

Министерство образования и науки Российской Федерации  
*АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ*

ББК 24.7 я 73

М 48

М.А. Мельникова

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ И ФИЗИКЕ  
ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

*Учебное пособие*

*Рекомендовано  
учебно-методическим советом университета*

*Рецензенты:*

*Родина Т.А., доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд. хим. наук;*

*Новопашина Е.С., доцент кафедры коммерции и товароведения АмГУ, канд. техн. наук.*

Мельникова М.А.

М48 Практикум по химии и физике полимеров и полимерных материалов. Учебное пособие / М.А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2015. – 100 с.

Пособие содержит разделы по химии (синтез, химические реакции) и физике (структура, растворы, молекулярная масса) полимеров и полимерных материалов (распознавание полимеров, оценка качества изделий из пластмасс).

Каждый раздел включает теоретический материал и практическую часть, состоящую из описания методик проведения лабораторных работ.

Пособие предназначено для студентов направления подготовки 100800.62 «Товароведение» для проведения лабораторных работ по дисциплине «Физика и химия полимеров».

ББК 24.7 я 73

***В авторской редакции***

Благовещенск

2015

© Мельникова М.А., 2015

© Амурский государственный университет, 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Раздел первый. Химия полимеров .....	5
1 Синтез полимеров.....	5
<i>Работа 1.</i> Радикальная полимеризация .....	5
<i>Работа 2.</i> Поликонденсация .....	17
2 Химические превращения полимеров.....	27
<i>Работа 3.</i> Определение эпоксидного числа и отверждение эпоксидной смолы .....	33
<i>Работа 4.</i> Дегидрохлорирование поливинилхлорида .....	35
Раздел второй. Физика полимеров .....	38
1 Структура полимеров.....	38
<i>Работа 5.</i> Определение степени кристалличности полиэтилена.....	42
2 Фазовые и физические состояния полимеров.....	43
<i>Работа 6.</i> Определение температуры плавления в капилляре .....	49
<i>Работа 7.</i> Определение температуры стеклования дилатометрическим методом. ....	50
3 Растворы полимеров.....	51
<i>Работа 8.</i> Изучение набухания и вязкости растворов полимеров .....	53
4 Молекулярная масса полимеров .....	57
<i>Работа 9.</i> Определение молекулярной массы полимеров .....	59
Раздел третий. Химия и физика полимерных материалов.....	64
1 Распознавание полимеров .....	64
<i>Работа 10.</i> Распознавание полимеров органолептическими и химическими методами .....	73
<i>Работа 11.</i> Идентификация полимерных пленок .....	76
2 Оценка качества изделий из пластмасс.....	82
<i>Работа 12.</i> Определение стойкости защитно-декоративного покрытия игрушек к действию слюны, пота и влажной обработке .....	87
<i>Работа 13.</i> Определение стойкости изделий из пластмасс к действию химических реагентов.....	89
3 Санитарно-химические испытания изделий из полимерных материалов .....	92
<i>Работа 14.</i> Определение окисляемости органических веществ в водных вытяжках бихроматным методом .....	96
Литература .....	99

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерами называют – высокомолекулярные соединения – вещества с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Высокомолекулярные соединения состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок – составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трёхмерные структуры.

В соответствии со свойствами, определяющими область применения, полимеры делятся на: эластомеры, волокна и пластомеры.

*Эластомеры* – это натуральные или синтетические каучуки.

*Волокна* производят из ограниченного круга полимеров. Из природных полимеров для получения волокон используют белки и целлюлозу; из синтетических полимеров волокна получают из таких полимеров как полиамиды, полиакрилонитрил, полиэтилентерефталат и ряда других.

*Пластомерами* называют полимеры, которые используют для получения *пластмасс*. Пластмассы отличаются от полимеров тем, что в состав пластмасс входят помимо полимера различные добавки: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, антипирены и др.

Благодаря ценным свойствам полимеры применяются в машиностроении, текстильной промышленности, сельском хозяйстве и медицине, автомобиле- и судостроении, в быту (текстильные и кожаные изделия, посуда, клей и лаки, украшения и другие предметы).

«Практикум по химии и физике полимеров и полимерных материалов» является учебным пособием для проведения лабораторных работ по курсу «Физика и химия полимеров» для студентов направления 100800.62 «Товароведение».

Основные задачи учебного пособия – закрепление у студентов теоретических знаний по изучаемому курсу и приобретение ими навыков экспериментальной работы.

Пособие включает лабораторные работы по следующим разделам: синтез, химические реакции, структура полимеров, растворы полимеров, распознавание полимеров, оценка качества изделий из пластмасс.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ  
**ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ**

**1 Синтез полимеров**

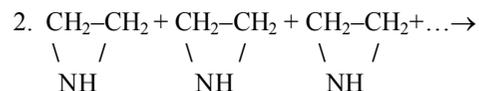
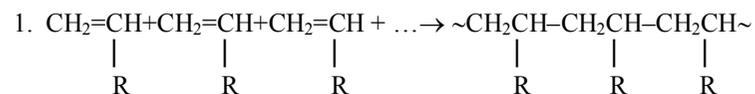
Полимеры синтезируют из низкомолекулярных соединений, называемых мономерами, путем многократно повторяющихся однотипных реакций. Образование молекул полимера может быть следствием разрыва двойных связей (полимеризация олефинов), раскрытием циклов в циклических соединениях (полимеризация циклов), перегруппировок в функциональных группах полифункциональных веществ (ступенчатая полимеризация), реакцией функциональных групп полифункциональных веществ с выделением побочных продуктов (поликонденсация).

**Работа 1. Радикальная полимеризация**

*Теоретическая часть*

*Полимеризацией* называют цепную реакцию, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи.

В полимеризацию вступают только соединения, имеющие (1) кратную связь (C=C, C=O, C≡N, C≡C и т.д.) или (2) циклы:



Процесс полимеризации протекает с разрывом одних валентных связей и образованием других. В зависимости от условий реакции и природы мономеров может происходить гомолитический разрыв с образованием свободных радикалов или гетеролитический разрыв, приводящий к образованию ионов. По-

лимеризация, протекающая через стадию образования радикалов, называется *радикальной*, полимеризация, в которой участвуют ионы – *ионной*.

Вариантами реакции полимеризации являются *цепная* и *ступенчатая*. В первом случае реакция протекает согласно законам цепных реакций и не сопровождается образованием низкомолекулярных полимеров, во втором – реакция происходит ступенчато, с постепенным нарастанием молекулярной массы; растущие цепи являются стабильными соединениями, которые можно выделить на любой стадии процесса.

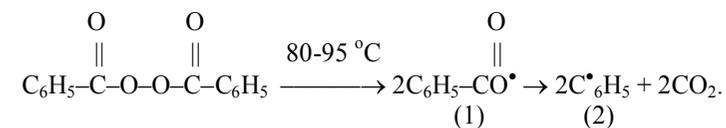
Если в полимеризации участвуют молекулы одного мономера, то это *гомополимеризация*, если два и более мономеров, то – *сополимеризация*.

Радикальная полимеризация протекает по цепному механизму и включает четыре элементарные стадии: иницирование, или образование активного центра, рост цепи, передачу и обрыв цепи.

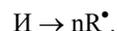
1. *Образование активного центра* может происходить под воздействием тепла, света, ионизирующих излучений, инициаторов, в присутствии окислительно-восстановительных систем.

Одним из наиболее распространенных методов иницирования радикальной полимеризации является химическое иницирование. Для этого используют специальные вещества – инициаторы, содержащие лабильные связи (O–O, N–N, C–N, N–S, S–S и др.) и претерпевающие гомолитический распад на свободные радикалы при нагревании. В производственных условиях применяются главным образом различные органические и неорганические пероксиды, гидропероксиды, некоторые азо- и диазосоединения.

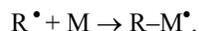
Например, при распаде пероксида бензоила образуются свободные радикалы (R•): бензоатные (1) и фенильные (2):



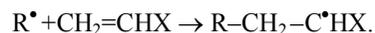
Оба радикала могут присоединяться к молекулам мономера, инициируя полимеризацию. В общем виде процесс образования свободных радикалов в результате распада инициатора можно записать так:



При взаимодействии свободных радикалов с молекулой мономера (М) образуется активный центр (R-M<sup>•</sup>), способный начать процесс полимеризации:



Если полимеризующийся мономер представляет собой винильное соединение (CH<sub>2</sub>=CHX), то наиболее вероятно образование следующего начального свободного радикала:



Не все радикалы, образующиеся при распаде инициатора, вызывают рост полимерной цепи: часть радикалов рекомбинирует, в результате чего снижается эффективность инициирования, некоторое количество инициатора может присоединяться к растущей цепи и обрывать ее. Отношение количества радикалов, вступивших во взаимодействие с мономером, к общему числу образовавшихся радикалов называют эффективностью инициирования (f). Эффективность инициирования часто существенно меньше единицы. Скорость инициирования  $v_{ин}$  определяется уравнением

$$v_{ин} = 2Kf[I], \quad (1.1)$$

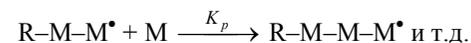
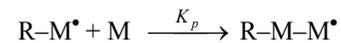
где K – константа скорости распада инициатора; f – эффективность инициирования; [I] – концентрация инициатора.

Образование свободных радикалов должно происходить с оптимальной скоростью. Если эта скорость слишком большая, то инициатор расходуется быстро, степень превращения мономера в полимер небольшая, требуется периодически вводить в систему новые порции инициатора.

Выбор инициатора чаще всего обусловлен его растворимостью в мономере или растворителе и температурой, при которой может быть достигнута определенная скорость получения свободных радикалов. Энергия активации инициирования находится в пределах 110-165 кДж/моль.

2. *Рост цепи* заключается в последовательном присоединении молекул мономера к образующемуся активному центру с передачей его на конец цепи. Стадия роста цепи характеризуется малой энергией активации (20–40 кДж/моль) и большой скоростью реакции.

Рост каждой макромолекулы на ранних стадиях полимеризации длится доли секунды, и константа скорости реакции ( $K_p$ ) на этих стадиях остается постоянной. Данный процесс можно выразить следующей схемой:



Допустив неизменность величины  $K_p$ , скорость реакции роста цепи можно выразить следующим уравнением:

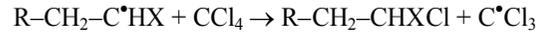
$$v_p = K_p[RM^{\bullet}][M], \quad (1.2)$$

где  $[RM^{\bullet}]$  – суммарная концентрация макрорадикалов.

Константы скорости и энергии активации роста цепи зависят от природы мономера (природы заместителей, сопряжения связей, полярности мономера) и параметров реакционной среды. Например, с повышением степени поляризации мономера возрастает константа скорости и понижается энергия активации роста макрорадикалов.

3. При *передаче кинетической цепи* прекращение роста макрорадикалов происходит в результате гомолитического отрыва атома или группы атомов от молекулы, столкнувшейся с макрорадикалом и ставшей после этого новым радикалом с одновременным превращением макрорадикала в валентно-насыщенную макромолекулу. Таким образом, в случае передачи цепи прекращение роста макрорадикалов не сопровождается уменьшением числа активных центров.

Возможна передача цепи на растворитель, мономер, инициатор, на полимер. Эта реакция особенно характерна для процессов полимеризации, протекающих в среде растворителя. Поэтому в качестве примера приводится схема реакции передачи цепи на растворитель – тетрахлорметан:



Активный радикал  $C^{\bullet}Cl_3$  способен начать новую цепь реакций:



Скорость передачи цепи описывается кинетическим уравнением:

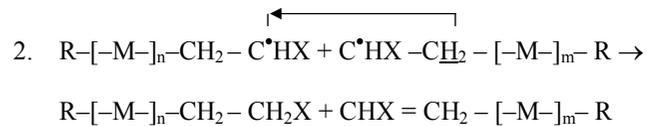
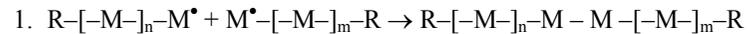
$$v_{\text{пер}} = K_{\text{пер}}[(M^{\bullet})_x][\Pi], \quad (1.3)$$

где  $(M^{\bullet})_x$  – макрорадикал,  $\Pi$  – вещество, на которое происходит передача цепи.

4. *Обрыв кинетической цепи* – процесс, приводящий к насыщению валентности конечного звена макрорадикала и не сопровождающийся образованием новых радикалов.

Энергия активации обрыва кинетической составляет 8–17 кДж/моль и в основном определяется энергией активации диффузии радикалов. Обрыв цепи может наступить при любой длине растущего макрорадикала, что приводит к получению макромолекул различной длины. Обрыв цепи может быть результатом взаимодействия двух растущих радикалов – их рекомбинации или диспропорционирования.

Схемы реакций рекомбинации (1) и диспропорционирования (2):



Экспериментально установлено, что при полимеризации стирола преобладает обрыв цепи в результате рекомбинации, а при полимеризации метилметакрилата – в результате диспропорционирования двух растущих макрорадикалов.

При обрыве кинетической цепи в результате диспропорционирования скорость обрыва цепи ( $v_{\text{обр}}$ ) равна:

$$v_{\text{обр}} = v_p/P, \quad (1.4)$$

где  $v_p$  – скорость роста цепи;  $P$  – степень полимеризации.

При обрыве кинетической цепи в результате рекомбинации скорость обрыва цепи равна:

$$v_{\text{обр}} = 2v_p/P. \quad (1.5)$$

### Технические способы проведения полимеризации

В зависимости от требований, предъявляемых к полимеру, условий его дальнейшего использования и переработки, а также от свойств мономера, применяют различные способы полимеризации: в массе, в растворе, эмульсионную и суспензионную полимеризации.

Полимеризация в массе проводится в среде жидкого мономера, в отсутствие растворителя. Если образующийся полимер нерастворим в исходном мономере, то он получается в виде порошка или пористых частиц. Если полимер растворим в мономере, то в конечном итоге получается монолитный блок полимера, имеющий форму реактора.

Недостатки полимеризации в массе: затрудненный теплоотвод; местные перегревы, приводящие к деструкции полимера; неоднородность полимера по молекулярной массе.

Преимуществом полимеризации в массе является возможность получать чистые, прозрачные с высокими диэлектрическими и оптическими свойствами материалы, которые широко используют для электроизоляции и в качестве органических стекол.

Полимеризацией в массе получают полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат.

Полимеризацию в растворе проводят гомогенным и гетерогенным способом. *Гомогенный способ*: мономер и образующийся полимер растворяются в растворителе, готовый продукт представляет собой раствор полимера (лак). Лак можно непосредственно использовать для изготовления клеев, связующих для изготовления слоистых пластиков и покрытий. *Гетерогенный способ*: мономер растворяется, а полимер не растворяется в растворителе и по мере образования выпадает в осадок.

Недостатки полимеризации в растворе: возрастание доли реакций передачи цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера, увеличению полидисперсности; загрязнение полимера растворителем.

Полимеризация в растворе является промышленным методом синтеза многих крупно- и среднетоннажных полимеров, получаемых радикальными и

ионными реакциями, например, поливинилацетата, полиэтилена, полипропилена и других.

#### Полимеризация в эмульсии (эмульсионная или латексная)

Мономер смешивают с жидкостью, в которой не растворяются ни мономер, ни образующийся полимер. Чаще всего это вода. Образуется эмульсия мономера в воде. Дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой – капли мономера. Размер капель мономера  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  м. Для повышения устойчивости эмульсии добавляют эмульгаторы – поверхностно-активные вещества, которые предотвращают слияние капель мономера. В результате полимеризации эмульсия мономера превращается в дисперсию полимера с размером частиц  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  м. Эта дисперсия называется *латекс*.

Достоинства эмульсионной полимеризации: возможность осуществления процесса с большими скоростями, образование полимера высокой молекулярной массы, легкость теплоотвода; недостатки: необходимость удаления остатков эмульгаторов, большое количество сточных вод, требующих специальной очистки.

Полимеры, получаемые эмульсионной полимеризацией, применяют непосредственно в виде латексов, либо в виде порошка, выделяемого из латексов коагуляцией электролитами. Эмульсионной полимеризацией получают поливинилацетат, поливинилхлорид, полиакрилаты.

Полимеризация в суспензии (гранульная) является разновидностью эмульсионной полимеризации; осуществляется в каплях мономера, которые можно рассматривать как микрореакторы блочной полимеризации.

В случае суспензионной полимеризации размер капель мономера до  $10^{-4}$  м, т.е. эмульсия более грубая. Кроме того, инициаторы должны быть растворимы в мономере. Для повышения устойчивости системы добавляют стабилизаторы. Достоинства гранульной полимеризации – хороший отвод тепла; недостаток – загрязнение полимера остатками стабилизатора.

Образующийся полимер представляет собой шарообразные частицы (гранулы, бисер), которые легко оседают при прекращении перемешивания без вве-

дения коагулянтов. Полимеризацию в суспензии применяют для синтеза поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата.

#### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие реакции называются реакциями полимеризации; особенности мономеров, вступающих в эти реакции?
2. В каком случае реакция полимеризации является радикальной, в каком – ионной; чем отличается цепная полимеризация от ступенчатой?
3. Стадия радикальной цепной полимеризации – образование активного центра.
4. Стадия радикальной цепной полимеризации – рост цепи.
5. Стадия радикальной цепной полимеризации – передача цепи.
6. Стадия радикальной цепной полимеризации – обрыв цепи.
7. Назовите и охарактеризуйте способы проведения полимеризации.

#### *Экспериментальная часть*

##### Опыт 1. Блочная полимеризация метилметакрилата

*Реактивы:* метилметакрилат – 10 мл, пероксид бензоила.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл, водяная баня, электроплитка, аналитические весы.

Примечание. Количество стеклянной посуды здесь и далее указывается в расчете на одно рабочее место.

*Цель работы.* Получение полиметилметакрилата.

*Выполнение работы.* Взвешивают пробирку ( $m_0$ ). Помещают в нее около 1 мл перегнанного метилметакрилата и 0,01-0,02 г пероксида бензоила. Пробирку снова взвешивают ( $m_2$ ). По разности масс ( $m_1 - m_0$ ) определяют массу реакционной смеси ( $m$ ).

Смесь встряхивают до растворения пероксида и нагревают на водяной бане при температуре 80-90 °С в течение 25-30 мин. В процессе нагрева вязкость жидкости увеличивается. Для завершения процесса полимеризации пробирку вынимают из воды и подогревают над поверхностью электроплитки.

После того как пробирка остынет, из нее извлекают твердый прозрачный полимер и взвешивают его ( $m_2$ ).

*Задание.*

1. Напишите схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила.

2. Определите практический выход полимера по формуле:  
 $\omega = 100 \cdot m_2 / m$ , %.

### **Опыт 2. Блочная полимеризация стирола**

*Реактивы:* стирол – 15 мл; пероксид бензоила – по заданию; этиловый спирт, ацетон, четыреххлористый углерод, бензол – по 50 мл.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл, стеклянные палочки, песочная баня, электроплитка.

*Цель работы.* Получение полистирола и исследование его растворимости.

*Выполнение работы.* В пробирку помещают 3-4 мл стирола и несколько маленьких крупинок пероксида бензоила, при встряхивании пероксид растворяется. Пробирку с жидкостью помещают в песочную баню (не погружая в песок) и нагревают до слабого кипения в течение 25-35 мин. За это время жидкость сильно густеет. Затем пробирку вынимают из бани и подогревают над поверхностью электроплитки для удаления остатков мономера. При остывании пробирки образовавшийся прозрачный полимер полностью затвердевает.

Полимер извлекают из пробирки и проверяют его растворимость в ряде растворителей по заданию.

Снова нагревают полимер и, дотрагиваясь до расплава стеклянной палочкой, определяют, является ли он термопластичным или термореактивным. Расплавленный термопластичный полимер вытягивается в нити за стеклянной палочкой.

*Примечания.* В качестве инициатора можно взять пероксид водорода. В этом случае опыт проводят следующим образом: в пробирку наливают 3-4 мл

стирола, добавляют 3-4 капли пероксида водорода и помещают на песочную баню. При нагревании смесь сильно вспенивается, поэтому ее следует часто перемешивать. При последующем нагревании пробирки из загустевшей смеси удаляется не только остаток мономера, но и вода, введенная с пероксидом водорода.

*Задание.*

1. Напишите схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемого пероксидом бензоила.

2. Определите растворимость полимера в этиловом спирте, ацетоне, четыреххлористом углероде, бензоле.

3. Определите отношение полимера к нагреву.

### **Опыт 3. Эмульсионная полимеризация метилметакрилата**

*Реактивы:* метилметакрилат, персульфат аммония, концентрированная соляная кислота, дистиллированная вода.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл, стеклянная палочка с резиновым наконечником, водяная баня, электроплитка, технические весы.

*Цель работы.* Получение полиметилметакрилата.

*Выполнение работы.* В цилиндрической пробирке растворяют 0,5 г. персульфата аммония в 6-7 мл воды и приливают 0,5 мл метилметакрилата. Смесь встряхивают и помещают в водяную баню. Реакцию проводят при температуре 80 °С при периодическом перемешивании смеси. Через несколько минут должна образоваться устойчивая белая эмульсия, верхний слой всплывающего сначала метилметакрилата постепенно исчезает. Через 15 минут пробирку вынимают из бани, ставят в штатив для охлаждения. После охлаждения разрушают эмульсию, вызывая коагуляцию добавлением к реакционной смеси 6 мл воды и нескольких капель концентрированной соляной кислоты. При встряхивании образуются белые хлопья или тяжелые капли полимера. Нагревание ускоряет процесс разрушения эмульсии. Полимер отфильтровывают и промывают водой.

*Примечание.* Перемешивают содержимое пробирки с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником. На водяную баню ставят пробирку со стеклянной палочкой.

*Задание.*

1. Напишите схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого персульфатом аммония.
2. Определите практический выход полимера по формуле:  
 $\omega = 100 \cdot m_2/m, \%$

**Опыт 4. Полимеризация стирола в массе при различных концентрациях инициатора**

*Реактивы:* стирол – 20 мл, пероксид бензоила – по заданию, ацетон – 50 мл (для протирки призмы рефрактометра).

*Посуда и приборы:* цилиндрические пробирки с пробками емкостью 10 мл – 3 шт., стаканы емкостью 50 мл – 9 шт., пипетки на 10 мл – 3 шт., шпатель, часовое стекло, металлический штатив для пробирок, термостат, рефрактометр, аналитические весы.

*Цель работы.* Определение зависимости скорости радикальной полимеризации стирола от концентрации инициатора.

*Выполнение работы.*

1. В три пробирки с пробками помещают по 4-5 г стирола и добавляют соответственно 0,5, 1,0 и 1,5 % (от массы мономера) инициатора. Навески инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой.

2. Пробирки с растворами вставляют в гнезда металлического штатива, который помещают в термостат, предварительно нагретый до 90 °С.

3. Через 10 мин. после начала термостатирования извлекают штатив из термостата, быстро отбирают с помощью пипетки из каждой пробирки в отдельный стаканчик приблизительно по 0,5 мл полимеризующейся массы. Штатив с пробирками снова помещают в термостат.

4. После охлаждения отобранных проб, определяют их показатель преломления с помощью рефрактометра.

5. Операции 3 и 4 повторяют еще 4-5 раз.

Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси ( $n_D^{20}$ ) в ходе полимеризации, различающегося для мономера и полимера.

Зная показатель преломления, с помощью табл. 1 находят выход полимера (X) к моменту отбора пробы. Полученные значения вносят в табл. 2.

Таблица 1.

**Значения показателя преломления реакционной смеси от степени выхода полистирола**

X, %	$n_D^{20}$	X, %	$n_D^{20}$	X, %	$n_D^{20}$
0	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	1,5525
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.

**Форма записи результатов**

Время полимеризации $\tau$ , мин.	Пробирка 1		Пробирка 2		Пробирка 3	
	$n_D^{20}$	X, %	$n_D^{20}$	X, %	$n_D^{20}$	X, %
10						
20						
30						
40						
50						
60						

*Задание.*

1. На основании данных табл. 2 постройте кинетические кривые зависимости выхода полистирола от времени полимеризации  $X = f(\tau)$  при трех концентрациях инициатора.

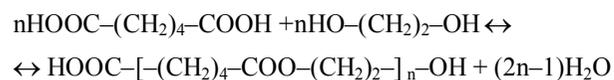
2. Сделайте качественный вывод о зависимости скорости реакции полимеризации от количества инициатора.

## Работа 2. Поликонденсация

### Теоретическая часть

Поликонденсацией называется процесс получения высокомолекулярных соединений путем химического взаимодействия би- или полифункциональных мономеров, а также образующихся в ходе реакции олигомеров друг с другом и между собой, сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.

Для поликонденсации выбирают мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп, например, таких как  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Cl}$  и др. В основе реакции поликонденсации лежат реакции замещения, приводящие при каждом акте взаимодействия функциональных групп к образованию устойчивых соединений, которые могут быть выделены на любой промежуточной стадии. Вследствие выделения побочных продуктов элементарный состав звеньев полимера отличается от элементарного состава исходных мономеров. При поликонденсации часто образуются низкомолекулярные соединения, например, в реакции полиэтерификации двухосновных кислот (адипиновая кислота) и гликолей (этиленгликоль) образуется вода:

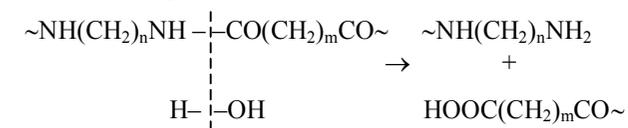


Константа равновесия данной реакции ( $K_{\text{равн}}$ ) равна отношению константы скорости прямой реакции этерификации ( $K_{\text{эт}}$ ) к константе скорости обратной реакции гидролиза полимера ( $K_{\text{г}}$ ), т.е. ( $K_{\text{равн}} = K_{\text{эт}}/K_{\text{г}}$ ).

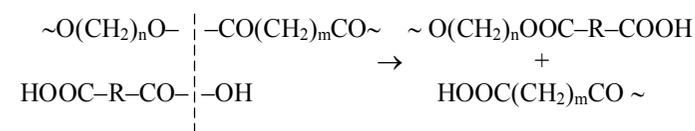
По характеру химических процессов, лежащих в основе реакции поликонденсации, различают: *равновесную (обратимую)* и *неравновесную (необратимую)* поликонденсации. В общем случае реакцию поликонденсации считают обратимой, если  $K_{\text{равн}} \sim 10 \dots 10^2$ , и необратимой, если  $K_{\text{равн}} > 10^3$ . Обратимость реакций поликонденсации обусловлена взаимодействием полимерных молекул с низкомолекулярными продуктами поликонденсации или с мономерами, еще не вступившими в реакцию или находящимися в избытке, а также с концевыми

группами макромолекул. Вариантами взаимодействия молекул полимера с низкомолекулярными соединениями являются реакции гидролиза, ацидолиза, аминолиза.

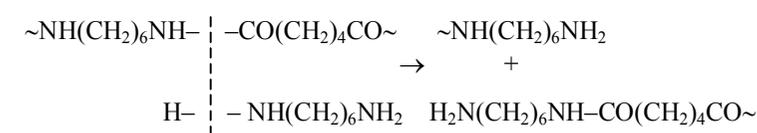
1. Схема гидролиза полиамида:



2. Схема ацидолиза полиэфира:



3. Схема аминолиза полиамида:



Для *равновесной поликонденсации* характерны низкая скорость процессов и большая энергия активации. Поэтому реакция проводится при высоких температурах, длительное время, в некоторых случаях применяется катализатор.

*Неравновесная поликонденсация* – это необратимый процесс получения полимера, в котором отсутствуют деструктивные реакции под влиянием низкомолекулярного продукта. Наибольший интерес представляют низкотемпературные быстрые реакции неравновесной поликонденсации, приводящие к образованию полимеров с очень большой молекулярной массой. Мономерами при этом служат обычно хлорангидриды (иногда ангидриды) многоосновных кислот и полифункциональные соединения с подвижными атомами водорода (гликоли, диамины и др.).

Высокая скорость и необратимость таких реакций обусловлены присутствием основания, мгновенно нейтрализующего выделяющийся хлористый водород:

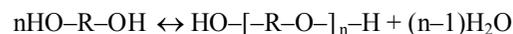


Быструю неравновесную поликонденсацию можно проводить на поверхности раздела фаз, в эмульсии, в растворе.

Процесс, в котором участвуют молекулы одного мономера, имеющие разные функциональные группы, называется *гомополиконденсацией*. Например, получение полиамидов из аминокислот:



Процесс, в котором участвуют молекулы одного мономера, содержащие одинаковые функциональные группы, способные к взаимодействию, называется *гомофункциональной поликонденсацией*, например, получение полигликолей путем дегидратации гликолей:



Процесс, в котором участвуют молекулы различных мономеров, имеющие одинаковые или разные функциональные группы, называется *гетерополиконденсацией*. Пример, получение полиэфира в результате полиэтерификации адипиновой кислоты и этиленгликоля. Схема реакции приведена выше.

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных молекул полимера и называется *линейной* (например, образование полиэфиров и полиамидов).

Процесс поликонденсации, в котором участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию *разветвленных или трехмерных* (сетчатых, сшитых) структур и называется трехмерной. Пример трехмерной поликонденсации – образование фенолоформальдегидных смол.

### Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в расплаве. Широко используется в промышленности для получения полиэфиров и полиамидов. Особенности этого способа: высокие температуры реакции, большая продолжительность процесса, необходимость

его проведения в атмосфере инертного газа во избежание термоокислительной деструкции мономера и продуктов синтеза; интенсивное удаление низкомолекулярных продуктов реакции при проведении конечных стадий в вакууме.

Достоинства поликонденсации в расплаве – сравнительная простота технологической схемы и высокое качество получаемого продукта. Недостатки способа – высокие параметры процесса (температура, давление, время), применение инертного газа, необходимость использования сложной аппаратуры для создания вакуума.

Поликонденсация в растворе. По этому способу в промышленном масштабе получают поликарбонаты, некоторые типы полиамидов и полиэфиры. Особенности поликонденсации в растворе – интенсивный теплообмен через растворитель, исключающий местные перегревы. Недостатки указанного способа – большой расход растворителя, очистка полимера от растворителя, необходимость восстановления растворителя.

Межфазная поликонденсация. Особенностью межфазной поликонденсации является то, что она протекает на поверхности раздела двух несмешивающихся фаз, например, раствора хлорангидрида в органическом растворителе и водного раствора второго мономера, к которому добавлено основание.

На поверхности раздела двух фаз с большой скоростью даже при комнатной температуре возникает пленка полимера. Если непрерывно удалять пленку, изолирующую хлорангидрид от второго мономера, реакция будет продолжаться до полного исчерпания мономера.

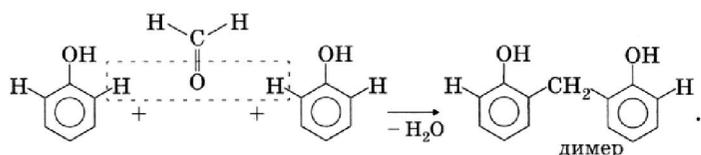
Если межфазную полимеризацию проводить при перемешивании, то полимер получается в виде порошка, а в случае подачи струи раствора одного компонента в раствор другого – в виде волокна.

### Поликонденсация фенолов с альдегидами

Конденсацией фенолов с альдегидами получают фенолоальдегидные смолы. Из фенолоальдегидных смол наибольшее значение имеют смолы на основе фенола и формальдегида – фенолоформальдегидные смолы, а пластмассы на основе этих смол называют фенопластами. Основным сырьем для получения

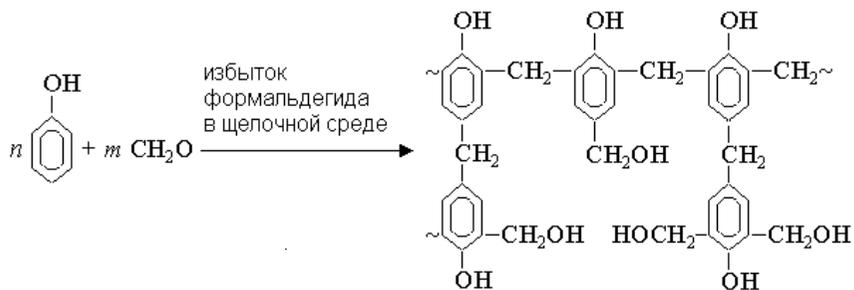
фенолоальдегидных смол являются фенолы, получаемые при переработке каменноугольной смолы.

Поликонденсацию фенолоформальдегидных смол проводят в присутствии катализаторов – кислот (соляной, серной) или щелочей (аммиака, гидроксида натрия). При избытке фенола и кислотном катализаторе образуется линейный полимер – *новолак*, – цепи которого содержат до десяти фенольных остатков, соединенных между собой метиленовыми мостиками:



Новолачные смолы (новолак) отверждаются только при добавлении веществ-отвердителей (например, уротропина), а без них ведут себя как термопластичные полимеры, т.е. плавятся при нагревании и затвердевают при охлаждении.

При поликонденсации фенола с избытком альдегида и щелочном катализаторе получают *резольные смолы (резолы)*:



Резол – твердая очень хрупкая, прозрачная аморфная масса янтарного цвета. При температуре 60–90 °С резол переходит в жидкое состояние, легко растворяется в спирте, ацетоне, бензоле.

Резольные смолы термореактивны, для их отверждения нужен лишь нагрев, отвердители не используются. Отверждение резола обусловлено содер-

жанием в его молекулах метилольных групп (-CH<sub>2</sub>OH) в мета- и параположении, которые взаимодействуя друг с другом создают трехмерную (сшитую) структуру – *резит* – неплавкий, нерастворимый продукт. Переход резола в резит называется отверждением.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются реакциями поликонденсации? Какие низкомолекулярные соединения могут быть использованы в качестве мономеров реакции поликонденсации?
2. Сформулируйте основное отличие равновесной поликонденсации от неравновесной.
3. Приведите пример равновесной поликонденсации.
4. Приведите пример неравновесной поликонденсации.
5. Назовите и охарактеризуйте способы проведения поликонденсации.
6. Из каких мономеров получают фенолоформальдегидные смолы?
7. При каких условиях получают новолачные, а при каких – резольные фенолоформальдегидные смолы?
8. Какие свойства отличают новолачные смолы от резольных?

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Получение фенолуротропиновой смолы

*Реактивы:* фенол – 5 г, уротропин – 2 г, спирт и ацетон – по 50 мл.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл – 1 шт., стеклянные палочки, штатив со спиртовкой, теххимические весы.

*Цель работы.* Проведение реакции получения фенолуротропиновой смолы; исследование растворимости смолы; определение ее отношению к нагреву.

*Выполнение работы.* В пробирку помещают 1 г фенола и 0,25 г уротропина и нагревают в пламени горелки в течение 2-3 мин.

Нагревание способствует плавлению кристаллических фенола и уротропина. При этом уротропин разлагается на аммиак, служащий катализатором, и формальдегид – мономер реакции поликонденсации:



Затем в расплаве начинается реакция поликонденсации, сопровождающаяся выделением тепла, низкомолекулярных веществ и активным кипением жидкости в пробирке. С момента кипения расплава спиртовку следует убрать.

В процессе поликонденсации образуется густая жидкость желтого цвета, быстро затвердевающая в виде прозрачной хрупкой смолы желтого цвета.

*Задание.*

1. Извлеките из пробирки смолу стеклянной палочкой до ее затвердевания, измельчите и проверьте ее растворимость в ацетоне и спирте.

2. Некоторое количество смолы повторно нагрейте и с помощью стеклянной палочки определите ее термопластичность (терморективность).

3. Напишите схему реакции поликонденсации фенола с уротропином.

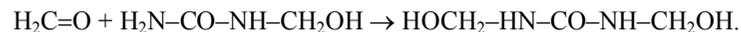
### Опыт 2. Получение карбамидоформальдегидных олигомеров

При взаимодействии карбамида с формальдегидом в водном растворе в зависимости от pH среды, температуры и соотношения исходных компонентов получают различные кристаллические водорастворимые аморфные вещества или смолообразные растворимые продукты, при дальнейшем нагревании переходящие в неплавкое и нерастворимое состояние.

В нейтральной или слабощелочной среде при температуре, не превышающей 40 °С, получают монометилолкарбамид:



и диметилкарбамид:



При нагревании до 100 °С происходит поликонденсация моно- и диметилкарбамида с образованием бесцветных прозрачных полимеров, имеющих линейное строение:  $\sim\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\sim$

Такие полимеры называют полиметилкарбамидами.

Аналогичные соединения можно получить и при непосредственном взаимодействии формальдегида с избытком карбамида в сильноокислой среде. Побочным продуктом этой реакции является вода.

Реакция поликонденсации моно- и диметилкарбамида может протекать в различных направлениях, вплоть до образования сетчатого полимера.

*Реактивы:* карбамид (диамид угольной кислоты) – 5 г, 40 % раствор формальдегида (формалин) – 10 мл, концентрированный аммиак – 10 мл.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл, стеклянные палочки, штатив со спиртовкой, кипятильный камешек, технохимические весы.

*Цель работы.* Ознакомиться с реакцией получения карбамидоформальдегидных олигомеров.

*Выполнение работы.* В пробирку помещают 1 г мочевины, 2-2,5 мл формальдегида, 0,1-0,2 мл концентрированного раствора аммиака, кипятильный камешек. Смесь хорошо размешивают стеклянной палочкой, нагревают до кипения и кипятят в течение 15-20 мин. до образования быстро густеющей смолы.

*Задание.*

Напишите схему реакции поликонденсации с участием имино- и метилольных групп молекул моно- или диметилкарбамида.

### Опыт 3. Получение фенолоформальдегидной смолы

*Реактивы:* фенол – 10 г, формальдегид – 20 мл, концентрированная соляная кислота – 10 мл, дистиллированная вода – 50 мл, этиловый спирт – 50 мл, раствор гидроксида натрия 10% – 50 мл.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл, пипетка на 1-2 мл, штатив со спиртовкой, кипятильный камешек, технохимические весы.

*Цель работы.* Получение новолачной фенолоформальдегидной смолы.

*Выполнение работы.* Помещают в пробирку 2,5 г фенола, 5 мл формальдегида, кипятильный камешек, нагревают смесь до образования однородной

жидкости и осторожно кипятят ее 1-2 мин. Затем прикапывают из пипетки 0,2-0,3 мл концентрированной соляной кислоты. При встряхивании горячая смесь начинает кипеть без подогревания, через 1-2 мин. жидкость мутнеет и отслаивается тяжелое, прозрачное масло, постепенно густеющее. Если кипение прекратилось, снова подогревают смесь на пламени горелки 1-2 мин. Сливают верхний мутный водный слой и добавляют в пробирку примерно такой же объем воды. Снова кипятят 1-2 мин. Сливают воду. Смолу с остатками воды выливают на стекло. Часть полученной смолы осторожно нагревают в сухой пробирке, держа пробирку горизонтально. При этом удаляется избыток воды, а смола плавится. При прекращении нагревания расплавленная смола затвердевает в виде прозрачной плотной массы. При последующем нагревании образующийся продукт не расплавляется, а обугливается.

*Задание.*

1. Запишите схемы реакций получения новолачной смолы, резола и резита. В чем отличие полученных полимеров?
2. Определите растворимость полученных продуктов в спирте и растворе щелочи при кипячении.

**Опыт 4. Поликонденсация соли АГ**

*Реактивы:* соль АГ – 10 г; дистиллированная вода, муравьиная кислота, концентрированная серная кислота – по 50 мл.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл, стеклянные палочки, штатив со спиртовкой, теххимические весы.

*Цель работы.* Получение полиамида и исследование его растворимости и термопластичности.

*Выполнение работы.* 1,5-2 г соли АГ помещают в сухую пробирку и нагревают на слабом огне до прекращения выделения паров воды и образования расплава полиамида. Полученный расплав полимера охлаждают, полимер извлекают и взвешивают.

*Задание.*

1. Запишите уравнение реакции получения соли АГ (см. примечание к данному опыту).
2. Запишите уравнение реакции получения полиамида из соли АГ.
3. Определите растворимость полиамида в воде, муравьиной кислоте, концентрированной серной кислоте.
4. Определите, термопластичен или термореактивен полимер.

**Примечание:** соль АГ представляет собой продукт взаимодействия адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Соль АГ – бесцветные кристаллы с температурой плавления 183 °С.

Для получения соли АГ готовят два раствора: 1) раствор 0,1 моля адипиновой кислоты в 150 мл 96 % этилового спирта и 2) раствор 0,1 моля гексаметилендиамина в 100 мл 70 % этилового спирта.

Постепенно при перемешивании прибавляют второй раствор к первому. Реакционная смесь при этом разогревается. Горячий раствор медленно охлаждают и выделившуюся соль отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат в термостате при температуре 60-70 °С до постоянной массы.

## 2 Химические превращения полимеров

### Теоретическая часть

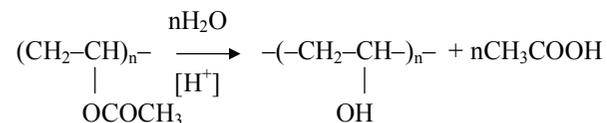
#### Особенности химических реакций полимеров

Химические превращения полимеров – это реакции, приводящие к изменению состава, строения или степени полимеризации макромолекул. Химические превращения могут осуществляться под воздействием различных химических агентов и физических воздействий, протекать самопроизвольно, а также целенаправленно для улучшения химических и физико-механических свойств полимерных материалов. В зависимости от изменения степени полимеризации различают три основных типа химических превращений.

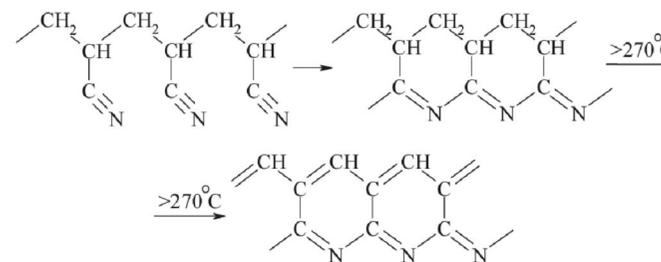
1. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения, происходящие без существенного изменения степени полимеризации.

1.1 Полимераналогичные превращения – это химические реакции, в результате которых под действием низкомолекулярных реагентов замещаются функциональные группы или атомы при неизменной степени полимеризации и строении основной цепи.

Примером полимераналогичного превращения является получение поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата в присутствии кислых или щелочных катализаторов.

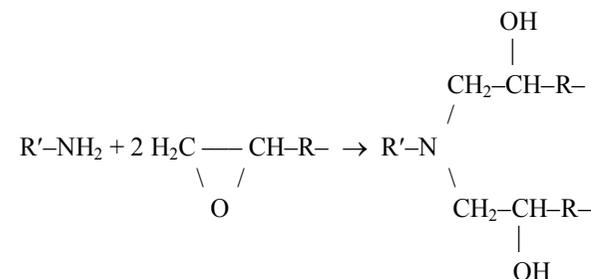


1.2 Внутримолекулярные превращения – это химические реакции функциональных групп или атомов, протекающие внутри одной макромолекулы и вызывающие изменения строения основной цепи. Внутримолекулярные реакции могут приводить к образованию циклов или получению полимеров с системой ненасыщенных связей. Примером внутримолекулярной реакции является процесс циклизации полиакрилонитрила:



2. Межмолекулярные реакции. В результате межмолекулярных реакций происходит увеличение степени полимеризации. К межмолекулярным реакциям относятся реакции сшивки макромолекул, реакции привитой и блоксополимеризации. Сшивка макромолекул жидкого полимера или олигомера приводит к потере текучести системы; в этом случае ее называют *реакцией отверждения*.

Пример межмолекулярных реакций – отверждение эпоксидных смол. Оно может происходить в результате взаимодействия смолы с веществами щелочного или кислотного характера. В первом случае это главным образом амины, амиды, основания Льюиса, во втором – ангидриды кислот, фенолы, кислоты Льюиса. Отверждения эпоксидной смолы с помощью первичного алифатического амина можно представить схемой:



3. Реакции деструкции протекают с разрывом химических связей в макромолекулах и снижают степень полимеризации.

В зависимости от природы внешних воздействий различают деструкцию под влиянием химических и физических факторов.

*Варианты химической деструкции* – гидролитическая и окислительная.

Гидролитическая деструкция – разрушение полимера под воздействием влаги. Особенно активно она протекает в присутствии катализаторов: кислот (ацидолиз), аминов и оснований (аминолиз), спиртов (алкоголиз), ферментов (ферментативный гидролиз).

Окислительная деструкция может быть вызвана кислородом воздуха, озоном, перекисными соединениями, азотной кислотой и другими окислителями.

*Варианты физической деструкции* – механическая, ультразвуковая, фотохимическая, радиационная, термическая.

Механическая деструкция вызывается воздействием на полимер механических нагрузок, превосходящих энергию химических связей в макромолекулах;

ультразвуковая наблюдается при воздействии на полимеры звука с частотой колебаний уже около 20 кГц;

термическая имеет место в тех случаях, когда разрыв связей осуществляется под действием температур, превышающих температуру разложения полимера;

радиационная происходит под влиянием ионизирующих излучений; фотохимическая вызывается действием на полимер световой энергии.

Химические реакции полимеров характеризуется рядом особенностей, отличающих их от реакций низкомолекулярных аналогов. К таким особенностям относятся: цепной эффект, эффект соседних звеньев, конфигурационный, конформационный, надмолекулярный и др.

*Цепной эффект.* В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры в силу цепочечного строения их макромолекул способны к реакциям деполимеризации и внутримолекулярной циклизации.

*Эффект соседних звеньев.* Прореагировавшие функциональные группы в макромолекуле влияют на реакционную способность не прореагировавших групп.

*Конфигурационный эффект.* На кинетику и механизм химических превращений макромолекул существенное влияние может оказывать взаимное пространственное расположение соседних звеньев в цепи.

*Конформационный эффект.* С изменением конформации макромолекул в массе полимера или в растворе может изменяться реакционная способность функциональных групп под действием не только соседних, но и более удаленных звеньев цепи.

*Надмолекулярный эффект.* Образующиеся в результате химических превращений новые надмолекулярные структуры полимера могут влиять на дальнейшее протекание химической реакции.

### Реакция отверждения эпоксидных смол

Эпоксидные смолы – олигомерные продукты со средними молекулярными массами от 300 до 4000. Молекулы эпоксидных смол содержат несколько эпоксидных (этиленоксидная, глицидиловая) групп, расположенных на концах или вдоль основной цепи молекулы либо в кольце алицикла.



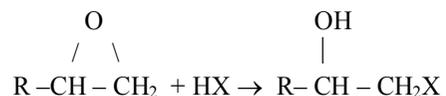
Этиленоксидная группа      Глицидиловая группа

Благодаря высокой реакционной способности эпоксидные группы взаимодействуют со многими полифункциональными соединениями с образованием полимеров пространственного строения.

Эпоксидные смолы приобретают технически важные свойства лишь в результате отверждения (превращения в сетчатый полимер), которое происходит при их взаимодействии с веществами – *отвердителями*. Широко применяются такие отвердители эпоксидных смол как линейные алифатические ди- и полиамины и циклические амины.

Для определения количества отвердителя, необходимого для отверждения смолы необходимо знание *эпоксидного числа (ЭЧ)*, которое показывает массовую долю эпоксидных групп в 100 граммах смолы.

Один из способов определения эпоксидного числа основан на реакции присоединения соляной кислоты к эпоксигруппам, которая протекает по схеме:

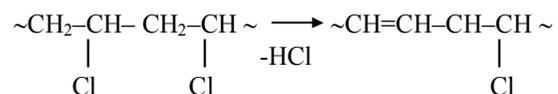


Объем кислоты, затраченный на взаимодействие с эпоксигруппами, определяют титриметрическим методом. В том случае, если титрант – соляная кислота, такой метод определения эпоксидного числа называется прямым. Если же предварительно протекает реакция взаимодействия кислоты с эпоксидными группами, а затем избыток кислоты оттитровывают щелочью, метод называют обратным.

### Реакция дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ)

Поливинилхлорид ( $-\text{[CH}_2\text{-CHCl-]}_n-$ ) занимает особое место в классе крупнотоннажных хлорорганических соединений, получаемых на основе продуктов нефтехимии. Он обладает хорошими физико-механическими свойствами и отличается сравнительно низкой себестоимостью в сравнении с углеводородными полимерами. Получаемые на его базе материалы отличаются широким диапазоном свойств и применяются в самых разнообразных целях во всех отраслях промышленности, а также сельском хозяйстве и в быту.

Недостатком ПВХ является его термическая деструкция, которая начинается при температурах выше 100 °С. Характерным признаком деструкции ПВХ при нагревании является прогрессирующее потемнение его окраски, связанное с *дегидрохлорированием*, которое протекает по схеме:



При дегидрохлорировании – бесцветный вначале материал может окрашиваться от желтого до темно-коричневого цвета. В наибольшей степени этот процесс проявляется при температурах переработки ПВХ в изделия, т.е. в интервалах температур 160–190 °С. Изменение окраски сопровождается сшиванием полимера. В присутствии кислорода разложение протекает быстрее,

чем в инертной среде. Оценить деструкцию ПВХ можно по интенсивности выделения HCl, но на практике чаще судят только по изменению окраски материала.

Введение стабилизаторов задерживает начало дегидрохлорирования ПВХ. Хорошей стабилизирующей способностью обладают диоктилфталат и диоктилсебацат, а также некоторые полиэфирные пластификаторы.

В качестве образца ПВХ в данной лабораторной работе использован стабилизированный ПВХ. Поэтому степень выделения хлористого водорода незначительна.

### Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте химические реакции полимеров, протекающие без изменения степени полимеризации.
2. Приведите примеры межмолекулярных реакций полимеров.
3. Назовите факторы химической и физической природы, приводящие к деструкции полимеров.
4. Какими особенностями по сравнению с низкомолекулярными аналогами характеризуются реакции полимеров?
5. Какие соединения называются эпоксидными смолами?
6. Что характеризует «эпоксидное число»?
7. Какая реакция лежит в основе определения эпоксидного числа?
8. Какие химические соединения используют в качестве отвердителей?
9. К какому типу реакций полимеров относится процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида?
10. Для чего в поливинилхлорид вводят стабилизаторы?

## Экспериментальная часть

### Работа 3. Определение эпексидного числа и отверждение эпексидной смолы

#### Опыт 1. Определение эпексидного числа

*Реактивы:* эпексидная смола – 20 г, ацетон – 200 мл, концентрированная соляная кислота – 20 мл, 0,1 н раствор гидроксида калия – 500 мл, индикатор метиловый оранжевый.

*Примечание.* Раствор гидроксида калия может быть заменен на раствор гидроксид натрия, 0,1 н.

*Посуда и приборы:* конические колбы с пробками емкостью 100–250 мл 4 шт., стакан емкостью 100 мл, пипетки на 2 и 25 мл, мерный цилиндр на 100 мл, стеклянные палочки, фильтровальная бумага, установка для титрования, аналитические весы.

*Цель работы.* Определение эпексидного числа и расчет количества отвердителя.

В данной лабораторной работе эпексидное число определяют методом обратного титрования, сущность которого состоит в титровании раствором гидроксида калия избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе после ее реакции с эпексидным соединением.

А в качестве отвердителей выбраны так называемые отвердители холодного отверждения, отверждающие эпексидные смолы при комнатной температуре: этилендиамин и метафенилендиамин.

#### *Выполнение работы.*

Готовят ацетоновый раствор соляной кислоты. Для этого в конической колбе смешивают 60 мл ацетона с 1,0 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор годен в течение 8 часов.

Точные навески эпексидной смолы по 0,2–0,3 г помещают в две плоскодонные колбы с притертыми пробками и наливают в каждую по 15 мл ацетонового раствора соляной кислоты. В третью колбу наливают только 15 мл ацетонового раствора соляной кислоты (контрольный опыт).

Через 0,5 часа не прореагировавшую с эпексидной смолой соляную кислоту оттитровывают 0,1 н раствором гидроксида калия.

ЭЧ в процентах вычисляют по формуле:

$$\text{ЭЧ} = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0043 \cdot F \cdot 100}{m}, \quad (1.6)$$

где  $V$  – объем 0,1 н раствора КОН, пошедшего на титрование контрольного опыта, мл;  $V_1$  – объем 0,1 н раствора КОН, пошедшего на титрование пробы с навеской вещества, мл;  $m$  – масса навески, г; 0,0043 – количество эпексидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора КОН;  $F$  – поправка к титру 0,1 н раствора КОН.

**Поправку к титру** определяют титрованием 10 мл точно 0,1 н раствора HCl, приготовленного из фиксанала, ~0,1 н раствором КОН в присутствии индикатора метилового оранжевого. Определяют объем КОН, пошедший на титрование. Затем по формуле:

$$C_{\text{с(КОН)}} \cdot V_{\text{(КОН)}} = C_{\text{с(HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}}$$

определяют точную концентрацию раствора КОН:

$$C_{\text{с(КОН)}} = C_{\text{с(HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}} / V_{\text{(КОН)}}.$$

Поправка к титру показывает, во сколько раз концентрация приготовленного раствора КОН больше или меньше 0,1, т.е.  $F = 0,1 / C_{\text{с(КОН)}}$ .

Если раствор гидроксида калия готовят из фиксанала, то поправка к титру равна единице.

#### Опыт 2. Отверждение эпексидной смолы

*Реактивы:* эпексидная смола – 20 г. Отвердители: этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$  и метафенилендиамин  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ .

*Посуда и приборы:* аналитические весы, формы для отверждения смолы, стеклянные палочки, фильтровальная бумага.

Рассчитывают количество отвердителя, необходимое для отверждения 1 г эпексидной смолы, для которой было определено эпексидное число.

Количество отвердителя, необходимое для отверждения 100 г. эпоксидной смолы рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{M \cdot \text{ЭЧ}}{43N}, \quad (1.7)$$

где  $M$  – молекулярная масса отвердителя; ЭЧ – эпоксидное число, %.  $N$  – число центров отверждения в отвердителе (в отвердителях аминного типа это число сшивающих активных водородов).

Из фольги готовят формы для отверждения смолы. Взвешивают в формы по 1 г эпоксидной смолы и прибавляют рассчитанное количество отвердителя. Формы оставляют до следующей лабораторной работы, т.к. для отверждения при комнатной температуре необходимо не менее 24 часов.

*Задание.*

1. Определите эпоксидное число.
2. Рассчитайте количество этилендиамина и *мета*фенилендиамина, необходимых для отверждения 1 г эпоксидной смолы.

#### Работа 4. Дегидрохлорирование поливинилхлорида (ПВХ)

##### Опыт 1. Качественное изучение дегидрохлорирования ПВХ

*Реактивы:* поливинилхлорид измельченный – 2 г, 0,1 н раствор нитрата серебра – 50 мл, индикатор лакмус.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 10 мл с газоотводной трубкой, штатив со спиртовкой, конические пробирки, теххимические весы.

*Цель работы.* Проведение дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) и качественное идентифицирование выделяющегося газа.

*Выполнение работы.* В пробирку с газоотводной трубкой помещают 0,5 г мелкоизмельченного ПВХ. Пробирку укрепляют наклонно в лапке штатива и осторожно нагревают содержимое пробирки до начала выделения газообразных веществ. Проводят качественные реакции с выделяющимися газообразными

продуктами разложения, пропуская их через пробирки с нитратом серебра и дистиллированной водой, в которую добавлено несколько капель лакмуса.

*Задание.* Напишите схему реакции взаимодействия хлористого водорода с раствором нитрата серебра и объясните изменение окраски водного раствора лакмуса.

##### Опыт 2. Количественное изучение дегидрохлорирования ПВХ

*Реактивы:* измельченный ПВХ – 5 г, 0,1 н раствор аммиака – 200 мл, 0,1 н раствор соляной кислоты – 500 мл, индикатор метиловый оранжевый, глицерин – 200 мл.

*Посуда и приборы:* прибор для дегидрохлорирования (рис. 1), установка для титрования, аналитические весы.

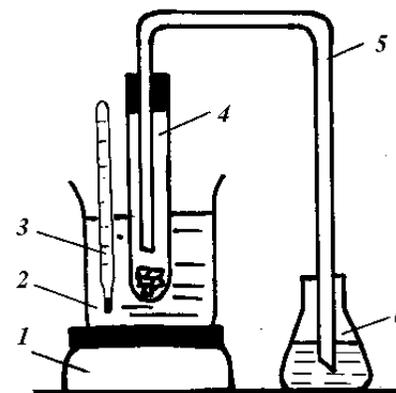


Рис. 1. Прибор для дегидрохлорирования:

1 – электроплитка; 2 – стакан с глицерином; 3 – термометр на 200-250 °С; 4 – пробирка для дегидрохлорирования; 5 – газоотводная трубка; 6 – колба с раствором аммиака.

*Цель работы.* Проведение дегидрохлорирования ПВХ и определение количества выделившегося хлористого водорода.

*Проведение работы.* Взвешивают на теххимических весах 1 г измельченного ПВХ. Подбирают пробирку, к которой хорошо подходит пробка с подобной отводной трубкой. Помещают в пробирку взвешенный ПВХ, утрам-

бовывают его стеклянной палочкой, закрывают пробирку пробкой с п-образной трубкой.

На столе в вытяжном шкафу стоит включенная электроплитка со стаканом глицерина и термометром. Когда температура глицерина достигнет 160-170 °С, осторожно поместить в стакан пробирку с ПВХ и газоотводной трубкой, конец которой опущен в колбу с 25 мл 0,1 н раствора аммиака (NH<sub>4</sub>OH). С момента стабильного выделения пузырьков из газоотводной трубки в раствор аммиака выдержать пробирку в нагретом глицерине в течение 10 минут.

Извлечь колбу с аммиаком и оттитровать непрореагировавший с выделившимся хлористым водородом аммиак 0,1 н раствором соляной кислоты. Индикатор титрования – метиловый оранжевый (1-2 капли). Параллельно в тех же условиях титруют холостую пробу (25 мл 0,1 н раствора гидроксида аммония).

Количество хлористого водорода (X, %), выделившегося из ПВХ, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 100 \cdot 0,00365}{m}, \quad (1.8)$$

где  $V$  и  $V_1$  – объемы HCl, пошедшие на титрование соответственно холостой пробы и навески ПВХ, мл;  $F$  – поправка к титру 0,1 н раствора HCl;  $m$  – масса навески, г; 0,00365 – количество HCl, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора HCl, г.

Примечание:  $F = 0,1/C_0(\text{HCl})$ . Если раствор соляной кислоты приготовлен из фиксаля, то  $F = 1$ .

Количество дегидрохлорированных звеньев (Y, %) рассчитывают по формуле:

$$Y = \frac{X \cdot 62,5}{36,5 \cdot m} \quad (1.9)$$

$X$  – количество хлористого водорода, выделившегося из ПВХ,

62,5 – масса мономерного звена ПВХ, а.е.м.,

36,5 – масса хлористого водорода, а.е.м.,

$m$  – навеска ПВХ, г.

*Задание.*

1. Рассчитайте количество хлористого водорода, выделившееся из точно известной навески.

2. Рассчитайте, какое количество звеньев ПВХ дегидрохлорировано.

## РАЗДЕЛ ВТОРОЙ ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

### 1 Структура полимеров

#### *Теоретическая часть*

Структурными элементами полимеров являются *макромолекулы*. Структура макромолекулы характеризуется ее конфигурацией и конформацией.

*Конфигурацией макромолекулы* называется распределение атомов в макромолекуле, определяемое длинами связей и значениями валентных углов. Для полимеров выделяют несколько конфигурационных уровней: конфигурацию звена; конфигурацию присоединения звеньев; конфигурацию цепи.

*Конформацией макромолекулы* называется пространственное расположение атомов в молекуле, которое может меняться под действием теплового движения без разрушения химических связей между атомами и группами. Известны следующие конформации макромолекул: статистический клубок, спираль, глобула, конформация стержня, складчатая конформация.

*Надмолекулярной структурой* называется физическая структура полимерных тел, возникающая в результате взаимной укладкой макромолекул друг относительно друга.

По степени упорядоченности элементов надмолекулярных структур полимеры можно разделить на аморфные и кристаллические. *Аморфные полимеры* характеризуются ближним порядком в расположении звеньев, а в *кристаллических полимерах* существует трехмерный дальний порядок.

Основными элементами кристаллической структуры являются *монокристаллы*. Варианты монокристаллов: пластинчатые кристаллы или ламели; фибриллярные кристаллы; глобулярные кристаллы.

*Пластинчатые кристаллы* состоят из тонких пластинок чаще всего ромбовидной формы. Эти пластины называются ламелями. Поэтому пластинчатые кристаллы также называются ламелярными. Наслаиваясь, друг на друга ламели



Рис. 2. Монокристаллы полиэтилена.

образуют блоки. В блоках ламели соединяются проходными цепями. Из блоков формируются многогранники, например, пирамиды.

Пластинчатые кристаллы образуются при кристаллизации осаждением из разбавленных растворов (рис. 2).

*Фибриллярные кристаллы.* Фибриллы – это блоки, состоящие из параллельно упакованных цепей. Длина фибриллы превышает ее поперечный размер. Фибриллярные кристаллы построены из микрофибрилл.

Фибриллярное строение характерно для ориентированных полимеров, например, для полимерных волокон (рис. 3).

Фибриллярные кристаллы могут объединяться в более сложные слоистые структуры – ленты. Рост фибриллярных кристаллов и лент может приводить к образованию сложных разветвленных структур – дендритов (рис. 4).

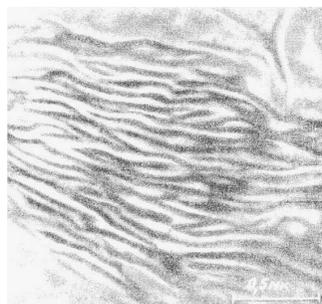


Рис. 3. Фибриллярная структура полиакрилата.



Рис. 4. Дендриты.

В *глобулярных кристаллах* узлы кристаллической решетки образованы макромолекулами в глобулярной конформации.

Наиболее распространенным типом надмолекулярной организации кристаллизующихся полимеров являются *сферолиты* (рис. 5).

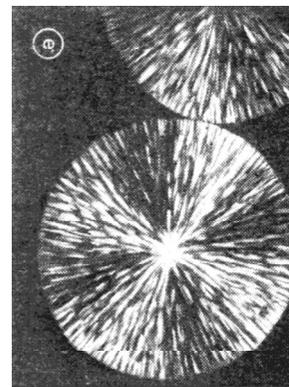


Рис. 5. Сферолиты изотактического полистирола.

Это – поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра. Размеры сферолитов от нескольких микрон до нескольких сантиметров. Необходимым условием образования сферолитных структур является рост кристаллов в высоковязкой среде и большая пересыщенность системы, в которой происходит кристаллизация.

Приведенные данные о надмолекулярной структуре кристаллических полимеров касались гибкоцепных полимеров. Жесткоцепные полимеры могут организовываться в виде жидких кристаллов, имеющих дальний порядок только в двух измерениях.

Полностью кристаллические полимеры встречаются крайне редко. В реальных кристаллических полимерах общий дальний порядок нарушают «сбои», которые называются *дефектами*. Для полимерных кристаллов характерная высокая степень дефектности. Причины дефектности: неоднородное строение самих макромолекул (на концах макромолекул имеются группы, отличающиеся по химическому составу от мономерных звеньев); полидисперсность (разброс по молекулярным массам); конфигурационная неоднородность макромолекул. А разветвленные полимеры, блок- или статистические сополимеры вообще невозможно закристаллизовать.

Т.о., в структуре кристаллизующегося полимера обязательно содержатся аморфные области, а реальные кристаллизующиеся полимеры называют аморфно-кристаллическими. Соотношение между содержанием в полимере аморфной и кристаллической фазы оценивается *степенью кристалличности*. Для большинства полимеров степень кристалличности лежит в пределах 10 – 90 %.

Степень кристалличности определяют исходя из следующей формулы:

$$\alpha_k = \frac{C - C_a}{C_k - C_a} 100, \quad (2.1)$$

где  $C$  – измеряемый показатель некоторого свойства полимера;  $C_a$  и  $C_k$  – значение этого показателя для чисто аморфного и чисто кристаллического полимера;  $\alpha_k$  – степень кристалличности полимера, %.

Под  $C$  может подразумеваться плотность полимера, интенсивность тех или иных линий в инфракрасном спектре либо рефлексов на рентгенограмме, прозрачность и т.п.

В данной лабораторной работе в качестве такого показателя выбрана плотность. Поэтому прежде чем рассчитывать степень кристалличности полимера, необходимо определить его плотность.

Плотность полимеров определяют гидростатическим взвешиванием. Это позволяет использовать в качестве образцов небольшие кусочки твердого полимера неправильной формы, что упрощает методику определения. Сущность метода заключается в том, что полимер взвешивают на аналитических весах сначала в воздушной среде, а затем в жидкости, плотность которой меньше плотности полимера и в которой полимер нерастворим. В случае полиолефинов, в частности полиэтилена, такой жидкостью может быть ацетон.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что характеризуют конформация и конфигурация макромолекул.
2. Дайте определение понятиям «надмолекулярная структура», «дальний и ближний порядок», «аморфные и кристаллические полимеры».
3. Перечислите варианты полимерных монокристаллов и опишите их.
4. Какие факторы препятствуют образованию бездефектных полимерных кристаллов?
5. Дайте определение понятию «степень полимеризации». В каких пределах находится значение степени полимеризации полимеров?
6. Каким образом можно определить плотность и степень кристалличности полимеров?

## Экспериментальная часть

### Работа 5. Определение степени кристалличности полиэтилена

*Реактивы:* несколько марок полиэтилена (ПЭ) по ~ 5 г, ацетон – 50 мл.

*Посуда и приборы:* аналитические весы, приспособление для гидростатического взвешивания, стакан емкостью 100 мл, фильтровальная бумага, термометр на 100 °С.

*Цель работы.* Определение плотности ПЭ гидростатическим взвешиванием. Расчет степени кристалличности ПЭ по его плотности.

*Выполнение работы.*

1. Определяют плотность ПЭ. Для этого образцы ПЭ массой в 100-200 мг взвешивают на аналитических весах в воздушной среде ( $m_1$ ). Затем те же образцы взвешивают на аналитических весах в жидкости ( $m_2$ ). Плотность ПЭ рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{ж}, \quad (2.2)$$

где  $\rho$  – плотность ПЭ;  $\rho_{ж}$  – плотность ацетона. Плотность ацетона зависит от температуры (табл. 3).

Определяют плотность для трех образцов одной и той же марки и рассчитывают среднеарифметическое значение плотности.

Таблица 3.

### Зависимость плотности ацетона от температуры

Т-ра, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Т-ра, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>
16	0,7968	22	0,7896
17	0,7956	23	0,7884
18	0,7944	24	0,7872
19	0,7932	25	0,7860
20	0,7920	26	0,7858
21	0,7908	27	0,7836

2. Зная плотность ПЭ, рассчитывают его степень кристалличности по формуле:

$$\alpha_k = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} 100, \quad (2.3)$$

где  $\rho$  – плотность исследуемого полимера;  $\rho_a$  и  $\rho_k$  – плотности для этого же полимера, находящегося в аморфном и кристаллическом состояниях. Плотность кристаллического полиэтилена равна  $1,0 \text{ г/см}^3$ , плотность аморфного полиэтилена равна  $0,85 \text{ г/см}^3$

*Задание.* Определите плотность и рассчитайте степень кристалличности выданного для проведения лабораторной работы полиэтилена.

## 2 Фазовые и физические состояния полимеров

### *Теоретическая часть*

#### **Фазовые состояния полимеров**

Полимеры могут находиться в двух фазовых состояниях: кристаллическом и жидком.

*Кристаллическое фазовое состояние* характеризуется наличием трехмерного дальнего порядка в расположении атомов или молекул. *Дальним порядком* называется, порядок, соблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры самих молекул в сотни и тысячи раз.

*Жидкое или аморфное фазовое состояние* характеризуется отсутствием кристаллической решетки. В аморфном состоянии наблюдается *ближний порядок*, т.е. порядок, соблюдаемый на расстояниях, соизмеримых с размерами макромолекулярных цепей и звеньев. В жидком фазовом состоянии находятся: *расплавы полимеров* и *полимерные стекла*.

Переход из расплава в кристаллическое состояние называется *кристаллизацией*. Обратный переход – *плавлением*. Плавление и кристаллизация являются *фазовыми переходами первого рода*. Эти переходы сопровождается поглощением или выделением вполне определённого количества теплоты и происходят при постоянной температуре.

Переход из расплава в полимерные стекла называется *стеклованием*. При стекловании новая фаза не образуется. Стеклование называется *фазовым переходом второго рода*. При таких переходах не происходит поглощение или выде-

ление теплоты. Эти переходы характеризуются постоянством объёма и энтропии, но скачкообразным изменением теплоёмкости. Поэтому температуры фазовых переходов первого рода легче определить экспериментально, чем температуры фазовых переходов второго рода.

#### **Физические состояния аморфных полимеров**

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях: *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*, отличающихся друг от друга рядом свойств

1. *Стеклообразное состояние* характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещения цепи как единого целого отсутствуют. Если при температуре эксплуатации полимер находится в стеклообразном состоянии, то он жесткий, твердый иногда прозрачный. Пример, полистирол, полиметилметакрилат.

2. *В высокоэластическом состоянии* полимер способен к очень большим обратимым деформациям, происходящих под влиянием небольших нагрузок. Если при температуре эксплуатации полимер находится в высокоэластическом состоянии, то он гибкий, упругий, деформируемый. Пример, каучуки.

3. *В вязкотекучем состоянии* плотность упаковки макромолекул аналогична плотности жидкостей. Под влиянием механических сил у полимеров в вязкотекучем состоянии происходит необратимое перемещение макромолекул друг относительно друга. Это явление называется течением.

Переходы полимеров из одного физического состояния в другое определяют с помощью термомеханического анализа, в котором изучают зависимость деформации полимеров от температуры (рис. 6).

Переход полимеров из одного физического или фазового состояния в другое происходит в некотором интервале температур, средние значения которых называются *температурами стеклования, плавления, кристаллизации, текучести*.

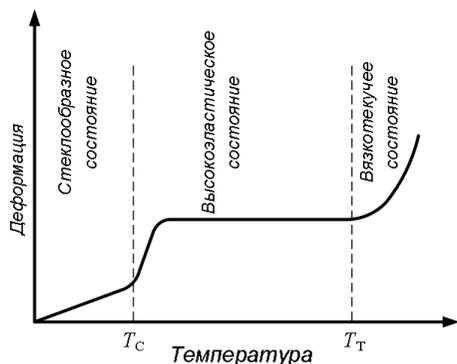


Рис. 6. Термомеханическая кривая аморфного полимера.

1. Температура стеклования ( $T_c$ ) – температура, при которой полимер переходит при охлаждении из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное. Ниже  $T_c$  прекращается перемещение макромолекул друг относительно друга, и теряется подвижность звеньев макромолекул.

2. Температура плавления ( $T_{пл}$ ) – температура, при которой плавятся кристаллические области аморфно-кристаллического полимера. Выше  $T_{пл}$  полимер ведет себя как очень вязкая жидкость.

3. Температура текучести ( $T_T$ ) – это температура при которой начинается вязкое течение, т.е. взаимное перемещение макромолекул полимера. Для кристаллических полимеров течение начинается при температуре выше температуры плавления.

Все эти температурные переходы свойственны только *термопластам*, у *реактопластов* таких точек перехода нет.

Знания температур стеклования, плавления, текучести необходимы для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимеров.

#### Факторы, влияющие на температуру стеклования полимеров

1. Влияние химического строения на температуру стеклования:

- гибкость полимерной цепи. Чем выше гибкость, тем ниже температура стеклования;

- расположение полярных групп. Редко расположенные полярные группы увеличивают межмолекулярное взаимодействие и повышают температуру стеклования.

- количество полярных групп. Увеличение количества полярных групп вызывает повышение температуры стеклования;

- большие (по размеру) заместители снижают гибкость макромолекулярных цепей и повышают температуру стеклования.

- сильная разветвленность цепей вызывает стерические затруднения и повышает температуру стеклования.

2. С увеличением молекулярной массы полимера температура стеклования повышается, достигая примерно постоянного значения.

#### Факторы, влияющие на температуру плавления полимеров

1. Влияние химического строения на температуру плавления:

- гибкость полимерной цепи. Чем выше гибкость, тем ниже температура плавления;

- тип и размеры боковых заместителей. Чем крупнее заместитель, тем выше температура плавления;

- наличие полярных групп. Полярные группы усиливают межмолекулярное взаимодействие и приводят к увеличению температуры плавления;

- конфигурационная изомерия полимерных цепей. Как правило, транс-изомеры имеют более высокую температуру плавления, чем цис-изомеры;

- ветвление цепей приводит к снижению температуры плавления.

2. Температура плавления повышается с ростом молекулярной массы, достигая примерно постоянного значения.

Схожесть факторов, влияющих на температуры плавления и стеклования привели к тому, что они коррелируют между собой  $T_c/T_{пл} \sim 2/3$ .

#### Методы определения температур стеклования и плавления

Точку плавления можно измерить с помощью разных методов. На кривой зависимости удельного объема от температуры наблюдается резкое скачкооб-

разное повышение объема при температуре плавления. Следовательно, для определения этой температуры удобно использовать dilatометрический метод. Из методов, позволяющих обнаружить переход в кристаллическое состояние, можно отметить следующие: измерение дифракции рентгеновских лучей, калориметрические измерения (дифференциально-сканирующая калориметрия, дифференциально-термический анализ) и измерение оптического двойного лучепреломления в зависимости от температуры.

Для кристаллических полимеров точка плавления выражена достаточно резко, и переход фиксируется очень легко. Аморфно-кристаллические полимеры размягчаются в широком диапазоне температур, что затрудняет определение их точки плавления.

Температуру стеклования аморфных полимеров соответствует точке перегиба на кривых зависимостей объема и термического расширения материала от температуры, удельной теплоемкости от температуры, коэффициента теплопроводности и модуля упругости от температуры.

Для большинства полимеров простым и точным методом изучения процесса плавления и расстекловывания является dilatометрический. Dilатометры основаны на изучении изменения объема образца в зависимости от изменения температуры.

Dilatометры позволяют измерять: линейное термическое расширение ( $\Delta l$ ), температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), объемное расширение, температуры плавления и стеклования полимерных материалов.

При медленном нагревании закристаллизованного (или застеклованного) полимерного образца, помещенного в dilatометр, происходит увеличение объема образца. Угол наклона прямой, выражающей зависимость удельного объема от температуры, соответствует температурному коэффициенту расширения. Температурный коэффициент расширения увеличивается при плавлении и расстекловывании полимеров. Поэтому в области температур стеклования и плавления на кривой зависимости удельной теплоемкости от температуры (рис. 7)

наблюдается скачок (перегиб кривой вверх). Плавление является фазовым переходом первого рода, поэтому изменение объема в точке плавления происходит скачкообразно. А расстекловывание является фазовым переходом второго

рода. В этом случае изменение объема в области стеклования происходит непрерывно.

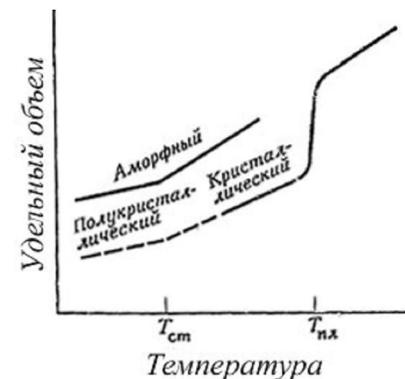


Рис. 7. Dilатометрические кривые аморфного и кристаллического полимера.

Существуют и другие методы определения температур стеклования и плавления.

### Вопросы для самоконтроля

1. Опишите фазовые состояния полимеров: кристаллическое и аморфное.
2. Охарактеризуйте стеклообразное физическое состояние полимеров.
3. Особенности высокоэластического фазового состояния полимеров.
4. Особенности вязкотекучего состояния полимеров.
5. Назовите температуры фазовых и физических переходов.
6. От каких факторов зависит температура стеклования?
7. Какие факторы влияют на температуру плавления?
8. Возможности определения температуры плавления полимеров.
9. Возможности определение температуры стеклования полимеров.

### Экспериментальная часть

#### Работа 6. Определение температуры плавления в капилляре

*Реактивы:* полимер, глицерин.

*Посуда и приборы:* прибор для определения температуры плавления (рис. 8).

*Цель работы.* Определение температуры плавления нескольких марок полиэтилена.

*Выполнение работы.* Небольшое количество тонко измельченного полимера набивают в виде столбика высотой 2 – 4 мм в запаянный с одного конца капилляр диаметром около 1 мм.

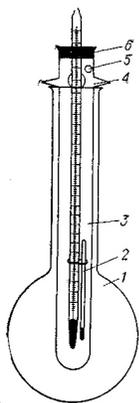


Рис. 8. Прибор для определения температуры плавления:

1 – круглодонная колба; 2 – капилляр с испытуемым веществом; 3 – пробирка; 4 – отрезки для удержания пробирки; 5 – отверстие; 6 – пробка со вставленным термометром.

Капилляр прикрепляют резиновым колечком к ртутному резервуару термометра. Термометр с капилляром монтируют при помощи пробки в пробирке, которую, в свою очередь укрепляют в колбе, заполненной на 2/3 безводным глицерином и служащей термостатом. При нагревании со скоростью 1 град / мин. определяют интервал температур, в котором столбик полимера начинает оплавляться (температура размягчения) и, наконец, совсем размягчается. Конечной является та температура, при которой содержимое капилляра приобретает относительную прозрачность.

*Примечание.* При определении температуры плавления полимеров, которые изменяются при нагревании на воздухе (вследствие окисления) или имеют очень высокую температуру плавления, следует запаять открытый конец капилляра после его заполнения. Так поступают, например, при определении температур плавления полиамидов и полимочевин.

*Задание:* определить температуры плавления выданных полимеров. Проанализировать взаимосвязь температуры плавления полиэтилена с определенной в предыдущей работе степенью кристалличности. Построить график зависимости температуры плавления от степени кристалличности.

#### Работа 7. Определение температуры стеклования полимеров дилатометрическим методом

*Реактивы:* глицерин, гранулы полистирола и полиметилметакрилата.

*Посуда и приборы:* дилатометр (рис. 9), термометр.

*Цель работы.* Определение температуры стеклования термопластичного полимера дилатометрическим методом

*Выполнение работы.* Определение проводят в дилатометре, который состоит из колбы емкостью 250 мл с присоединенным к ней капилляром длиной 50 см и диаметром 0,5–0,8 мм. Капилляр укреплен на деревянной планке с миллиметровой бумагой.

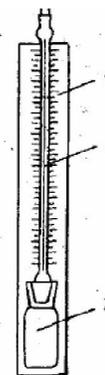


Рис. 9. Схема дилатометра: 1 – колба, 2 – капилляр, 3 – шкала.

В колбу дилатометра помещают полимер и заливают глицерином.

Вставляют капилляр. Колбу помещают в термостат – стакан, заполненный глицерином и установленный на электрической плитке.

Включают плитку и измеряют температуру глицерина в стакане. При достижении 50 °С измеряют уровень глицерина в капилляре. После этого температуру в бане повышают со скоростью 1 градус за 2,5 минуты, отмечая уровень глицерина в капилляре, соответствующий данной температуре.

*Задание.* На основании полученных данных составить таблицу и построить график зависимости уровня жидкости в капилляре ( $Y$ , мм) от температуры ( $T$ , °С).

Таблица (образец)

Температура, °С	Уровень глицерина в капилляре, мм.

За температуру стеклования принимают температуру, соответствующую перелому полученной кривой. Проводят не менее двух измерений и из полученных данных принимают среднее, если расхождение данных составляет не более 2 градусов.

### 3 Растворы полимеров

#### *Теоретическая часть*

Процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями имеет большое значение при синтезе полимеров, их переработке в изделия и для условий эксплуатации этих изделий в различных жидких средах. Процесс пластификации также связан с так называемой совместимостью пластификаторов с полимерами, т.е. с образованием истинных растворов. Наконец, растворы полимеров имеют большое значение для определения молекулярных масс полимеров и размеров макромолекул.

При взаимодействии полимера с низкомолекулярными жидкостями могут образовываться истинные растворы, коллоидные растворы и студни.

Особенностью растворения полимеров в низкомолекулярных жидкостях является то, что процессу растворения предшествует процесс набухания.

При растворении полимера смешиваются компоненты, размеры молекул которых различаются в тысячи раз и поэтому имеющие разную подвижность молекул. Подвижные молекулы растворителя быстро проникают в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя. Поэтому прежде чем раствориться, полимер набухает.

При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структуры, вызывая внутрискруктурное набухание. Следовательно, процесс набухания – это сорбция низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

Неограниченное набухание самопроизвольно переходит в растворение полимера, при ограниченном набухании растворения не происходит.

Способность полимеров к набуханию зависит от сродства полимера к растворителю, от структуры полимера, от температуры. Например, при повышении температуры ограниченное набухание линейных полимеров может перейти в неограниченное. Другой пример: чем меньше поперечных химических связей между цепями макромолекул, тем меньше набухает полимер.

Набухание характеризуется степенью набухания. Это отношение массы (объема) поглощенной полимером жидкости к массе (объему) исходного полимера.

$$\alpha_m = \frac{m_n - m_o}{m_o} 100\% \quad (2.4)$$

$$\alpha_v = \frac{V_n - V_o}{V_o} 100\%, \quad (2.5)$$

где  $m_o, V_o$  – масса и объем исходного образца;  $m_n, V_n$  – масса и объем набухшего образца.

Набухание протекает во времени, поэтому кинетику этого процесса можно выразить зависимостью степени набухания от времени  $\alpha=f(\tau)$ , которая называется кинетической кривой набухания. Достижение постоянной степени набухания отвечает равновесному состоянию.

Важной характеристикой растворов полимеров является вязкость. Она характеризует сопротивление системы сдвигу, или внутреннее трение.

Для растворов полимеров с помощью прибора вискозиметра определяют относительную, удельную, приведенную, характеристическую вязкости (см. лабораторную работу 9).

В данной лабораторной работе определяется условная вязкость – время перемещения шарика определенного диаметра в растворе полимера.

#### **Вопросы для самоконтроля**

1. Чем отличается процесс растворения высокомолекулярных соединений от процесса растворения низкомолекулярных соединений?
2. Чем отличается ограниченное набухание от неограниченного?
3. Какими показателями характеризуют набухание полимеров?
4. От каких факторов зависит способность полимеров к набуханию и растворению?

### Экспериментальная часть

#### Работа 8. Изучение набухания и вязкости растворов полимеров

##### Опыт 1. Изучение набухания целлюлозы объемным и массовым методами

*Реактивы:* целлюлоза (картон), 17,5% раствор гидроксида натрия – 200 мл.

*Посуда и приборы:* стаканчик емкостью 100 мл, стеклянная палочка, линейка, фильтровальная бумага, ножницы, шаблон, аналитические весы.

*Цель работы.* Ознакомление с набуханием полимеров в низкомолекулярных жидкостях.

##### 1.1. Изучение набухания целлюлозы объемным методом

*Выполнение работы.* Десять листочков целлюлозы, вырезанных с помощью специального шаблона, помещают в виде столбика в стеклянный стаканчик и измеряют высоту столбика ( $h_0$ ). Слегка придерживая столбик стеклянной палочкой, наливают в стаканчик раствор гидроксида натрия. Уровень щелочи должен примерно на 10 мм превышать высоту столбика из листочков целлюлозы. Вследствие набухания происходит постепенное увеличение высоты столбика, которую измеряют через 1, 3, 5, 10 и 15 мин. с момента начала взаимодействия целлюлозы с раствором едкого натра.

По результатам измерений строят кинетическую кривую набухания целлюлозы в координатах высота – время набухания и рассчитывают объемное число набухания по формуле:

$$O.Ч.Н. = \frac{h_{наб}}{h_0} \quad (2.6)$$

##### 1.2. Изучение набухания целлюлозы массовым методом

*Выполнение работы.* Целлюлозу нарезают на полоски размером 2x4 см; 3-4 полоски предварительно взвешивают и погружают в раствор гидроксида натрия при комнатной температуре. Через 5 мин. полоски набухшей целлюлозы вынимают из раствора, дают стечь щелочи, а оставшиеся капли снимают фильтровальной бумагой. Снова взвешивают полоски.

*Задание.*

1. Постройте кинетическую кривую набухания целлюлозы.
2. Определите степень набухания целлюлозы по формуле (2.4).
3. Рассчитайте объемное число набухания по формуле (2.6).

##### Опыт 2. Определение вязкости концентрированных растворов поливинилового спирта методом падения шарика

*Приборы:* установка для определения условной вязкости (штативы, в которых закреплены цилиндрические пробирки емкостью 20-25 см<sup>3</sup> с растворами поливинилового спирта концентрацией 8, 10, 12, 15 % по массе), стальные шарики, секундомер.

*Цель работы.* Ознакомление с зависимостью вязкости растворов полимеров от их концентрации.

*Выполнение работы.* Стеклянные пробирки, заполненные растворами поливинилового спирта (ПВС), имеют две метки на расстоянии 15 см одна от другой. Поочередно в каждую из пробирок бросают стальной шарик и по секундомеру определяют время его падения от одной метки до другой. Для каждого раствора выполняют три измерения и берут среднее значение времени падения шарика. В данном опыте вязкость растворов полимеров условно характеризуется временем падения шарика ( $\tau$ ).

*Задание.* Постройте график зависимости условной вязкости от концентрации растворов полимера.

##### Опыт 3. Определение концентрации раствора с помощью рефрактометра

Рефрактометрический метод анализа основан на зависимости показателя преломления света от состава системы. Такую зависимость устанавливают путем определения показателя преломления ( $n_D^{20}$ ) для ряда растворов с известной концентрацией. Предварительно по экспериментальным данным строят градуировочный график в координатах: концентрация раствора – показатель преломления; затем по градуировочному графику, зная показатель преломления раствора с неизвестной концентрацией, определяют его концентрацию.

*Реактивы:* растворы ПВС из опыта 2; раствор ПВС с неизвестной для студентов концентрацией – 10 мл, этиловый спирт (для протирки призмы рефрактометра).

*Посуда и приборы:* рефрактометр, стеклянные палочки.

*Цель работы.* Определение концентрации раствора ПВС.

*Выполнение работы.*

1. С помощью рефрактометра определяют показатели преломления растворов поливинилового спирта с известными концентрациями.

2. Строят график зависимости показателя преломления от концентрации раствора.

3. Определяют показатель преломления раствора ПВС с неизвестной концентрацией ( $C_x$ ). Опыт повторяют 3-4 раза.

4. С помощью калибровочного графика определяют концентрацию  $C_x$ , которая соответствует среднеарифметическому значению показателя преломления исследуемого раствора.

*Задание.*

1. Постройте калибровочный график  $n = f(C)$  для растворов ПВС.

2. Определите концентрацию анализируемого раствора ПВС.

**Опыт 4. Изучение зависимости вязкости  
концентрированных растворов полимеров  
от температуры**

*Реактивы:* 15 % водный (по массе) раствор ПВС.

*Посуда и приборы:* цилиндрическая пробирка емкостью 20-25 см<sup>3</sup>, стальные шарики, секундомер, термометр, закрепленный в штативе, керамический стакан на 1 л. для термостатирования раствора ПВС.

*Цель работы.* Определение зависимости вязкости растворов полимеров от температуры.

*Выполнение работы.* Пробирку с раствором ПВС помещают в стакан с горячей водой (раствор полимера по уровню должен быть полностью погружен

в горячую воду, но вода не должна попасть в пробирку) и определяют вязкость раствора по времени падения шарика между метками при температурах 30, 40 и 50 °С.

Раствор ПВС термостатируют при каждой заданной температуре в течение 10 мин. Определение условной вязкости в виде времени падения шарика проводят для каждой температуры три раза и берут среднее значение времени падения шарика.

*Задание.* Постройте графическую зависимость изменения вязкости раствора данной концентрации от температуры.

## 2.4 МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ПОЛИМЕРОВ

### Теоретическая часть

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важнейшими характеристиками полимеров, обуславливающими их универсальные свойства. Молекулярная масса макромолекул определяется выражением  $M = m_0 p$ , где  $m_0$  – молекулярная масса повторяющегося звена,  $p$  – степень полимеризации. Синтетические полимеры представляют собой смеси макромолекул с различными молекулярными массами, поэтому их характеризуют средними значениями молекулярных масс.

В зависимости от степени усреднения различают среднечисловую, среднемассовую и z-среднюю молекулярную массу.

Среднечисловая молекулярная масса  $\overline{M}_n$  определяется отношением общей массы образца полимера к общему числу макромолекул:

$$\overline{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum_i N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_i N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i, \quad (2.7)$$

где  $N_1, N_2, \dots, N_i$  – число макромолекул с молекулярными массами соответственно  $M_1, M_2, \dots, M_i$ ;  $i$  – порядковый номер фракции;  $N_i / \sum N_i$  – числовая доля фракции с молекулярной массой  $M_i$  в смеси.

Среднечисловую молекулярную массу определяют по данным измерений, в результате которых вклад группы макромолекул, имеющих определенную молекулярную массу, в измеряемый показатель пропорционален числу молекул в этой группе. Для определения среднечисловой молекулярной массы используют метод концевых групп и термодинамические методы (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия).

Среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  учитывает массовую долю каждой фракции с молекулярной массой  $M_i$  в смеси:

$$\overline{M}_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i, \quad (2.8)$$

где  $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$  – массовая доля молекул с молекулярной массой  $M_i$  в смеси.

Среднемассовая молекулярная масса – результат измерений, при которых вклад каждой группы молекул, имеющих определенную молекулярную массу, пропорционален массе молекул этой группы. Для определения среднемассовой молекулярной массы применяют метод светорассеяния и седиментационного равновесия.

Z-средняя молекулярная масса  $\overline{M}_z$  определяется следующим выражением:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (2.9)$$

Z-средняя молекулярная масса может быть оценена методом седиментационного равновесия.

Для характеристики молекулярных масс полимеров применяют также среднегидродинамические молекулярные массы. Их определяют, например, вискозиметрическим методом:

$$\overline{M}_\eta = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^a}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}, \quad (2.10)$$

где  $a$  – константа для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров  $\overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$ , а для неоднородных по молекулярной массе образцов –  $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$ . Отношение  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  характеризует величину полидисперсности полимерного образца. Для синтетических полимеров это отношение больше единицы. Чем больше  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ , тем больше полидисперсность полимера.

В данном пособии рассматриваются химический и вискозиметрический методы определения молекулярных масс полимеров.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какими молекулярными массами в зависимости от степени усреднения характеризуются полимеры?
2. Дайте определение понятию «среднечисловая молекулярная масса». Как она определяется?
3. Дайте определение понятию «среднемассовая молекулярная масса». Как она определяется?

### Экспериментальная часть

#### Работа 9. Определение молекулярной массы полимеров

##### Опыт 1. Определение молекулярной массы по количеству концевых групп

Определение молекулярной массы по количеству концевых групп (химический метод) дает достаточно точные результаты при величине молекулярной массы до 20000. Если величина молекулярной массы превышает этот предел, найденные молекулярные массы будут неточными, так как процентное содержание концевых групп в таких полимерах очень мало, и определяемые этим методом значения будут находиться в пределах допустимой ошибки опыта. Величина молекулярной массы, определенной по количеству концевых групп, зависит от числа молекул полимера и потому дает представление о среднечисловом значении молекулярной массы.

В данной лабораторной работе определяют молекулярную массу линейного ароматического полиэфира – полиэтилентерефталата (ПЭТФ):



Линейные полиэфиры, в том числе и ПЭТФ, имеющие строение:

$\text{H}-(\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO})_n-\text{OH}$  можно рассматривать как высокомолекулярные оксикислоты и определять их молекулярную массу по числу концевых карбоксильных групп ( $-\text{COOH}$ ). Зная кислотное число такого полимера, определяемое путем титрования гидроксидом калия, можно вычислить молекулярную массу полимера по формуле:

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.Ч.}, \quad (2.11)$$

где 56,11 – молекулярная масса KOH, г/моль; К.Ч. – кислотное число, выраженное в миллиграммах KOH на 1 г вещества, мг KOH/г.

Перед определением карбоксильных групп полимер должен быть пересажен, т.е. освобожден от примесей, в том числе исходных реагентов, не вступивших в реакцию. Для этого навеску полимера (3–5 г) растворяют в 50 мл растворителя и выливают раствор в 100 мл осадителя, растворяющего исходные компоненты и примеси, но не растворяющего полимер. Проверив полноту осаждения, отделяют осадок, промывают его смесью растворителя и осадителя, взятых в том же соотношении, как при осаждении. После этого осадок высушивают в вакууме до постоянной массы.

*Реактивы:* пересаженный ПЭТФ (растворитель – хлороформ, осадитель – ацетон), спиртовой 0,1 н раствор KOH – 500 мл, 0,1 н раствор HCl, фенолфталеин.

*Посуда и приборы:* аналитические весы, конические колбы емкостью 250 мл – 3 шт, пипетка на 25 мл, установка для фильтрования, установка для титрования, стеклянные палочки, фильтровальная бумага.

*Цель работы:* определение кислотного числа полиэтилентерефталата методом химического количественного анализа. Расчет молекулярной массы ПЭТФ по значению его кислотного числа.

*Выполнение работы.*

1. Определяют кислотное число ПЭТФ. Для этого две точные навески (1–2 г) пересаженного полимера помещают в конические колбы емкостью 250 мл и добавляют точно отмеренное количество (25 мл) 0,1 н спиртового раствора KOH. Одновременно ставят контрольный опыт без навески.

Через 2 часа пробы отфильтровывают, берут 10 мл фильтрата и оттитровывают его 0,1 н раствором HCl до исчезновения розовой окраски по фенолфталеину. Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$K.Ч. = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 2,5 \cdot 1000}{m}, \quad (2.12)$$

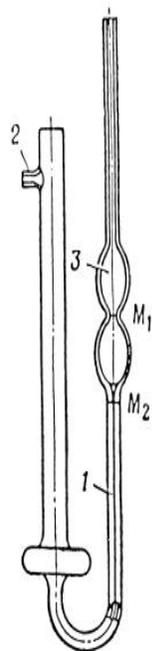
где  $V$  – количество 0,1 н раствора HCl, израсходованного в контрольном опыте, мл;  $V_1$  – количество 0,1 н раствора HCl, израсходованного в опыте с навеской, мл;  $m$  – навеска полимера, г;  $F$  – (поправка к титру), титр раствора HCl по КОН, г/мл.

Из двух определений принимают среднее значение К.Ч.

Кислотное число полимеров, растворимых в спирте, можно определять прямым титрованием спиртового раствора полимера 0,1М спиртовым раствором КОН.

*Задание.* Определить кислотное число выданного образца полиэтилентерефталата. Рассчитать по формуле (2.11) среднечисловую массу полимера.

### Опыт 2. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров



Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом основано на экспериментальном определении времени истечения раствора и растворителя через капилляр прибора вискозиметра (рис. 10), пересчете отношения времен истечения в приведенную вязкость, которую графически в координатах «приведенная вязкость – концентрация» экстраполируют к нулевой концентрации. Значение приведенной вязкости при нулевой концентрации соответствует характеристической вязкости, которая связана с молекулярной массой уравнением Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (2.13)$$

где  $K$  – константа, зависящая от природы полимера, растворителя и от температуры;  $\alpha$  – константа, характеризующая конформацию макромолекул в растворе и зависящая от всех факторов, влияющих на конформацию.

Рис. 10. Вискозиметр ВПЖ-2:

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

Значения  $K$  и  $\alpha$  для некоторых систем полимер – растворитель приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения констант  $K$  и  $\alpha$  в уравнении  $[\eta] = KM^\alpha$

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ C$	$K \cdot 10^4$	$\alpha$
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72
		25	2,70	0,66
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,0
		25	0,11	1,0
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78
	Толуол	30	3,11	0,58
	Хлороформ	30	3,22	0,68
Поливинилацетат	Этилацетат	30	3,68	0,62
	Бензол	30	5,63	0,62
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50

С помощью вискозиметра определяют время истечения раствора ( $\tau$ ) и растворителя ( $\tau_0$ ) через капилляр определенного диаметра и рассчитывают

$$\text{относительную вязкость } \eta_{\text{отн}} = \tau/\tau_0,$$

$$\text{удельную вязкость } \eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{c} = \eta_{\text{отн}} - 1,$$

$$\text{приведенную вязкость } \eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}}/C.$$

Зависимость  $\eta_{\text{прив}}$  от концентрации для очень разбавленных растворов ( $C < 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ ) выражается прямой линией.

Если продолжить эту прямую до пересечения с осью ординат, то на оси ординат она отсечет отрезок, численно равный предельному значению приведенной вязкости ( $[\eta]$ ) при нулевой концентрации:  $[\eta] = \lim(\eta_{\text{прив}})_{C \rightarrow 0}$ . Эта величина получила название *характеристической вязкости*.

*Реактивы:* растворы поливинилового спирта с концентрацией 0,25, 0,50, 1,0% – по 50 мл; дистиллированная вода.

*Посуда и приборы:* вискозиметр.

*Цель работы.* Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом.

*Выполнение работы.*

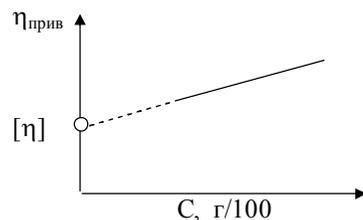
1. Измеряют время истечения растворителя. Для этого в чистый сухой вискозиметр через трубку 2 наливают 5 мл дистиллированной воды. Затем с помощью резиновой груши, надетой на отвод 3, засасывают жидкость выше метки А (примерно до середины верхнего резервуара). После этого измеряют время свободного течения раствора от верхней метки до нижней. Измерения проводят 3 – 4 раза, расхождения по времени не должно превышать 0,2 с.

2. Измеряют время истечения растворов поливинилового спирта нескольких концентраций (С).

3. Рассчитывают относительную, удельную и приведенную вязкости для растворов всех исследуемых концентраций.

4. Строят графическую зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПВС. Продолжают эту прямую до пересечения с осью ординат и получают характеристическую вязкость, которую используют для вычисления молекулярной массы по уравнению (2.13).

Значения  $K$  и  $\alpha$  для исследуемой системы «поливиниловый спирт – вода» берут из табл. 4.



*Задание.*

1. Теоретически обоснуйте определение молекулярной массы полимеров методом вискозиметрии.

1. Определите относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкости разбавленных растворов поливинилового спирта.

2. Рассчитайте вискозиметрическую молекулярную массу.

## РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

### ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Знания фундаментальных научных дисциплин: физики и химии активно используются в товароведении непродовольственных товаров, в частности в товароведении изделий из пластмасс.

Практическое применение в большей степени имеют синтетические высокомолекулярные соединения (ВМС), поэтому главная задача – разработка условий синтеза ВМС. Изделия получают из пластмасс, но пластмассы – это материалы, включающие помимо ВМС множество функциональных составляющих, следовательно, вторая задача – создание полимерной композиции, отвечающей заданным свойствам. Из полимерной композиции получают изделия, но и здесь не обойтись без знаний физики и химии: это и контроль качества полимерного сырья, и подбор технологических режимов формования изделий.

И, наконец, прежде чем изделие из полимера поступит в продажу, оно подвергается контролю качества на заводе-изготовителе, а затем и в аккредитованных лабораториях. Методы такого контроля основаны на знаниях физики и химии, на физико-химических методах исследования.

## 1 Распознавание полимеров

### *Теоретическая часть*

Не всегда есть возможность проверить качество полимерных изделий в специально оборудованных лабораториях, поэтому разработаны методы контроля качества изделий, которые можно осуществить непосредственно в торговых точках. К таким методам относится распознавание природы полимеров.

**Органолептический метод.** Вид пластмасс и их химическую природу можно установить различными методами. Наиболее простой – органолептический. Он заключается во внешнем осмотре изделия, когда эксперт обращает внимание на прозрачность или непрозрачность изделия, его цвет, твердость, эластичность, вид поверхности, метод изготовления.

При исследовании образцов органолептическим методом следует иметь в виду, что практически все термопластичные полимеры при температурах ниже температуры их стеклования в тонких пленках прозрачны или имеют небольшую опалесценцию (мутность). С увеличением толщины пленки прозрачность таких полимеров уменьшается и, в конечном счете, исчезает.

Введение в полимер наполнителя приводит к тому, что материал теряет свою прозрачность уже в тонких пленках.

Введение красителей, которые растворяются в полимере на молекулярном уровне, вызывает образование окрашенных прозрачных полимеров.

Полимеры различаются по твердости. Высокую твердость имеют фенопласты, аминопласты, полистирол, мягкими полимерами при комнатной температуре являются полиэтилен, полиуретан.

Один и тот же полимер может быть при комнатной температуре жестким и эластичным. Например, известны две разновидности поливинилхлорида (ПВХ) – винипласт и пластикат. Винипласт – жесткий, пластикат – эластичный. Эластичность ПВХ пластиката объясняется введением в его состав большого количества пластификатора. Это снижает температуру стеклования ПВХ в такой степени, что он становится эластичным при комнатной температуре.

Природу полимера можно также определить по способу переработки полимера в изделие. Например, фенопласты и аминопласты перерабатывают в изделия методом горячего прессования. В этом случае на наружной поверхности изделия остаются следы от нескольких выталкивателей в виде небольших вдавленных кружочков. Похожий по внешнему виду на аминопласт жесткий полистирол перерабатывают методом литья под давлением. В этом случае на нижней поверхности изделия в его центральной части остается след от литника – очень маленький, выдающийся наружу отросток.

Очень часто для изготовления изделий используют не чистые полимеры, а пластические массы. В их состав, кроме полимера, входят пластификатор, наполнитель, антиоксидант, красящие пигменты, антипирены. Фактически пластмасса – это полимерный композиционный материал. Если изделие изготовлено

из пластмассы с большим содержанием композиционного наполнения, то установить природу такого материала органолептически очень трудно.

**Метод нагревания и горения.** Под воздействием тепла термопластичные полимеры размягчаются: полимер переходит в высокоэластическое, а затем и в вязкотекучее состояние. Если до полимера, нагретого до вязкотекучего состояния, дотронуться стеклянной палочкой, а затем отвести палочку в сторону, то за палочкой потянутся нити полимера. При нагревании образец, в состав которого входит термореактивный полимер, не размягчается и соответственно в нити не вытягивается.

При нахождении полимера в пламени под действием температур, превышающих температуру разложения полимера, начинается разрыв химических связей основной цепи, происходит термическая деструкция. В результате деструкции полимер может разложиться вплоть до молекул мономера. Поэтому по запаху продуктов горения можно определить природу мономера, а следовательно, и сам полимер.

Наличие хлора в полимере, как, например, в поливинилхлориде, может быть легко установлено с помощью медной проволоки. Кончик проволоки нагревается в пламени до красного цвета. Проводя нагретой проволокой по поверхности образца, можно захватить небольшое количество полимера. Далее кончик проволоки с полимером вновь помещается в пламя. Если при этом пламя окрасится в зеленый цвет, то это свидетельствует о присутствии атомов хлора в материале.

Аналогичным образом доказывается наличие атомов фтора во фторированных углеводородах, например, в политетрафторэтилене.

В нижеследующих таблицах приведены данные, характеризующие отличительные признаки полимеров в изделиях (табл. 5), отношение полимеров к нагреванию, и характер их горения (табл. 6), растворимость полимеров в органических растворителях и воде при комнатной температуре (табл. 7).

Таблица 5

## Отличительные признаки полимеров и изделий из них

Полимер	Прозрачность	Состояние поверхности	Ощущаемая твердость	Способы переработки	Примечание
1	2	3	4	5	6
Ацетат целлюлозы	Прозрачный, неокрашенный	Гладкая, блестящая	Жесткий, эластичный в пленке	Пленки из раствора	Используется в качестве кинофотопленки
Аминопласт	Непрозрачный	Гладкая, блестящая	Твердый, жесткий	Горячее прессование, следы от выталкивателей	Преимущественно яркие цвета. При легком ударе издает глухой короткий звук
Гидрат целлюлозы (целлофан)	Прозрачный неокрашенный	Гладкая, блестящая	Жесткий, эластичный, шуршащий в пленке	Пленки из раствора	Содержит пластификатор (глицерин)
Нитрат целлюлозы (целлулоид)	Прозрачный, не-прозрачный, окрашенный	Гладкая, блестящая	Низкая твердость, упругий в тонком слое, пластифицированный мягкий	Пленки из раствора, каландрирование, вакуумформование	Маслянистая поверхность
Полиамиды	Преимущественно полупрозрачные, непрозрачные мутновато-желтого цвета	Чуть шероховатая, после полировки гладкая	Твердость невысокая	Литье под давлением (след от литника), экструзия	Производство галантерейных изделий, элементы трения в бытовых приборах (втулки, вкладыши и т.п.)

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
Полиметил-метакрилат	Прозрачный (стеклоподобный)	Очень гладкая, блестящая	Стекловидный, однородный, жесткий	Полимеризация в блоке, штампование	Яркие цвета, при ударе издает глухой короткий звук; изделия обычно толстостенные
ПВХ (винилпласт)	Непрозрачный, полупрозрачный	Гладкая	Жесткий, иногда стеклоподобный	Литье под давлением, прессование	Разных цветов, бесцветный; изделия из листов, трубы
Полистирол	Прозрачный, стеклоподобный, полупрозрачный, непрозрачный	Очень гладкая, блестящая; менее блестящая – у ударопрочного	Стеклообразный, твердый, однородный	Литье под давлением (след от литника), пневмо- и вакуумформование (боковые швы от прессформы)	Изделия тонкостенные; при ударе издают металлический звук
Поликарбонат	Высокая прозрачность, стеклоподобный	Гладкая, блестящая	Высокая твердость	Литье под давлением	При ударе издает высокий звук
Фторопласт	Непрозрачный	Воскоподобная, на ощупь гладкая	Твердый	Спекание, горячее прессование	
Полиуретан (в частности поролон)	Непрозрачный, белый, желтоватый, черный	Пористая, губчатая	Мягкий, упругий	Вспенивание механическое или химическое	Высокая пористость; непористый – упругий

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
Полиэтилен	Прозрачный в тонких пленках	Средней гладкости, парафиноподобный на ощупь	ПЭ низкого давл. – средней твердости; ПЭ высокого давл. – эластичный	Литье под давл. (след от литника); экструзия с раздувом (швы от смыкания прессформы)	Бесцветный или белый в неокрашенных изделиях, различных цветов мягких тонов
Полиэтилентерефталат	Прозрачный	Гладкая, блестящая	Твердый, в тонких пленках упругий	Экструзия с раздуванием, литье под давлением, пневмо- и вакуумформование	Применяют для производства пленок и бутылок для газированных жидкостей
Фенопласт	Непрозрачный	Гладкая	Твердый, жесткий	Горячее прессование, следы от выталкивателей	Преимущественно коричневого и черного цвета.

Таблица 6

## Отношение полимеров к нагреванию, характер горения

Полимер	Термопласт/ реактопласт	Характер горения	Окраска пламени	Запах продуктов горения
1	2	3	4	5
Ацетат целлюлозы	Размягчается (термопласт)	Горит плохо с искрами, при удалении из пламени гаснет	Желтое с зеленоватой окраской по краям	Жженой бумаги, слабый запах уксусной кислоты
Аминопласт	Не размягчается (реактопласт)	Загорается с трудом, обугливается с характерным белым налетом по краю	Пламя желтеет	Аммиак и формальдегид
Гидрат целлюлозы (целлофан)	Размягчается (термопласт)	Горит плохо, с копотью	Желтое	Отчетливый запах жженой бумаги

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5
Нитрат целлюлозы (целлулоид)	Размягчается (термопласт)	Загорается мгновенно, горит быстро до легкого пепла	Ярко-желтое	Запах камфоры, легкий запах оксидов азота
Полиамиды	Плавится, легко вытягивается в нити (термопласт)	Горит, быстро расплавляется и стекает горящими каплями	Синеватое с желтыми краями	Запах жженой кости и подгоревших овощей
Полиметилметакрилат	Размягчается (термопласт)	Загорается хорошо, горит при удалении из пламени; пламя светящееся, слегка коптящее, горит с потрескиванием и искрами	Светящееся, голубоватое у основания	Острый, цветущей герани или фруктовой эссенции
ПВХ (винилпласт)	Размягчается (термопласт)	Загорается с трудом, при удалении из пламени гаснет; при горении пламя дает небольшую копоть	Ярко-желтое, у основания имеет синезеленую окраску	Резкий запах хлористого водорода
Полистирол	Размягчается, вытягивается в нити (термопласт)	Загорается быстро; пламя яркое, сильно коптящее, с выделением мономера стирола в виде капель	Желтое	Сладковатый, неприятный запах стирола
Поликарбонат	Размягчается (термопласт)	Загорается с трудом, при удалении из пламени гаснет; горит с выделением копоти	Желтое	Запах фенола
Фторопласт	Плавится при температуре выше 300°C (термопласт)	Не горит	–	–

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5
Полиуретан (в частности поролон)	Размягчается (термопласт)	Горит с выделением копоти	Синеватое с желтыми краями	Острый запах изоцианатов и миндальный (синильной кислоты)
Полиэтилен	Размягчается, оплавляется, вытягивается в нити (термопласт)	Горит слабым пламенем, без копоти; в горящем виде оплавляется и течет	Синевадая	Запах горячей и погашенной парафиновой свечи
Полиэтилен-терефталат	Размягчается, вытягивается в нити (термопласт)	Загорается не сразу, расплавляется, при удалении из пламени может гаснуть; Горит ровно без копоти	Желтоватое	Запах слабый
Фенопласт	Не размягчаются (реактопласты)	Горит только в пламени, обугливается	Пламя желтеет	Резкий запах фенола

Таблица 7

**Растворимость полимеров в органических растворителях и воде при комнатной температуре**

	Фталаты	Гексан, гептан	Четыреххлористый углерод	Хлороформ	Ацетон	Этиловый спирт	Бензол	Толуол	Ксилол	Этилацетат	Диэтиловый эфир	Декалин	Тетрахлорэтан	Диоксан	Циклогексан	Вода
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Ацетат целлюлозы	-	-	-	-	P*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аминопласт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Гидрат целлюлозы (целлофан)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	H**
Нитрат целлюлозы (целлулоид)	-	-	-	P	P	P	-	-	-	P	-	-	-	P	P	-
Полиамид	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Полиметилметакрилат	-	-	-	P	P	-	P	P	-	P	-	-	P	P	-	-
ПВХ (пластикат)	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	H	H	-
Полистирол	-	-	P	P	P	-	P	P	P	P	-	-	-	-	P	-
Поликарбонат	-	-	-	P	-	-	-	P/H	-	-	-	-	P	P	-	-
Фторопласт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Полиуретаны	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	H	-	-
Полиэтилен	-	-	-	-	-	-	-	-	P, t°	-	-	-	P, t°	-	-	-
Полиэтилен-терефталат	-	-	-	-	P, t°	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	P, t°
Фенопласт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\* P – растворение

\*\* H – набухание

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие методы распознавания природы полимеров вам известны?
2. По каким показателям, пользуясь органолептическим методом, распознают пластмассы?
3. По каким показателям, пользуясь методом нагревания и горения, распознают пластмассы?
4. В каком случае практически невозможно определить природу полимера, пользуясь органолептическим методом или методом нагревания и горения?
5. Возможно ли только по способу переработки полимера определить его природу?
6. Как ведут себя при нагревании реактопласты?
7. Как ведут себя при нагревании термопласты?
8. Почему полимеры не имеют запаха, а продукты термической деструкции полимеров имеют специфический запах, который помогает распознавать полимеры?
9. В продуктах разложения какого полимера содержится фенол?
10. В продуктах разложения какого полимера содержится хлористый водород?
10. Какие полимеры набухают в воде? Растворяются в ацетоне и бензоле?

### Экспериментальная часть

#### Работа 10. Распознавание полимеров

##### органолептическими и химическими методами

##### Опыт 1. Распознавание полимеров по внешнему виду

*Принадлежности для работы:* изделия из пластмасс, образцы известных полимеров.

*Цель работы.* Научиться распознавать природу пластических масс по внешнему виду.

*Выполнение работы.* Образцы полимеров в виде кусочков и изделия из пластмасс внимательно рассматривают, отмечают их внешние особенности, сравнивают результаты наблюдений с данными таблицы 5, в которой приведены характерные внешние признаки наиболее распространенных пластмасс. Результаты работы представляют в виде таблицы.

Образец №	Цвет	Прозрачность	Состояние поверхности	Физическое состояние	Способ переработки	Полимер

##### Опыт 2. Распознавание полимеров по отношению к нагреванию и характеру горения

*Принадлежности для работы:* спиртовка, тигельные щипцы, стеклянные палочки, образцы известных чистых полимеров, образцы пластмасс в виде кусочков.

*Цель работы.* Научиться распознавать пластмассы по характеру горения, виду пламени и характерному запаху продуктов разложения, различать термопласты и реактопласты.

*Выполнение работы.* Образец полимера подносят к пламени горелки с помощью тигельных щипцов. Полимер нагревают и с помощью стеклянной палочки определяют, является ли он термопластом или реактопластом.

После установления типа пластмассы образец осторожно вносят в пламя спиртовки и наблюдают характер горения.

Следует учесть, что многие характерные признаки горения пластмасс наиболее отчетливо проявляются в самый первый момент поджигания образцов: цвет пламени, потрескивание, появление искр, копоты.

Характерным признаком является запах продуктов горения. Следует хорошо представлять себе, что яркий запах характерен только для чистых полимеров. Если пластмасса состоит из нескольких смешанных полимеров или содержит наполнители и пластификаторы, то идентифицировать полимеры по запаху труднее.

Результаты опытов сравнивают с данными о поведении пластмасс при нагревании и горении, приведенными в таблице 6. Результаты работы представляют в виде таблицы.

Образец №	Термопласт/ Реактопласт	Характер горения	Окраска пламени	Запах продуктов горения	Вывод: на- звание ис- следуемого полимера

**Опыт 3. Распознавание полимеров по набуханию и растворению в органических соединениях и воде**

*Принадлежности для работы:* органические растворители – по 50 мл каждого, дистиллированная вода, образцы известных полимеров, образцы пластмасс, предназначенных для анализа.

*Цель работы.* Научиться распознавать пластмассы по их способности набухать, растворяться (не растворяться) в органических растворителях и воде.

*Выполнение работы.* Наливают в пробирки, выданные для работы, органические растворители (в каждую один определенный растворитель). Опускают в каждую пробирку в виде небольших кусочков не менее трех различных полимеров. В конце лабораторной работы извлекают полимеры из пробирок, промокают фильтровальной бумагой и сравнивают их внешний вид и шероховатость поверхности с теми же полимерами, но не контактировавшими с органическими растворителями (табл. 7). Результаты работы представляют в виде таблицы.

Образец таблицы

Поли- мер	Растворители								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1									
2									
3									

## Работа 11. Идентификация полимерных пленок

### *Теоретическая часть*

С полимерными пленками мы имеем дело ежедневно: в них упакованы продукты, канцтовары, одежда, из них сделаны пакеты, кульки и т.д. Полимерные пленки занимают большую долю в производстве всей пластиковой упаковки.

### **Разновидности современных полимерных пленок**

*Термоусадочная пленка* – это вид упаковочной пленки. Ее особенность заключается в том, что она сокращается под воздействием высокой температуры и, остывая, принимает форму упаковываемой продукции. Термоусадочная пленка производится из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида.

*Стретч-пленка* – материал, который используется для упаковки различных предметов и товаров. Обладает повышенной прочностью, разрывостойкостью. Она не поддается прокалыванию, продавливанию, а слои прилипают друг к другу, что обеспечивает герметичность упаковки. Данный вид упаковки является одним из самых новых и самых перспективных упаковочных материалов.

*Воздушно-пузырьковая пленка* – это отличный амортизирующий материал. Воздушно-пузырьковую пленку обычно используют для упаковки всех видов мебели, электроники и оборудования, ценных вещей и антиквариата.

*Скотч-пленка* используется для упаковки практически любых поверхностей, обладает хорошей сопротивляемостью на разрыв, высоким уровнем клейкости и позволяет быстро упаковать любой груз.

### **Способы распознавания полимерных пленок**

Существуют достаточно простые и «быстрые» практические способы распознавания природы полимерных пленок. Эти способы основаны на том, что полимерные пленки из различных полимерных материалов отличаются друг от друга по своим внешним признакам, физико-механическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру их горения и растворимости в органических и неорганических растворителях.

### ***Органолептические методы***

Во многих случаях природу полимерных материалов, из которых изготовлены полимерные пленки, можно установить по внешним признакам, при изучении которых особое внимание следует обратить на следующие особенности: состояние поверхности, цвет, блеск, прозрачность, жесткость и эластичность, стойкость к раздиру. Например, неориентированные пленки из полиэтиленов, полипропилена и поливинилхлорида легко растягиваются.

Пленки из полиамида, ацетата целлюлозы, полистирола, ориентированных полиэтиленов, полипропилена, поливинилхлорида растягиваются плохо. Пленки из ацетата целлюлозы нестойки к раздиру, легко расщепляются в направлении, перпендикулярном их ориентации, а также шуршат при их смятии.

Результаты изучения внешних признаков исследуемой полимерной пленки следует сравнить с характерными признаками, приведенными в таблице 8.

### ***Распознавание по физическим свойствам***

Однако не всегда по внешним признакам можно однозначно установить природу полимера, из которого изготовлена пленка. В этом случае, необходимо попытаться количественно оценить какие-нибудь физико-механические характеристики имеющегося образца полимерной пленки. Как видно, например, из данных, приведенных в таблице 9, плотность некоторых полимерных материалов (ПЭНП, ПЭВП, ПП) меньше единицы, а, следовательно, образцы этих пленок должны «плавать» в воде. Поэтому погружая в воду ровные полоски полимерных пленок и, избегая появления пузырьков воздуха, искажающих опыт, можно сразу отделить полиолефины от всех других полимеров.

Простейший способ определения температуры плавления полимерной пленки – медленно нагревать пленку в термошкафу с окном, наблюдая за прозрачностью, стала прозрачной, значит кристаллическая структура расплавилась.

### ***Определение природы полимера термическими методами***

Образец поджигают, выдерживают в пламени 5-10 секунд и фиксируют способность к горению, легкость к воспламенению, характер горения, цвет и характер пламени, запах продуктов горения.

Для установления вида образцов результаты опытов сравнивают с данными о характере поведения полимерных пленок при горении, приведенными в таблице 10.

Изложенные выше практические методы определения вида полимерных материалов, из которых изготовлены полимерные пленки, носят в известной степени субъективный характер, а, следовательно, не могут гарантировать их сто процентной идентификации. Если такая необходимость все же возникает, то следует воспользоваться услугами специальных испытательных лабораторий, компетентность которых подтверждена соответствующими аттестационными документами.

## Характеристика полимерных пленок по внешним признакам

Виды полимера*	Внешние признаки				
	Механические	Состояние поверхности на ощупь	Цвет	Прозрачность	Блеск
ПЭВД	Мягкая, эластичная, стойкая к раздиру	Маслянистая, гладкая	Бесцветная	Прозрачная	Матовая
ПЭНД	Жестковатая, стойкая к раздиру	Слегка маслянистая, гладкая, слабо «шуршащая»	Бесцветная	Полупрозрачная	Матовая
ПП	Жестковатая, слегка эластичная, стойкая к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Прозрачная или полупрозрачная	Средний
ПВХ	Жестковатая, стойкая к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Прозрачная	Средний
ОПС	Жесткая, стойкая к раздиру	Сухая, гладкая, сильно шуршащая	Бесцветная	Прозрачная	Высокий
ПА	Жесткая, слабо стойкая к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная или светло-желтая	Полупрозрачная	Слабый
ПЭТФ	Жесткая, слабо стойкая к раздиру	Сухая, гладкая, сильно шуршащая	Бесцветная или с голубоватым оттенком	Прозрачная	Средний
ПК	Жесткая, слабо стойкая к раздиру	Сухая, гладкая, сильно шуршащая	Бесцветная, желтоватая или голубоватым оттенком	Высокопрозрачная	Высокий
АЦ	Жесткая, не стойкая к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Высокопрозрачная	Высокий
Целлофан	Жесткая, не стойкая к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Высокопрозрачная	Высокий

## \*Сокращения

ПЭВД	полиэтилен высокого давления	ОПС	ориентированный полистирол
ПЭНД	полиэтилен низкого давления	ПА	полиамид
ПП	полипропилен	ПЭТФ	полиэтилентерефталат
ПВХ	поливинилхлорид	ПК	поликарбонат
		АЦ	ацетатцеллюлозы

## Физико-механические характеристики пленок при 20 °С

Вид полимера	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Проницаемость по кислороду, см <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·атм) за 24 часа	Температура плавления, °С
ПЭВД	0,91-0,93	10-16	150-600	6500-8500	102-105
ПЭНД	0,94-0,96	20-32	400-800	1600-2000	125-138
ПП	0,90-0,92	30-35	200-800	300-400	165-170
ПВХ	1,37-1,42	47-53	30-100	150-350	150-200
ОПС	1,05-1,10	60-70	18-22	4500-6000	170-180
ПА	1,10-1,15	50-70	200-300	400-600	220-230
ПЭТФ	1,36-1,40	60-80	50-75	40-50	240-270
ПК	1,20	62-74	20-80	4000-5000	225-245
АЦ	1,32-1,35	50-80	15-50	2000-3000	
Целлофан	1,40	50-70	15-30	650-700	

## Отношение пленочных материалов к нагреванию и растворению

Таблица 10

Вид полимера	Характеристики горения			Химическая стойкость	
	Горючесть	Окраска пламени	Запах продуктов горения	К кислотам	К щелочам
ПЭВД	Горит в пламени и при удалении	Внутри синеватая, без копоти	Горящего парафина	Отлич.	Хор.
ПЭНД	Горит в пламени и при удалении	Внутри синеватая, без копоти	Горящего парафина	Отлич.	Хор.
ПП	Горит в пламени и при удалении	Внутри синеватая, без копоти	Горящего парафина	Отлич.	Хор.
ПВХ	Трудно воспламеняется и гаснет	Зеленоватая с копотью	Хлористого водорода	Хор.	Хор.
ОПС	Загорается и горит вне пламени	Желтоватая с сильной копотью	Сладковатый, неприятный	Отлич.	Хор.
ПА	Горит и самозатухает	Голубая, желтоватая по краям	Жженого рога или пера	Плох.	Хор.
ПЭТФ	Трудно воспламеняется и гаснет	Светящаяся	Сладковатый	Отлич.	Отлич.
ПК	Трудно воспламеняется и гаснет	Желтоватая с копотью	Жженой бумаги	Хор.	Плох.
АЦ	Горит в пламени	Искрящаяся	Уксусной кислоты	Плох.	Хор.
Целлофан	Горит в пламени	Белая	Жженой бумаги	Плох.	Плох.

### Экспериментальная часть

#### Опыт №1. Распознавание полимерной пленки по внешнему виду

*Принадлежности для работы:* образцы полимерной пленки.

*Выполнение работы.* Рассмотрите образцы пленок. Наличие тех или иных свойств каждого образца отметьте в таблице значком (+) (см. пример 1).

#### Пример 1. Характеристика пленки № \_\_\_ по внешним признакам

Механические св-ва		Состояние поверхности		прозрачность		блеск	
Мягкая	+	Сухая		Высокопрозрачная		Матовая	+
Жестковатая		Слегка маслянистая		Прозрачная		Слабый блеск	
Жесткая		Маслянистая	+	полупрозрачная	+	Средний блеск	
Не стойкая к раздиру		Гладкая	+			Высокий блеск	
Слабостойкая к раздиру		Слабо шуршащая					
Стойкая к раздиру	+	Сильно шуршащая					

#### Опыт №2. Распознавание полимерной пленки по отношению к нагреванию и горению

*Принадлежности для работы:* образцы полимерной пленки, тигельные щипцы, спиртовка.

*Выполнение работы.* Небольшой образец полимерной пленки с помощью тигельных щипцов подносят к пламени горелки. Данные по горючести, окраске пламени и запаху продуктов горения заносят в таблицу для каждого образца (см. пример 2).

#### Пример 2. Характеристика пленки № \_\_\_ по горению

горючесть		Окраска пламени		Запах продуктов горения	
Горит в пламени	+	Внутри синеватая без копоти	+	Горящего парафина	+
Горит при удалении из пламени	+	Голубая. Желтоватая по краям		Хлористого водорода	
Затухает вне пламени		Зеленоватая без копоти		Жженого рога	
Трудно загорается		Зеленоватая с копотью		Жженой бумаги	
		Желтоватая с копотью		Уксусной кислоты	
		Желтоватая с сильной копотью		Сладковатый	

Объединяя данные таблиц 8 – 10, идентифицируют образцы.

## 2 Оценка качества изделий из пластмасс

### Теоретическая часть

Изучение качества изделий из пластмасс начинают с оценки их внешнего вида, конструкции и ознакомления с дефектами. Затем проводят предусмотренные ГОСТами и техническими условиями простейшие химические и физико-химические испытания, а для пищевой посуды, тары и упаковки – также гигиенические испытания. Важнейшими являются требования к виду и составу пластической массы, конструкции изделия, его внешнему виду, качеству отделки.

По химическому составу и физико-механическим свойствам пластмассы должны удовлетворять требованиям ГОСТов и ТУ. Выполнение этих требований гарантируется заводами-поставщиками. Однако необходима периодическая проверка товароведами качества их выполнения.

1. *Оценка внешнего вида и конструкции изделия* начинается с проверки правильности выбора пластмассы для его изготовления, так как природа материала определяет основные свойства изделия.

Для установления природы пластмассы, из которой изготовлено исследуемое изделие, используют простейшие методы распознавания, описанные в работе 10. При этом существенное внимание обращают на цвет, блеск, характер поверхности (литая, прессованная), способ изготовления и др.

Конструкция изделия должна быть рациональной, обеспечивать удобное пользование им в течение длительного срока, а форма – простой и красивой. Проверяют форму и размеры изделий, а также их толщину в нескольких местах (на равномерность), наличие острых углов, устойчивость на твердой поверхности, прочность клеевого шва и его чистоту.

2. *Распознавание дефектов изделий из пластмасс.* Сортность изделий проверяют по техническим условиям.

При проверке каждого изделия все обнаруженные дефекты перечисляют в специально составленной таблице и против каждого дефекта указывают, допускается он или не допускается и с какими ограничениями. В табл. 11 и 12 дано описание наиболее распространенных дефектов изделий из пластмасс, изготовляемых прессованием, литьем под давлением, штампованием, раздуванием

и другими методами, здесь же указаны основные причины возникновения дефектов.

Таблица 11

## Дефекты изделий из пластмасс, изготовленных прессованием

Вид дефекта и его описание	Основные причины возникновения	Допуск в сортных изделиях
Поверхностные включения других материалов	Загрязненный пресс-порошок; плохая очистка пресс-форм	Допускаются точечные включения в ограниченном количестве
Неравномерность окраски (серость, матовость), отсутствие глянца у фенопластов, серая, белесая, слегка пористая поверхность в виде отдельных участков, полос, линий у аминопластов	Неравномерный нагрев пресс-форм; у аминопластов – затрудненный выход газов из пресс-форм; обесцвечивание красителей при повышенной температуре	Допускается в ограниченных размерах, но на не лицевой поверхности изделий
Недопрессовка – рыхлые и пористые места (на черных изделиях серые пятна), а также вмятины и провалы на поверхности изделий	Малая дозировка; недостаточное давление; низкая текучесть; вытекание материала из-за больших зазоров между пуансоном и матрицей	Не допускаются
Вздутия – односторонние и двусторонние выпуклости или пузырьки на поверхности изделия, иногда сопровождающиеся трещинами	Недоброкачественный пресс-порошок с большим количеством летучих веществ; не сделана подпрессовка для удаления избытка образовавшихся газов	Допускаются в изделиях второго сорта мелкие вздутия диаметром до 1 мм
Разводы – серые пятна или полосы, следы растекания материала	Отдельные комки пресс-порошка не перешли в плавкое состояние; при перегреве	Допускаются малозаметные разводы
Коробление – деформация изделия	Неравномерная усадка изделия при охлаждении или изгиб при извлечении из пресс-формы	Допускается (площадь не более 0,5% от размера изделия)
Трещины, иногда сопровождающие вздутия	Механические повреждения при извлечении изделия из пресс-формы; неравномерный обогрев; пресс-порошок низкого качества	Не допускаются
Заусенцы, выщербины, сколы	Утолщенный грат, образующийся при завышенной дозировке и малой текучести пресс-порошка	Допускаются в ограниченном размере в хорошо заполированном виде
Царапины	Шлифование крупнозернистыми абразивными материалами; отпечатки царапин на внутренней поверхности пресс-формы	Допускаются в ограниченном размере в хорошо заполированном виде

## Дефекты изделий из пластмасс, изготовленных литьем под давлением, штампованием, раздуванием

Вид дефекта и его описание	Основные причины возникновения	Допуск в сортных изделиях
Недолив – неполностью оформленное изделие	Недостаток материала при расстройстве дозировки	Не допускается
Перелив – образование грата в местах стыковки частей разъемной формы	Завышенная доза материала; изношенность и перекося формы	Допускается при хорошей зачистке грата
Стыковые швы – заметные линии спая отдельных потоков литьевой массы, понижающие прочность в месте стыка	Низкая температура расплава и формы	Не допускается
Вздутия и пузыри (внутренние и поверхностные)	Повышенное содержание летучих веществ; разложение полимера при повышенной температуре	Допускается в ограниченном количестве (на невидимых местах диаметром до 1 мм)
Усадочные раковины – углубления на поверхности изделия	Повышенная усадка при перегреве расплава; низкое давление вспрыскивания	Допускаются в ограниченном размере и количестве
Коробление изделия	Извлечение из формы недостаточно охлажденного изделия; неравномерное остывание изделия в форме	Допускаются с ограничениями (площадь не более 1 % от размеров изделия)
Трещины	Образование внутренних напряжений и неаккуратное извлечение из формы	Не допускаются
Царапины, риски, сколы на поверхности изделия	Механические повреждения; отпечатки повреждений самой формы	Допускаются в ограниченном размере и количестве (заполированные)
Серебристость – мелкие узорчатые блески и разводы на поверхности изделия	Увлажненный и разнородный (при добавке отходов) материал	Допускается с ограничениями
Разнотонность – неравномерная окраска	Неравномерное распределение в расплаве и разложение красителя при повышенной температуре	Допускается с ограничениями
Размерный брак – отклонения от размеров, превышающие допуск по чертежам	Чрезмерная усадка материала; несоответствие размеров формы; изношенность формы	Допускается (в пределах установленных отклонений)

В изделиях не допускаются следующие дефекты: трещины, недопрессовка, крупные инородные включения, вздутия, раковины, стыковые швы и сильные коробления. Кромки изделий должны быть ровными, гладкими, без острых

граней, трещин и заусенцев. Места сочленения пресс-форм должны быть хорошо зачищены. Изделия, производимые механической обработкой, не должны иметь, кроме того, царапин от абразивных материалов и сколов, образующихся при обработке на станках (например, при просверливании отверстий в пуговицах).

*3. Определение показателей физико-механических свойств.* Для изделий из пластмасс определяют следующие физико-механические свойства: блеск, внутренние напряжения, механическую прочность, водонепроницаемость.

Блеск определяют с помощью прибора блескомера. Внутренние напряжения – с помощью полярископа-поляриметра. Механическую прочность на разрыв – на разрывной машине.

Высокой прочностью, особенно к удару при падении, должны обладать такие изделия, как расчески, пуговицы, портсигары, мыльницы. Достаточной механической прочностью должны обладать глазки и ушки пуговиц. Футляры для очков и другие подобные изделия должны быть достаточно стойкими к сжатию при ношении в карманах и в сумках.

*4. Определение теплостойкости и термической стойкости.*

Гребенные изделия испытывают на теплостойкость, нагревая их в воде при температуре 40-45 °С и слегка изгибая. При этом форма изделий не должна измениться. Теплостойкость пуговиц определяют одновременно с определением их стойкости к действию мыльно-щелочных растворов, нагретых до 60 °С (платьевые пуговицы) и до кипения (бельевые).

Посуду для проверки теплостойкости погружают попеременно в горячую и холодную воду (перепад температур до 100 градусов). Изделие при испытании не должно растрескиваться или деформироваться.

*5. Определение водонепроницаемости.* Бидоны, ведра, канистры и другие емкости из пластмасс наполняют водой на 5 мм ниже верхнего края и выдерживают в течение 15 мин. Вода не должна просачиваться через дно и стенки изделий.

*6. Химические испытания.* Стойкость изделий к действию той или иной среды оценивают по изменению их цвета, блеска, деформации, а также по изменению среды (цвет, запах, прозрачность растворов). Подвергаемое испытанию изделие сравнивают с аналогичным изделием до обработки соответствующим раствором. В ряде случаев проверяют, изменились ли после обработки вес изделия, его линейные размеры.

Хозяйственные изделия из пластмасс должны быть стойкими к действию горячей воды и мыльных растворов. Пуговицы испытывают, создавая условия их эксплуатации. Например, пуговицы, пришиваемые к одежде, которая не стирается, но подвергается действию дождя и снега (например, пальто), проверяют на стойкость к действию воды комнатной температуры; платьевые пуговицы для одежды, подвергаемой стирке, проверяют на стойкость к действию горячего мыльного раствора; бельевые пуговицы кипятят в мыльных и щелочных растворах; пуговицы, предназначенные для одежды, подвергаемой химической чистке, проверяют на стойкость к действию органических растворителей.

*7. Оценка качества окрашенных полимерных материалов.* Проверяемыми характеристиками, относящимися к качеству окрашенного полимерного изделия, являются: цвет, показатель текучести расплава, визуальная проверка на однородность и т. д.

Цвет изделия потребительского назначения определяется, прежде всего, соображениями дизайнера, в то время как цвет изделий технического назначения определяется национальными или международными правилами. На цвет и качество изделия из полимерной композиции влияют условия переработки композиции в изделие. К таким условиям относятся: температура расплава; время пребывания пластмассы в перерабатывающей машине; температура литьевой формы и другие.

Многие окрашенные изделия из пластмасс испытывают на прочность окраски к трению. Изделия, предназначенные для хранения жиров, испытывают на стойкость окраски к действию жиров. Детские пластмассовые игрушки испытывают на стойкость окраски к растворам, имитирующим слюну и пот.

Особые дополнительные требования предъявляются к качеству пластмассовых изделий пищевого и строительного назначения. Изделия пищевого на-

значения должны быть физиологически безвредными, а строительные материалы из пластмасс – пожаробезопасными.

### Вопросы для самоконтроля

1. По каким параметрам оценивается внешний вид и конструкция изделий из полимеров?
2. Назовите дефекты, которые могут возникнуть при формовании изделий из полимеров методом литья под давлением, а также возможные причины этих дефектов.
3. Назовите дефекты, которые могут возникнуть при формовании изделий из полимеров методом прессования, а также возможные причины этих дефектов.
4. Какие физико-механические свойства изделий из пластмасс подлежат контролю?
5. Какие пластмассовые изделия испытывают на термическую стойкость и теплостойкость?
6. Методики проведения химических испытаний пластмассовых изделий.
7. Оценка качества окрашенных полимерных изделий.

### Экспериментальная часть

#### Работа 12. Определение стойкости защитно-декоративного покрытия игрушек к действию слюны, пота и влажной обработки

*Принадлежности для работы:* игрушки, гидрокарбонат натрия, хлористый натрий, карбонат калия, хлористый калий, сернокислый натрий, хлористый аммоний, пищевая молочная кислота, карбамид, дистиллированная вода, термостат, эксикатор, часы, теххимические весы, фильтровальная бумага, полиэтиленовая лента с липким слоем шириной 15 мм.

*Цель работы.* Ознакомиться с методикой определения стойкости защитно-декоративного покрытия игрушек из пластмасс к действию слюны, пота и влажной обработки.

#### Выполнение работы.

1. Готовят раствор № 1, имитирующий слюну. Для этого навески 4,2 г гидрокарбоната натрия, 0,5 г хлористого натрия, 0,2 г карбоната калия растворяют в 1 л дистиллированной воды. Раствор перемешивают.

2. Готовят раствор № 2, имитирующий пот. Для этого навески 4,5 г хлористого натрия, 0,3 г хлористого калия, 0,3 г сернокислого натрия, 0,4 г хлористого аммония, 3 г молочной кислоты и 0,2 г карбамида растворяют в 1 л дистиллированной воды. Раствор перемешивают.

3. Из фильтровальной бумаги вырезают полоски шириной 15 мм и длиной 80 мм.

4. На игрушку накладывают две полоски фильтровальной бумаги, одна из которых смочена раствором № 1, другая – раствором № 2. Полоски бумаги закрепляют липкой лентой, которая должна покрывать всю длину полоски и выходить за ее пределы с обеих сторон не менее чем на 10 мм.

*Примечание.* Маленькие игрушки просто заворачивают в фильтровальную бумагу, пропитанную раствором № 1 и № 2. Для игрушек, окрашенных в несколько цветов, проверяют стойкость каждого окрашенного участка.

5. Игрушки с прикрепленными полосками фильтровальной бумаги или обернутые в нее помещают в эксикатор над водой. Эксикатор выдерживают в термостате в течение 1 часа. После чего полоски фильтровальной бумаги снимают и осматривают.

Игрушку считают выдержавшей испытание, если фильтровальная бумага не изменила свой цвет.

6. Стойкость декоративно-защитного покрытия игрушки к влажной обработке определяют путем ее обработки в течение 3 мин. водой с температурой  $(37 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , без механического воздействия, с использованием нейтрального (детского) мыла, при этом внешний вид игрушки не должен изменяться.

### Работа 13. Определение стойкости изделий из пластмасс к действию химических реагентов

Лабораторная работа разработана на основе ГОСТа 12020-72 (СТ СЭВ 428-89) «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред». В работе реализуются методы, относящиеся к образцам пластмасс, находящихся в ненапряженном состоянии. Сущность методов заключается в определении изменения массы, линейных размеров, внешнего вида стандартных образцов пластмасс после их выдержки в течение определенного периода времени в реагентах – жидких химических средах. Результаты испытаний позволяют установить сравнительную стойкость испытуемых пластмасс в различных химических средах. А также определять количества экстрагируемых из пластмасс веществ.

*Реактивы:* образцы изделий из пластмасс, ацетон, бензол, хлороформ, 30 % растворы азотной, серной, уксусной кислот и гидроксида натрия, 1 % уксусная кислота, мыльно-щелочной раствор.

*Посуда и приборы:* пробирки с пробками, штатив для пробирок, аналитические весы, измерительный инструмент.

*Цель работы.* Ознакомиться с методикой определения стойкости изделий из пластмасс к действию различных химических реагентов.

*Выполнение работы.*

Для определения стойкости к действию органических растворителей образцы пластмасс массой 0,5–1 г помещают в пробирки с пробками. Приливают в каждую пробирку по 5–10 мл органических растворителей (ацетон, бензол, хлороформ). Пробирки оставляют в штативе на сутки при комнатной температуре. Через сутки отмечают происшедшие изменения.

Для определения стойкости к действию кислот и щелочей небольшие образцы пластмасс помещают в стеклянные колбочки с притертыми пробками и заливают растворами азотной, серной, уксусной кислот и гидроксида натрия. Через сутки вынимают образцы, ополаскивают водой и сравнивают с контрольными образцами. Отмечают изменения, происшедшие с образцами.

*Примечание.* Для расчета коэффициента диффузии необходимо получить зависимость изменения массы образцов, погруженных в химические реагенты, от времени их нахождения в растворе, т.е.  $\Delta M = f(\tau)$ . Это следует учесть при проведении лабораторной работы.

*Обработка результатов*

1. Изменение массы образца в процентах привеса или потери массы вычисляют по формуле:

$$\Delta M = \frac{(M_1 - M)}{M} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Где  $M$  - масса испытуемого образца до первого погружения его в химический реагент, г;  $M_1$  - масса испытуемого образца после выдержки его в химическом реагенте, г.

2. Изменение массы образца при определении количества экстрагируемых веществ (%) после сушки и повторного кондиционирования вычисляют по формуле:

$$\Delta M_1 = \frac{(M - M_2)}{M} \cdot 100, \quad (3.2)$$

где  $M_2$  - масса образца после сушки и повторного кондиционирования, г.

3. По полученным результатам строят зависимость  $\Delta M = f(\tau)$  (рис. 11).

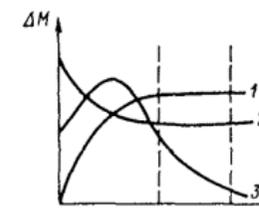


Рис. 11. Изменения массы образцов пластмасс, характеризующее сорбционное равновесие и нестойкость испытуемых пластмасс: 1 и 2 - сорбционное равновесие; 3 - нестойкость испытуемых пластмасс.  $\tau$  - время, с.

Графически определяют время ( $\tau_0$ , с), за которое произошло увеличение массы образца до значения  $M_{\max}/2$ .  $M_{\max}$  – масса испытуемого образца при установившемся сорбционном равновесии.

4. Коэффициент диффузии ( $D$ , см<sup>2</sup>/с) химического реагента в образце пластмассы определяют по формуле:

$$D = 0,0494 (\tau_0/\delta^2)^{-1}, \quad (3.3)$$

Где  $\delta$  – толщина образца, см.

Изменение внешнего вида образцов определяют путем его визуального сравнения с образцом, не подвергавшимся испытанию. При этом определяют изменения цвета, блеска, наличие трещин, пузырей.

Визуальную оценку изменения внешнего вида рекомендуется обозначать следующим образом: 0 – без изменений; F – незначительные изменения; M – умеренные изменения; L – значительные изменения.

*Задание:* оформить результаты испытаний протоколом, который должен содержать:

- наименование испытуемой пластмассы;
- наименование химического реагента, температуру и продолжительность испытания;
- массу каждого из испытуемых образцов до и после выдержки в химическом реагенте, г;
- изменение массы каждого образца и среднее арифметическое величин, полученных для всех образцов, %;
- значения коэффициентов диффузии;
- наблюдаемое изменение поверхности и внешнего вида образца.

### 3 Санитарно-химические испытания изделий из полимерных материалов

#### *Теоретическая часть*

Особое значение для оценки качества изделий из пластмасс имеют санитарно-гигиенические испытания.

Многие синтетические смолы и пластмассы физиологически безвредны, но содержащиеся в них остатки исходных мономеров (стирол, капролактамы, формальдегид, фенол и др.), а также некоторые специально введенные вещества: пластификаторы, красители, катализаторы могут быть токсичными. Физиологически вредные вещества могут образовываться также под воздействием условий переработки пластмасс, эксплуатации изделий (особенно при повышенной температуре и под воздействием некоторых пищевых сред) и при пожаре.

Полиэтилен, например, безвреден для человеческого организма, однако в процессе его переработки в изделия экструзией, литьем под давлением, раздуванием он подвергается действию повышенных температур, вызывающих его термоокислительную деструкцию. Образующиеся при этом низкомолекулярные кислородсодержащие соединения обладают неприятным запахом, который может передаваться пищевым продуктам. То же самое можно сказать о полипропилене, который также безвреден, но легко окисляется (из-за третичных углеродных атомов в молекуле). Чтобы предупредить или замедлить окислительные процессы, в него вводят стабилизаторы, которые большей частью безвредны. Полиэтилен низкого давления содержит обычно остатки катализаторов (соли и оксиды металлов Al, Ti, Mo и др.), которые также не должны попадать в пищу.

Такие пластмассы, как фенопласты и аминопласты, полиамиды и полистирол, всегда содержат небольшие остатки непрореагировавших исходных мономеров (фенол, формальдегид, капролактамы, стирол), которые в той или иной степени токсичны. Фенол и формальдегид действуют на нервную систему человека. Капролактамы при попадании в больших количествах в организм чело-

века вызывает сосудистые невроты и изменения функционального состояния печени. Стирол оказывает вредное воздействие на нервную, кровеносную системы и печень. Пластмассы, содержащие данные вещества, непригодны для изготовления пищевой посуды.

*Гигиенические испытания.* Пищевую посуду, тару и упаковочные материалы из пластмасс, а также строительные материалы подвергают гигиеническим испытаниям.

При гигиенической оценке в первую очередь проверяют запах изделий. Стойкий запах свидетельствует о непригодности данных изделий для использования по прямому назначению. При отсутствии запаха изделие подвергают дальнейшему испытанию. Вариантами гигиенических испытаний являются сорбционный метод и метод вытяжек.

*Сорбционным методом* проверяют тару и упаковочные материалы, предназначенные для сухих продуктов (печенье, чай, сухофрукты и др.). Сущность сорбционного метода заключается в том, что в испытываемую тару помещают сорбент (хлеб, печенье, мука). Тару плотно закрывают и выдерживают упакованный в ней сорбент в течение 2-10 суток в комнатных условиях. Если после извлечения из тары у сорбента обнаруживается неприятный запах, то тара бракуется.

*Методом вытяжек* проверяют изделия, предназначенные для жидких и полужидких продуктов. Суть метода заключается в том, что изделия из пластмасс в определенных условиях обрабатывают растворами поваренной соли, пищевых кислот, винного спирта, сахара и др. Определенное количество того или иного раствора заливают в исследуемый образец посуды или тары и выдерживают в нем некоторое время.

Полученные растворы (вытяжки) проверяют на присутствие вредных веществ (фенол, формальдегид,  $\epsilon$ -капролактан, стирол, мышьяк, соли свинца, меди, цинка и др.), а испытанные образцы осматривают, отмечая видимые изменения цвета, характера поверхности.

Общее количество органических веществ в водной вытяжке определяют по окисляемости изделий.

В зависимости от применяемого окислителя различают следующие методы определения окисляемости: перманганатный, бихроматный, цериевый, йодатный и другие.

Результаты, полученные различными методами, могут быть различны для одной и той же пробы вследствие неодинаковой степени окисления органических веществ, которая зависит от свойств окислителя и его концентрации, температуры, водородного показателя и т.д. В настоящее время еще нет методов, с помощью которых можно было бы полностью окислить все встречающиеся органические вещества. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки.

**Перманганатный метод** (как в кислой, так и в щелочной среде) неточен потому, что окисление органических веществ перманганатом калия проходит неполно, а также потому, что сам окислитель - перманганат калия - в принятых условиях метода в некоторой степени разлагается.

**Йодатный метод** не имеет существенных преимуществ по сравнению с бихроматным, но он требует значительно больше времени и, как показала практика, иногда дает плохо воспроизводимые результаты.

Лучше всех зарекомендовал себя **бихроматный метод** определения окисляемости органических веществ в водных вытяжках.

Гигиеническую оценку считают положительной, если в вытяжке отсутствуют вещества, вредные для здоровья.

Согласно инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами:

1. Исследуемый образец не должен отдавать в воздушную среду и в контактирующие с ним модельные растворы вещества в количествах, вредных для здоровья человека, превышающих допустимые количества миграции, а также соединения, способные вызывать канцерогенный, мутагенный и другие отдаленные эффекты.

2. Поверхность образца должна быть чистой, гладкой, без раковин, трещин, наплывов, неровностей и не липкой. Внутренняя поверхность образца должна иметь светлый тон. Образец не должен иметь запаха выше одного балла.

В случае наличия одного из вышеперечисленных дефектов образец без дальнейших исследований признается непригодным для использования по назначению.

3. Внешний вид образца не должен изменяться при воздействии на него соответствующих модельных растворов, имитирующих пищевые продукты, а также при контакте с пищевыми продуктами в процессе опытной эксплуатации.

4. Исследуемый образец не должен изменять органолептических свойств модельных растворов, имитирующих пищевые продукты, после контакта с ними при соответствующих условиях.

5. Органолептические свойства пищевых продуктов после контакта их с исследуемым образцом в процессе опытной эксплуатации не должны изменяться, т.е. пищевые продукты не должны иметь каких-либо особенностей по сравнению контрольными пищевыми продуктами.

Санитарно-гигиенические испытания строительных материалов проводятся из воздушных вытяжек.

Обычно анализ водных и воздушных вытяжек осуществляется с помощью физико-химического метода анализа – хроматографии.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какую опасность для здоровья человека могут представлять изделия из таких «безвредных» полимеров, как полиэтилен и полипропилен?

2. Какую опасность для здоровья человека могут представлять изделия из фенопластов и аминопластов, полиамидов и полистирола?

3. Каким гигиеническим испытаниям подвергаются изделия из полимеров, контактирующие с пищевыми продуктами?

4. Что такое «окисляемость»? Методы определения окисляемости?

5. Какими свойствами должно характеризоваться изделие согласно инструкции по санитарно-химическому исследованию?

### Экспериментальная часть

#### Работа 14. Определение окисляемости органических веществ в водных вытяжках бихроматным методом

Бихромат при кипячении в серноокислой среде окисляет большинство органических веществ. Избыток бихромата определяется титрованием. Для повышения полноты окисления органических веществ добавляют сульфат серебра в качестве катализатора.

*Реактивы:*

Бихромат калия, 0,025 н раствор.

Концентрированная серная кислота.

Серноокислое серебро, кристаллическое.

Соль Мора  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 0,025 н раствор.

Индикатор ферроин или дифениламин.

Дистиллированная вода.

*Посуда и приборы:* колбы круглодонные со шлифами на 300 мл, обратные холодильники, пришлифованные к этим колбам.

Цель работы. Определить окисляемость органических веществ в водных вытяжках бихроматным методом.

*Выполнение работы.* Подготовить несколько вариантов водных вытяжек, например, водные вытяжки, полученные в результате контакта воды с изделием из 1) фенолоформальдегидной смолы (на наличие в вытяжке фенола и формальдегида); с изделием из 2) полистирола (на наличие в вытяжке стирола); с изделием из 3) полиамида (на наличие в вытяжке капролактама).

50 мл водной вытяжки помещают в круглодонную колбу на 300 мл с обратным холодильником. Добавляют 25 мл 0,025 н раствора бихромата калия, 0,4 г сульфата серебра и стеклянные шарики. Перемешивают и осторожно при-

ливают малыми порциями по 75 мл концентрированную серную кислоту. Соединяют колбу с обратным холодильником.

Содержимое колбы нагревают до слабого кипения, которое поддерживают в течение 2 часов. После охлаждения обмывают стенки холодильника 25 мл дистиллированной воды и переносят содержимое круглодонной колбы в коническую колбу емкостью 500 мл, обмывая стенки круглодонной колбы несколько раз 175 мл дистиллированной воды.

Содержимое колбы охлаждают, добавляют 3 – 4 капли индикатора и оттитровывают избыток бихромата титрованным раствором соли Мора до перехода окраски из синевато-зеленой в красновато-синюю, пользуясь при этом микробюреткой с делениями, равными 0,02 мл. Проводят холостой опыт с 50 мл дистиллированной воды.

Бихроматная окисляемость (химическое поглощение кислорода, ХПК) в мг кислорода определяется по формуле:

$$ХПК = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V}, \quad (3.4)$$

где  $a$  - расход раствора соли Мора на холостой опыт, мл;

$b$  - расход раствора соли Мора на титрование исследуемой вытяжки, мл;

$N$  – нормальность титрованного раствора соли Мора;

8 – молярная масса эквивалента кислорода  $M_5(O)$ ;

$V$  - объем исследуемой вытяжки, мл.

*Примечание.*

Необходимо иметь в виду, что незначительные загрязнения кислоты, посуды, холодильника следами органических веществ приводят к грубым ошибкам.

#### Приготовление реактивов к лабораторной работе № 14

1. Бихромат калия, 0,25 н основной раствор:

12,258 г  $K_2Cr_2O_7$  ч.д.а., предварительно высушенного в течение 2 часов при 105 °С, растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

2. Бихромат калия, 0,025 н раствор: 100 мл 0,25 н раствора бихромата калия разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

3. Серная кислота ч.д.а., концентрированная (96%).

4. Сернокислое серебро ч.д.а., кристаллическое. Приготовление:

34 г  $AgNO_3$  (ч.д.а.) растворяют в 20 мл горячей бидистиллированной воды, добавляют предварительно профильтрованный через стеклянную воронку с пористым дном горячий раствор 13,2 г сернокислого аммония  $(NH_4)_2SO_4$  (ч.д.а.) в 20 мл воды. По охлаждении кристаллический осадок  $Ag_2SO_4$  отсасывают в стеклянной воронке с пористым дном, промывают холодной водой и сушат в сушильном шкафу.

5. Соль Мора  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  (ч.д.а.).

0,25 н раствор: 98 г соли Мора растворяют в дистиллированной воде, добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят дистиллированной водой до 1 л. Титр раствора устанавливают для каждой серии определений, для чего 25 мл 0,25 н раствора бихромата калия разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 250 мл, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения титруют раствором соли Мора при добавлении 3 - 4 капель раствора ферроина или дифениламина.

6. Соль Мора, 0,025 н титрованный раствор. Приготавливают соответствующим разбавлением 0,25 н раствора. Титр устанавливают так же, как и для 0,25 н раствора, используя 0,025 н раствор бихромата калия.

7. Индикатор, один из следующих растворов:

а) ферроин - 1,485 г моногидрата, 1,10-фенантролина и 0,695 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (ч.д.а.) растворяют в дистиллированной воде и доводят до 100 мл;

б) дифениламин - 1 г дифениламина растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты.

## Литература

1. Жирнов А.Е., Аржаков М.С. Структура полимеров. Методическая разработка для теоретического курса и лабораторных работ по высокомолекулярным соединениям. М.: МГУ, 2013. – 41 с.
2. Исследование непродовольственных товаров. М.: Экономика, 1988. – 383 с.
3. Малый практикум по химии и физике полимеров / сост. Л. Григорьева – Таллинский Технический Университет, 2007. – 30 с.
4. Мельникова М.А. Полимерные материалы: свойства и практическое применение: учебное пособие / М.А. Мельникова ; ИФФ. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос ун-та, 2013. – 86 с.
5. Определение температуры стеклования дилатометрическим методом. Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика полимеров» / сост. Л.И. Бондалетова, В.М. Сутягин – Томск: изд. ТПУ, 2003. – 12 с.
6. Семчиков Ю.Д. Введение в химию полимеров : учеб. /Ю.В. Семчиков, С.Ф. Жильцов, С.Д. Зайцев. – 1.е изд. – СПб. : Лань, 2012. – 224 с.
7. Сутягин В.М. Химия и физика полимеров в вопросах и ответах : учеб. пособие / В.М. Сутягин, Л. И. Бондалетова. – Томск: изд. ТПУ, 2007. – 122 с.
8. Товароведение и экспертиза промышленных товаров: учеб. /А.Н. Неве-ров / М: МЦФЭР, 2006. – 847 с.
9. ГОСТ 25779-90. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля.
10. ГОСТ. 12497-78. Методы определения содержания эпоксидных групп.
11. ГОСТ Р 50962-96. Посуда и изделия хозяйственного назначения из пластмасс. Общие технические условия.
12. ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред.
13. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначен-

ных для контакта с пищевыми продуктами. Текст документа по состоянию на июль 2011 г.

14. Термоусадочная пленка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.sibtape.ru/article/2007/07june\\_4.html](http://www.sibtape.ru/article/2007/07june_4.html).

15. стрейч-пленка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.rktp-trade.ru/?page\\_id=4856](http://www.rktp-trade.ru/?page_id=4856).

**Май Александровна Мельникова,**

*доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд. техн. наук*

**Физика и химия полимеров.** Методические указания к лабораторным работам для студентов направления подготовки 100800.62 «Товароведение»