41 °С, температура кипения 182 °С, плотность $\rho_4^{20} = 1,07$.

Формальдегид CH_2O , молекулярная масса 30,03, бесцветный газ с резким

неприятным запахом, растворим в воде (водный раствор – формалин), спирте, эфирах, толуоле, хлороформе, температура плавления $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипения $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $\rho_4^{-20} = 0,8153$.

Меры предосторожности:

Фенол – токсичное вещество, относится к высокоопасным веществам. При вдыхании вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу, вызывая химические ожоги. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

Формальдегид ядовит и обладает канцерогенными свойствами, при вдыхании вызывает поражение нервной системы, ожоги слизистых оболочек, судороги, потерю сознания. Не допускать попадания внутрь и на кожу.

План: 1) получение резолы методом поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии аммиака 2) определение выхода полимера весовым методом 3) изучение закономерности протекания реакции поликонденсации.

Ход работы

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола и 9 мл 40 % раствора формалина (0,12 моль), перемешивают до образования гомогенного раствора. Затем добавляют 1 мл концентрированного раствора аммиака и нагревают на кипящей водяной бане до кипения реакционной смеси. Через 30–40 минут после начала кипения смесь начинает мутнеть и затем расслаиваться на два слоя: верхний – водный и нижний – смолоподобный, который представляет собой продукт поликонденсации. После этого ее нагревают еще в течение 1 часа. Смолоподобный слой по мере дальнейшего нагрева быстро увеличивается в объеме. Как только будет четко видна граница раздела двух слоев, нагрев прекращают, колбу снимают и продукт выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку.

После охлаждения верхний водный слой отделяют. Оставшийся в чашке полимерный продукт промывают несколько раз дистиллированной водой. Остатки влаги в продукте упаривают на электроплитке до состояния, когда по-

верхность кипящей смолы покрывается обильной мелкодисперсной пеной. Затем к массе добавляют 10 мл спирта, тщательно перемешивают и возобновляют упаривание, которое прекращают сразу же с образованием мелкой пены. Чашку остужают на воздухе и взвешивают.

Обработка результатов

По полученным данным вычисляют выход полимера на взятые исходные реагенты:

$$X = \frac{a_3 - a_0}{a_1 + a_2} \cdot 100 \%,$$

где X – массовый выход полимера, % масс.,

a_0 – масса чашки без продукта, г,

a_1 – масса фенола, г,

a_2 – масса формальдегида, г,

a_3 – масса чашки с полимером после высушивания, г.

Задание: Напишите реакции получения резольной фенолоформальдегидной смолы. Определите выход продукта весовым методом.

Контрольные вопросы:

1. Напишите механизм реакции конденсации фенола и формальдегида в щелочной среде.
2. В чём состоят особенности макромолекулярного строения резольной смолы?
3. Какие катализаторы используют для синтеза резольных смол, и как природа катализатора влияет на химическое строение и свойства продуктов?
4. Какие существуют способы отверждения резольных смол и какие химические реакции при этом протекают?
5. Назовите основные области применения резольных смол, типы и назначение материалов на их основе.
6. Приведите примеры и дайте общую характеристику процессам переработки резольных смол в изделия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шишенок, М.В. Химия высокомолекулярных соединений: учебное пособие / М.В. Шишенок. – Минск: Вышэйшая школа, 2021. – 640 с. Режим доступа: <https://www.iprbookshop.ru/120094>.
2. Хакимуллин, Ю.Н. Химия и физика полимеров. Растворы и смеси полимеров: учебное пособие / Ю.Н. Хакимуллин, Л.Ю. Закирова. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. – 132 с. Режим доступа: <https://www.iprbookshop.ru/109614>.
3. Хаширова, С.Ю. Введение в химию полимеров: учебное пособие / С.Ю. Хаширова, М.Б. Бегиева, В.А. Квашин. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2017. – 102 с. Режим доступа: <https://www.iprbookshop.ru/110222>.
4. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учебное пособие / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 368 с. Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/211685>.
5. Малахова, Ю.Н. Физико-химия полимеров: учебное пособие / Ю.Н. Малахова, Т.Е. Григорьев, С.Н. Чвалун. – Москва: РТУ МИРЭА, 2022. – 58 с. Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/265595>.
6. Аржаков, М.С. Химия и физика полимеров. Краткий словарь: учебное пособие / М.С. Аржаков. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 344 с. Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/130153>.
7. Ровкина, Н.М. Химия и технология полимеров. Технологические расчеты в синтезе полимеров. Сборник примеров и задач: учебное пособие / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 168 с. Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/206627>.
8. Ровкина, Н.М. Химия и технология полимеров. Получение полимеров методами поликонденсации и полимераналогичных превращений. Лабораторный практикум: учебное пособие / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 432 с. Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/206801>.

9. Сутягин, В.М. Общая химическая технология полимеров / В.М. Су-
тягин, А.А. Ляпков. – 6-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 208 с. Ре-
жим доступа: <https://e.lanbook.com/book/302258>.

10. Кузнецова, О.Н. Общая химическая технология полимеров: учебное
пособие / О.Н. Кузнецова, С.Ю. Софьина. – Казань: КНИТУ, 2010. – 138 с. Ре-
жим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13298>.

Составитель:

Родина Татьяна Андреевна,

профессор кафедры химии и химической технологии АмГУ, док. хим. наук;

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебное пособие

Изд-во АмГУ. Подписано к печати ____ . ____ . 2023.

Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 2,15.

Тираж 50. Заказ .