Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств»

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Синтез высокомолекулярных соединений»

Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология

Энгельс 2024

Целью данных лабораторных работ является освоение методик синтеза олигомеров и полимеров, а также анализ получаемых продуктов на примерах реакций цепной полимеризации, гидролитической ступенчатой полимеризации, поликонденсации.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Реакции синтеза полимеров по своему механизму подразделяются на цепные и ступенчатые.

Процесс цепной полимеризации протекает за счет раскрытия кратных связей или циклов молекул мономеров, с последующим соединением друг с другом большого числа молекул, с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур; при этом элементарный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков. В результате реакций цепной полимеризации не происходит выделения побочных продуктов.

Цепные реакции имеют три характерные стадии: инициирование, рост цепи, ограничение роста цепи. На стадии инициирования образуются активные центры различной химической природы; в зависимости от характера активных центров различают радикальную (активный центр -радикал) и ионную (активный центр - ион) полимеризацию.

Радикальная полимеризация протекает под влиянием свободных радикалов, которые образуются в начале процесса (на стадии инициирования) за счет физических или химических воздействий на мономерную среду. К физическим воздействиям относятся: повышенная температура (термическое инициирование), световой поток (фотоинициирование), рентгеновское и др. виды излучений (радиационное инициирование), Химическое инициирование осуществляется с помощью различных инициаторов (пероксиды, азосоединения, окислительно-восстановительные системы).

Ионная полимеризация, в зависимости от характера активного центра, подразделяется на катионную и анионную. При катионной полимеризации реакционноспособный конец растущей цепи имеет положительный заряд, а при анионной - отрицательный.

Катализаторами катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения (протонные кислоты, апротонные кислоты и другие соединения); при использовании апротонных кислот (кислот Льюиса) обычно необходимо присутствие сокатализаторов (вода, протонные кислоты, спирты, галогениды и др.) - соединений, которые образуют комплексы с катализатором.

В качестве катализаторов анионной полимеризации используют электронодонорные соединения (амиды щелочных металлов, щелочные

металлы и их растворы в сольватирующих растворителях, металлоорганические соединения щелочных металлов и др.).

Образование активного центра в цепных реакциях протекает по схеме:

M1→M1*

В ходе второй стадии процесса цепной полимеризации рост молекулярной цепи происходит в результате последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, находящемуся на конце этой растущей цепи.

При радикальной полимеризации:

$$\sim MnM\bullet + M \rightarrow \sim Mn{+}1M0.$$

При катионной полимеризации:

$$\sim MnM{+}{+} M \rightarrow \sim Mn{+}1M{+}.$$

При анионной полимеризации:

$$\sim MnM{-}{+} M \rightarrow \sim Mn{+}1M{-},$$

где Мп - цепь, содержащая n звеньев;

М•, М+, М- - активные центры;

М - молекула мономера.

Ограничение роста цепи (кинетической и материальной) в реакциях цепной полимеризации может происходить путем обрыва цепи или передачи цепи. Обрыв цепи приводит к исчезновению в системе активных центров. Истинный кинетический обрыв цепи характерен для реакций радикальной полимеризации, где он осуществляется, в основном, за счет реакций макрорадикалов - рекомбинации и диспропорционирования.

$$\sim Mn\bullet \rightarrow Mn.$$

При катионной полимеризации обрыв цепи - явление редкое. Ограничение роста цепи происходит в результате переноса протона к противоиону или передачи цепи на мономер, либо на растворитель. При анионной полимеризации ограничение роста цепи также происходит за счет передачи цепи:

Такие реакции могут осуществляться путем отрыва активным центром протона от мономера или растворителя, либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер.

В качестве примера приведена схема реакции передачи цепи на мономер при катионной полимеризации:

$$\sim A{+}[B]{-} + M \rightarrow \sim A + \sim M{+}[B]{-},$$

где ~А+ - растущая цепь с активным центром;

М - молекула мономера;

~А - неактивная цепь;

~М+[В]- - новая растущая цепь с активным центром.

В ряде случаев при анионной полимеризации не происходит реакций ограничения роста цепи и реакция идет до исчерпания мономеров. В реакционной массе сохраняются активные макрокарбонионы, способные к дальнейшей реакции. Такие полимеры получили название «живые цепи» или «живые полимеры».

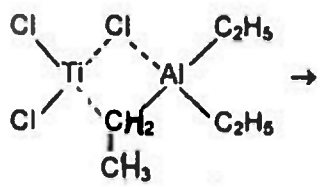
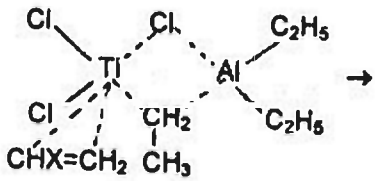
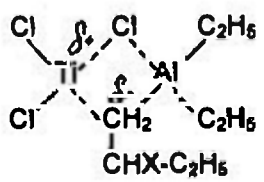
$$\sim MnM^+[B]^- + M \rightarrow M_{n+1}M^+[B]^-,$$

где ~МпМ+[В]- - растущая цепь с активным центром;

М - молекула мономера;

Mn+1M+[B]- - «живая цепь».

Особое место занимают реакции ионно-координационной полимеризации, которые протекают под действием специальных катализаторов; наиболее эффективными являются металлоорганические катализаторы Циглера - Натта. Высокая стереоспецифичность действия катализатора обеспечивается координацией мономера компонентами каталитического комплекса. Реакция осуществляется за счет перестройки каталитического комплекса, в результате которой образующаяся молекула полимера постепенно вытесняется из структуры комплексного катализатора.

		
Каталитический комплекс	Координация молекулы мономера у атома Ti с образованием п-комплекса и поляризацией этой молекулы	Перестройка цикла с образованием нового четырехчленного цикла, который содержит в своей структуре один из атомов углерода молекулы мономера, а исходная этильная группа выделяется из этого цикла вместе с другим атомом углерода молекулы винилового мономера

Использование различных катализаторов обеспечивает формирование полимеров с различной структурой, но все они имеют пространственно-регулярное строение, что придает таким полимерам улучшенные физико-механические свойства и повышенную химическую стабильность.

Ступенчатые процессы синтеза осуществляются за счет взаимодействия функциональных групп мономерных или олигомерных молекул с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур. При этом растущая цепь

после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением. К ступенчатым процессам относятся поликонденсация и ступенчатая полимеризация.

В процессе поликонденсации рост полимерных цепей происходит путем химического взаимодействия функциональных групп исходных молекул мономера, а также молекул, получающихся в ходе реакции; процесс сопровождается, как правило, выделением побочных продуктов:

$$a(M_n)a + b(M_m)b \rightarrow a(M_{n+m})b + ab$$

$$a(M_n)b + a(M_m)b \rightarrow a(M_{n+m})b + ab,$$

где M_n, M_m, M_{n+m} соответственно n, m, n+m – меры

a, b - молекулярные фрагменты, отщепляющиеся в ходе реакции,

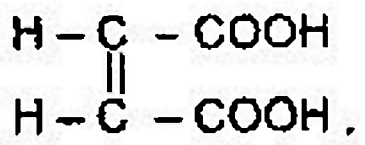
ab - низкомолекулярный продукт.

Ступенчатую полимеризацию называют также миграционной полимеризацией или полиприсоединением. Процесс ступенчатой полимеризации осуществляется за счет перегруппировки атомов или функциональных групп:

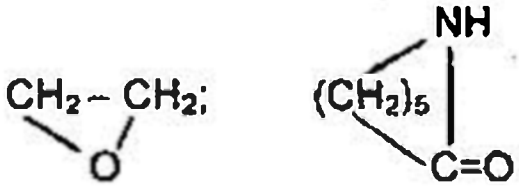
$$X - R - X + Y - R^1 - Y \rightarrow X - R - X - Y - R^1 - Y,$$

Процесс роста цепи, чаще всего, не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов.

Указанные способы синтеза высокомолекулярных соединений основаны на превращении в полимеры непредельных углеводородов, например: $CH_2=CH_2$, веществ, имеющих реакционные функциональные группы, например:

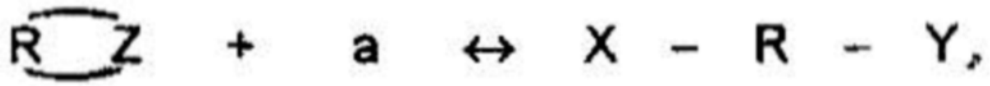


А также циклические соединения, например:



Реакции с раскрытием циклов имеют свои особенности, в частности: возможность превращения мономеров в линейные полимеры без возникновения новых типов химических связей (изменяется только их расположение) и без изменения общего числа связей. Реакции полимеризации циклических мономеров могут протекать по различным механизмам.

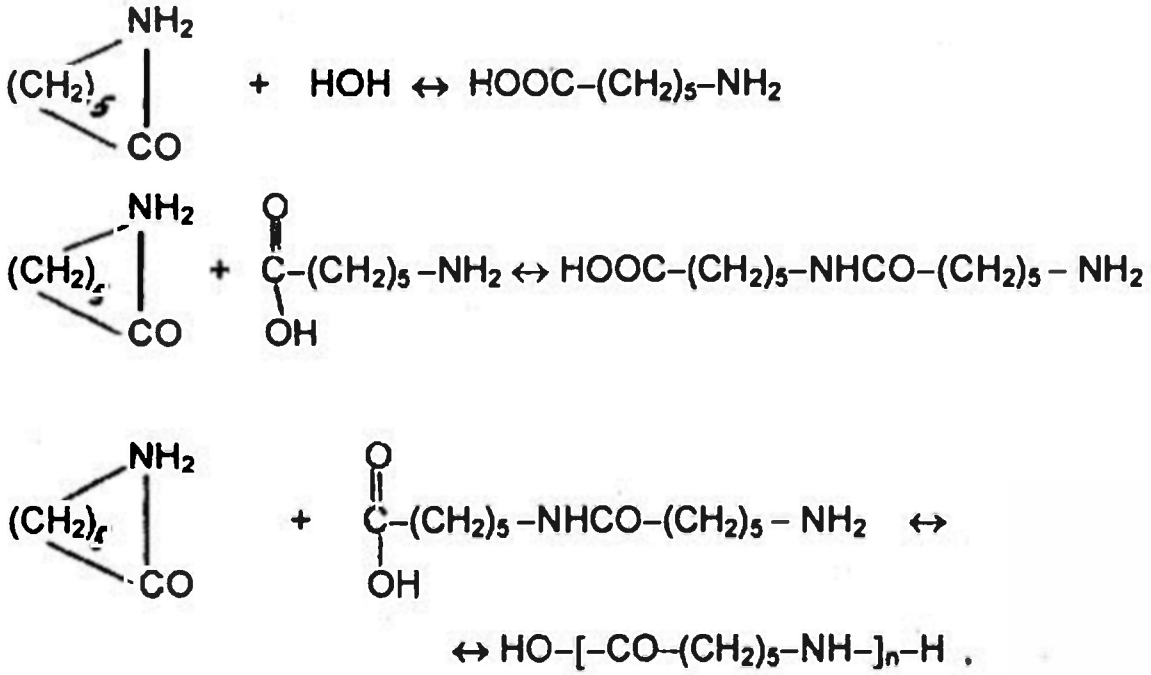
В реакциях, протекающих под влиянием активатора, на первой стадии происходит обратимое расщепление исходного циклического мономера:



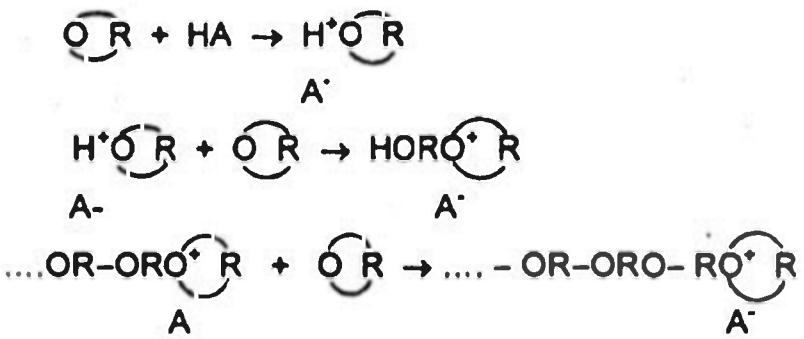
где а - молекула активатора;

Х и У- функциональные группы, образующиеся при раскрытии цикла.

Вторая стадия реакции может протекать по механизму ступенчатой полимеризации или поликонденсации. В качестве примера реакции, протекающей по ступенчатому механизму, приводится схема процесса полимеризации е-капролактама в присутствии активатора - воды. На первой стадии происходит раскрытие цикла под действием активатора; далее мономерный цикл взаимодействует с продуктом расщепления цикла, а затем с димером, тримером, n - мером; в результате реакции образуется линейный полимер:

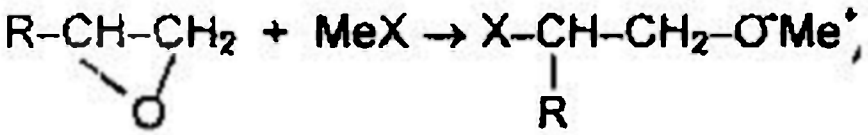


Реакция полимеризации циклов может протекать по ионному механизму в присутствии катализаторов: сильные кислоты, кислоты Льюиса, щелочные металлы, гидроокиси щелочных металлов и др. Активной частицей при катионной полимеризации (например, циклических эфиров) является третичный ион оксония; взаимодействие этого иона со следующей молекулой мономера образуется третичный ион оксония, за счет которого протекает дальнейшая полимеризация:

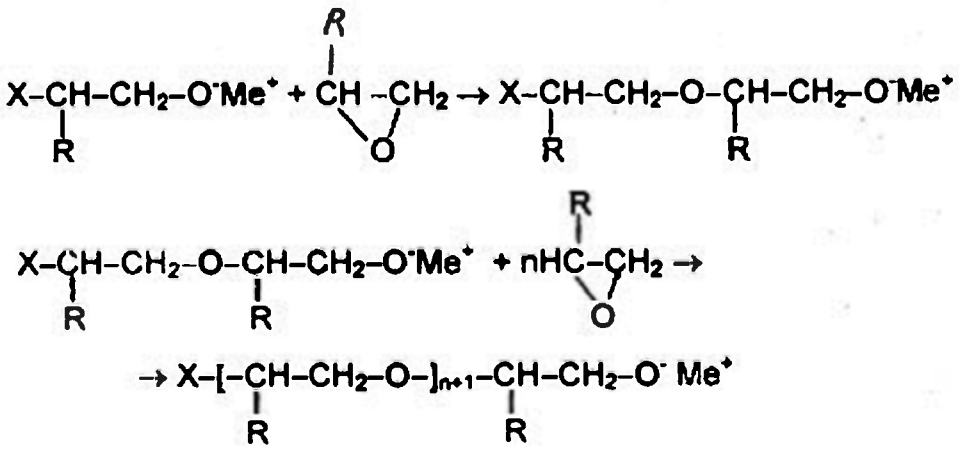


Анионная полимеризация протекает через стадию образования алкоксианиона; рост цепи осуществляется в результате ступенчатого нуклеофильного присоединения растущей частицы к мономеру с регенерацией активного центра.

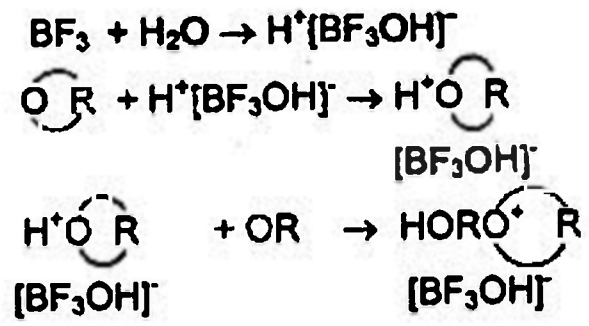
В качестве примера приводится реакция анионной полимеризации α-окиси (эпоксида).



где MeX – производное щелочного металла.



При ионной (катионной полимеризации) в присутствии кислот Льюиса обычно требуются сокатализаторы (вода, спирты, галогенпроизводные кислоты и др.). Реакция протекает через образование более активного комплекса, который инициирует полимеризацию; при взаимодействии со второй молекулой циклического мономера образуется третичный оксониевый ион:



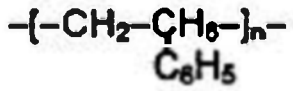
В реакциях ионной полимеризации циклов ограничение роста цепи вероятнее всего происходит в результате передачи цепи; часто реакции ионной полимеризации циклов протекают без обрыва цепи с образованием «живых» цепей.

Таким образом, синтез полимеров может осуществляться с помощью различных реакций, которые по своему механизму подразделяются на цепные и ступенчатые. К цепным относятся: радикальная и ионная полимеризации, в которые вступают непредельные углеводороды; к ступенчатым процессам относятся реакции ступенчатой полимеризации и поликонденсации, в которых участвуют мономеры, имеющие реакционноспособные функциональные группы, а также циклические соединения.

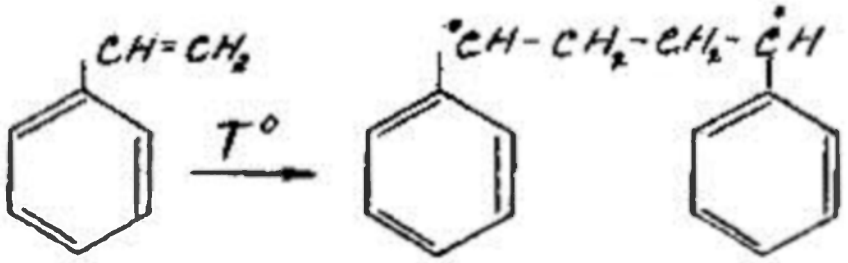
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы получения полистирола, ε-капролактама, фенолформальдегидных мономеров новолачного и резольного типов базируются на закономерностях реакций радикальной полимеризации, гидролитической ступенчатой полимеризации и поликонденсации, соответственно.

Полистирол:



получаемый по свободно-радикальному механизму, имеет атактическое строение, аморфную структуру. Для получения полистирола высокой степени чистоты полимеризацию проводят без инициатора; при этом процесс инициируется тепловой энергией и происходит раскрытие П-связей мономера и образование свободных радикалов по следующей схеме:



Скорость образования свободных радикалов увеличивается с повышением температуры. Дальнейший рост цепи осуществляется по монорадикальному механизму; процесс полимеризации протекает очень медленно и сильно зависит от температуры. Скорость роста цепи описывается уравнением:

$$V_p = K_p[R^\circ][M],$$

где Kp - константа скорости присоединения мономера к радикалу.

С повышением температуры скорость роста цепи возрастает, но при этом возрастает также скорость обрыва цепи:

$$V_{обр} = k_{обр}[R^\circ]2,$$

где kобр - константа скорости обрыва;

[R°] - концентрация радикалов;

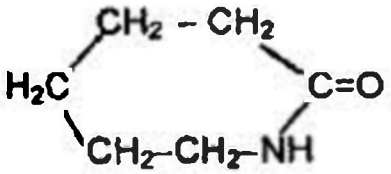
[M] - концентрация мономеров.

Это может приводить к снижению молекулярной массы полимера и средней степени полимеризации получаемого продукта.

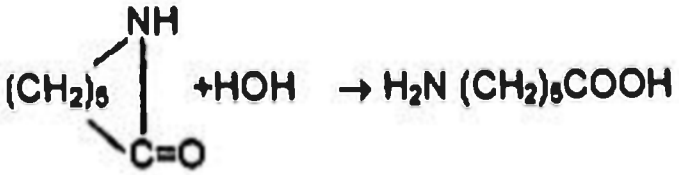
Дальнейшее повышение температуры реакции до 300°С приводит к деполимеризации полученного полистирола до мономера.

Указанная существенная зависимость процесса полимеризации от температурно-временного режима диктует необходимость тщательного выдерживания этого параметра при проведении синтеза полистирола по методу термической полимеризации.

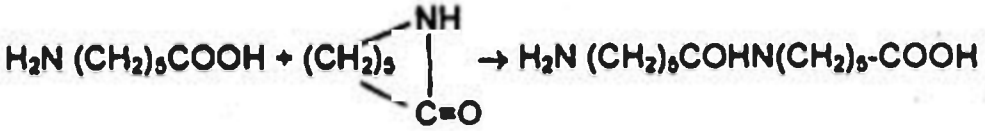
В основе метода получения поликапроамида лежит реакция гидролитической полимеризации ε-капролактама, представляющего собой циклическое соединение следующего строения:



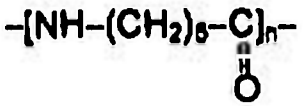
Процесс начинается с реакции полиамидирования, которую осуществляют в присутствии активатора (вода) и стабилизатора (адипиновая кислота). В присутствии воды происходит разрыв семичленного цикла, с образованием аминокапроновой кислоты:



Аминокапроновая кислота реагирует с капролактамом, образуя димер:



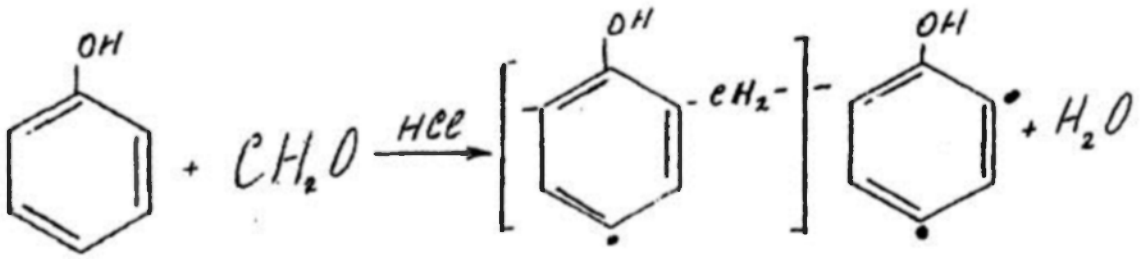
Далее происходит ступенчатое присоединение лактамных циклов с образованием тримера и т.д. В результате образуется линейный полимер следующего строения:



Реакция полимеризации равновесна и обратима. Состояние равновесия зависит от температурного режима процесса и количества стабилизатора. В производственных условиях полиамидирование капролактама проводится при температуре 240-280°С, в течение 18,5÷32 часов. Содержание поликапроамида достигает 90%; при этом наступает равновесие реакции и поэтому в конечном продукте содержится 10% непрореагировавшего капролактама, его димера и тримера. Процесс проводится в атмосфере азота, т.к. полиамид в присутствии кислорода окисляется и разлагается. Методика проведения полимеризации ε-капролактама предусматривает необходимость точного дозирования активатора (воды) и поддержания заданной температуры в течение всего процесса.

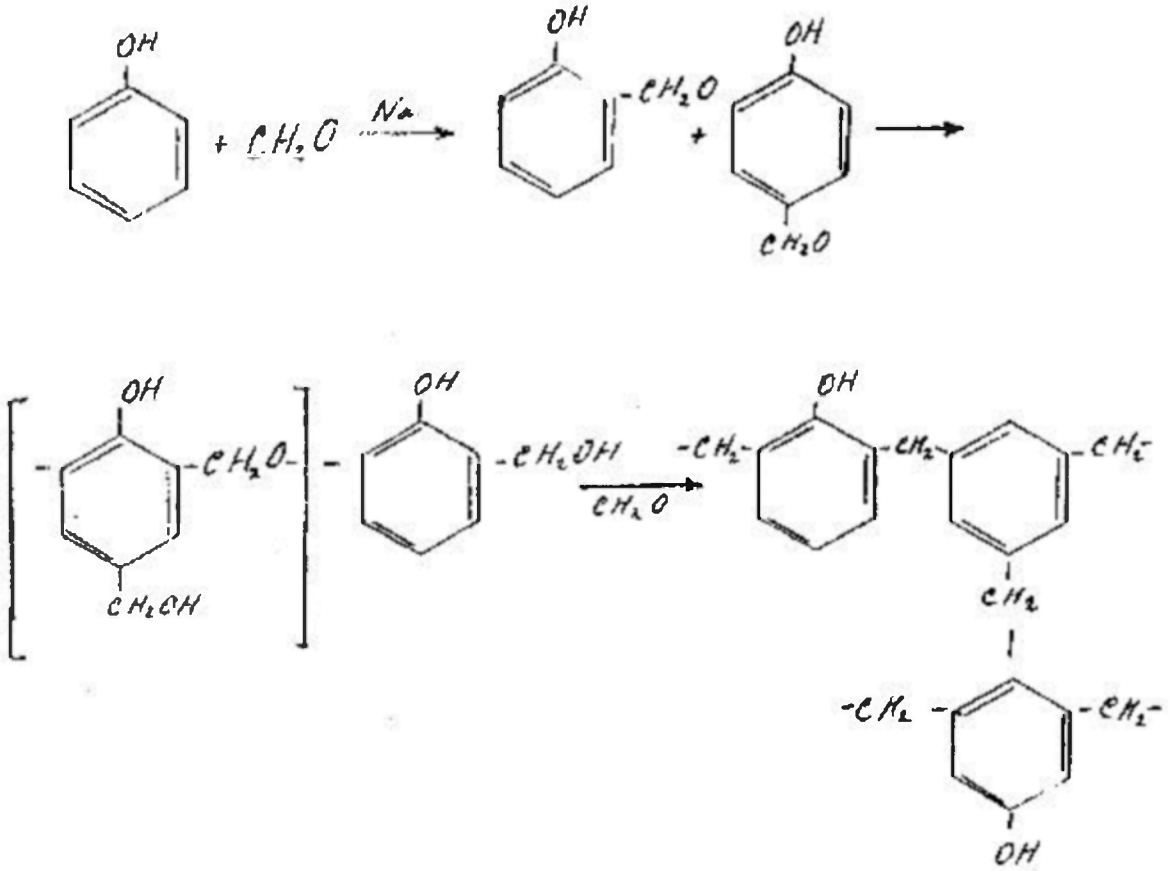
Метод получения фенолформальдегидных олигомеров основан на реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализатора.

При эквимолекулярном количестве формальдегида по отношению к фенолу в результате реакции поликонденсации образуются линейные термопластичные смолообразные олигомеры, называемые новолаками. В присутствии кислых катализаторов реакция протекает по ионному механизму с образованием сложной смеси изомеров и полимергомологов общей формулы:



где n = 4, а точками показаны возможные места присоединения метиловых групп.

При избытке формальдегида по отношению к фенолу в присутствии щелочных катализаторов реакция протекает через образование изомерных метилфенолов:



Получаемые продукты называются резолами.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

ЗАДАНИЕ 1

Получение полистирола

Исходные продукты, оборудование, принадлежности:

Стирол (свежеприготовленный)

Органический растворитель (спирт этиловый, ацетон)
Толстостенная ампула из прочного стекла на 50 мл
Пипетка градуированная
Колба круглодонная на 250 мл
Холодильник обратный
Колба коническая на 250 мл
Воронка
Цилиндр мерный на 100 мл
Бюксы на 50 мл
Стеклянные палочки
Эксикатор
Водяная баня
Весы аналитические
Термошкаф
Установка для запаивания ампул

Ход работы

В толстостенную ампулу из прочного стекла на 50 мл вводят с помощью градуированной пипетки 10 мл стирола.

Ампулу запаивают на установке для запаивания. Ампулу помещают в термошкаф с температурой 170±2°С и выдерживают в течение заданного времени (время полимеризации задается преподавателем). После завершения полимеризации ампулу охлаждают на воздухе, затем осторожно вскрывают для извлечения готового продукта. При правильном выдерживании всех условий синтеза получается твердый, прозрачный, бесцветный полистирол.

Анализ полученного продукта реакции

Определить плотность полученного полистирола методом гидростатического взвешивания. Для этого образец подвешивают на тонкую медную проволоку и взвешивают на специально приспособленных аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем образец полностью погружают в подставленный стакан с дистиллированной водой, имеющей температуру 20±5°С, и взвешивают в воде с той же точностью.

Плотность рассчитывается по формуле:

$$\rho = m0m0\text{-}m1 \ (г/см^3),$$

где m0 - масса образца в воздухе, г,
m1 - масса образца в воде, г.

За результат принимают среднее арифметическое значение из двух определений.

ЗАДАНИЕ 2

Получение поликапроамида из ε-капролактама

Исходные продукты, оборудование, принадлежности:

ε-капролактам
Адипиновая кислота
Вода дистиллированная
Ампулы, емкостью 5-15 мл
Колба круглодонная на 250 мл
Холодильник обратный
Колба коническая на 250 мл
Воронка
Цилиндр мерный на 100 мл
Бюксы на 50 мл
Стеклянные палочки
Ступка фарфоровая
Фильтры бумажные
Эксикатор
Весы аналитические
Установка для запаивания ампул
Песчаная баня
Термошкаф

Ход работы

ε-Капролактам растирают в фарфоровой ступке (измельчение капролактама следует проводить достаточно быстро, т.к. вещество гигроскопично). В предварительно взвешенную сухую ампулу берут навеску капролактама с точностью до 0,0002 г. С помощью микропипетки вводят в ампулу расчетное количество активатора. Ампулу быстро запаивают. Затем помещают ампулу в песчаную баню с температурой 260°С для полимеризации капролактама; время полимеризации 6 часов.

Количество капролактама, стабилизатора и активатора, требуемое для проведения процесса полимеризации, задается преподавателем.

После завершения процесса полимеризации ампулу с полимером охлаждают, осторожно вскрывают и визуально оценивают степень полимеризации по следующим признакам: при невысокой степени полимеризации полимер имеет вид твердого хрупкого продукта, при высокой степени полимеризации - продукт твердый и упругий.

Анализ полученного продукта реакции

Для определения выхода полимера навеску, извлеченную из ампулы, измельчают, взвешивают с точностью до 0,0002 г и помещают в колбу, снабженную обратным холодильником. В колбу добавляют 100 мл воды (дистиллированной) и кипятят в течение 2 часов. После удаления мономера и низкомолекулярных примесей отмытый осадок отфильтровывают, высушивают до постоянной массы, взвешивают. Выход полимера рассчитывают по формуле:

$$X = m1m0 \times 100 (\%),$$

где m0 - навеска полимера до кипячения, г,

m1 - навеска полимера после кипячения, сушки, г.

ЗАДАНИЕ 3

Получение фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа

Исходные продукты, оборудование, принадлежности:

Фенол
Формалин (40%-й водный раствор формальдегида)
Соляная кислота
Трехгорлая колба на 300 мл
Обратный холодильник
Термометр на 200°С
Фарфоровая чашка
Стакан на 250 мл
Колба на 300 мл с притертой пробкой
Водяная баня
Термошкаф
Масляная или воздушная баня

Ход работы

В трехгорлой колбе смешивают расчетное количество исходных компонентов: фенола, формалина, соляной кислоты. Колбу помещают в водяную баню (под тягой), присоединяют обратный холодильник и медленно нагревают смесь до температуры 60-70°С. Поскольку реакция экзотермична и дальнейшее нагревание не требуется, после закипания реакционной смеси баню удаляют и

продолжают экзотермическую реакцию без нагревания. Затем колбу снова помещают в горячую водяную баню и выдерживают смесь до разделения на два слоя: верхний слой - надсмольная вода, нижний слой является продуктом поликонденсации (новолак) и представляет собой вязкую массу светло-желтого цвета. После охлаждения продукта, содержащегося в колбе, сливают надсмольную воду, а полученный олигомер переливают в колбу с плотной пробкой и оставляют для дальнейшего анализа.

Анализ полученного продукта реакции

Определить выход продукта - олигомера новолачного типа из расчета на фенол.

Для этого полученный олигомер помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и проводят упаривание на масляной или воздушной бане (под тягой) при постепенном подъеме температуры до 200°С. При этом в первый период нагревания продукт конденсации может пениться вследствие присутствия воды. Затем чашку охлаждают (в эксикаторе) и взвешивают.

Расчет выхода продукта (новолака) проводят по формуле:

$$X = m1m0 \times 100 \ (\%),$$

где m0 - исходная масса фенола, г ,

m1 - масса полученного продукта, г.

ЗАДАНИЕ 4

Получение фенолформальдегидных олигомеров резольного *типа*

Исходные продукты, оборудование, принадлежности

Фенол
Формалин (40%-й водный раствор формальдегида)
Гидроксид натрия
Трехгорлая колба на 300 мл
Обратный холодильник
Термометры на 200°С, на 100°С
Бюксы
Колба на 300 мл с притертой пробкой

Пикнометр
Эксикатор
Вискозиметр
Водяная баня
Термометр стеклянный
Весы аналитические
Термошкаф
Секундомер

Ход работы

В трехгорлой колбе смешивают расчетное количество фенола, формалина и гидроксида натрия (катализатор). Колбу помещают в водяную баню (под тягой), присоединяют обратный холодильник и медленно нагревают смесь до температуры 85-90°С. При достижении указанной температуры начинается экзотермическая реакция, которая продолжается при данной температуре в течение 1 ,0-1 ,5 ч. Реакцию прекращают в тот момент, когда станет ясно видно разделение реакционной массы в колбе на два слоя. Затем водяную баню удаляют, а реакционную смесь в колбе охлаждают. Верхний спой в реакционной колбе — надсмольная вода; нижний слой - смолообразный продукт поликонденсации (резол). После охлаждения содержимого колбы, сливают надсмольную воду, а полученный олигомер переносят в колбу с притертой пробкой и оставляют для дальнейшего анализа.

Анализ полученного продукта реакции

Определение сухого остатка в резольной смоле

В предварительно взвешенный бюкс помещают около 2 г полученного олигомера (взвесить с точностью до 0,0002 г). Бюкс (с открытой крышкой) помещают в термошкаф (под тягой) и проводят сушку олигомера до постоянной массы. Охлаждение бюкса (*с* закрытой крышкой) проводят в эксикаторе перед каждым взвешиванием в течение 0,5 часа. При достижении постоянной массы проводят расчет сухого остатка по формуле:

$$X = m1m0 \times 100\ (\%),$$

где m0 - масса исходной навески, г,

m1- масса остатка после сушки, г.

Определение вязкости полученного олигомера

Определение вязкости олигомеров проводится следующим образом: предварительно промытый вискозометр устанавливают в стеклянный термостат, заполненный дистиллированной водой, таким образом, чтобы верхняя метка измерительного шарика находилась приблизительно на 20 мм ниже уровня воды в термостате, а ось трубки с капилляром находилась в строго вертикальном положении.

Исследуемый олигомер заливают в трубку вискозиметра с широким горлом, до установления уровня раствора между двумя метками заполнения в нижней части вискозиметра и производят термостатирование при 25±0,1°С в течение 15 мин. Затем на трубку с капилляром и соединенную с ней боковую трубку надевают резиновые шланги. Резиновый шланг боковой трубки пережимают зажимом, а через шланг трубки с капилляром с помощью груши засасывают раствор до половины верхнего шарика. Закрывают выходное отверстие капиллярной трубки на несколько секунд, и, открыв отверстие боковой трубки, добиваются, чтобы на нижнем конце капиллярной трубки не осталось жидкости. Открывают выходное отверстие капиллярной трубки и замеряют время прохождения уровня жидкости от одной измерительной метки до другой. Измерения проводят не менее 3 раз, примем отсчёты по секундомеру не должны расходиться более, чем на 0,4 с.

Динамическую вязкость олигомера (Па с) вычисляют по формуле:

$$\eta = \kappa \cdot \rho \cdot t,$$

где к - константа вискозиметра,

t - время истечения,

ρ - плотность олигомера.

Плотность олигомера определяют пикнометрическим методом. Для этого взвешивают на аналитических весах калиброванный пикнометр (с точностью до 0,0002 г), затем а него помещают исследуемый олигомер (строго до метки) и снова взвешивают (с той же точностью). Плотность олигомера вычисляют по формуле:

$$\rho = m1\text{-}m0V \ (г/см^3),$$

где m0 - масса пустого пикнометра;

m1- масса пикнометра с навеской олигомера;

V - объем пикнометра.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

При выполнении лабораторных работ используются различные химические вещества, работа с которыми требует предусмотрения определенных мер безопасности.

Стирол - горючий углеводород, поэтому при его хранении и при работе с ним должны соблюдаться все меры предосторожности, предусмотренные при работе с легковоспламеняющимися жидкостями; в частности, необходимо избегать открытого огня, трения, статического электричества.

Пары стирола относятся к умеренно токсичным при вдыхании. Опасными концентрациями паров стирола в воздухе является 10-12 мг/л при времени воздействия 8 часов; концентрация 46 мг/л является опасной при воздействии в течение 0,5-1,0 часа. Максимально допустимая концентрация паров стирола при действии на человека в течение 8 часов составляет 2 мг/л.

Следует избегать попадания стирола на кожу. При случайном попадании стирола через рот внутрь организма необходимо немедленно принять рвотное средство (оно не должно содержать спирта); срочно вызвать врача.

Формалин - бесцветная жидкость с неприятным раздражающим запахом; представляет собой 40%-й водный раствор формальдегида.

Вдыхание паров формальдегида вызывает слезы и раздражение дыхательных путей; предельно допустимая концентрация его паров в воздухе 0,0011 мг/л. Запах формальдегида чувствуется уже при концентрации 0,0001 мг/л.

Фенол - относится к токсичным веществам. При попадании на кожу фенол вызывает ожоги и язвы. Поэтому в случае попадания фенола на кожу следует немедленно смыть его сильной струей проточной воды; затем пораженный участок обработать этиловым спиртом (96% концентрации), который содержит 3% хлорида железа (II), а затем - снова водой. Если наблюдается более серьезное поражение фенолом или его парами, следует срочно вызвать врача.

ε-капролактам - порошок белого цвета, хорошо растворим в воде. Имеет горький вкус и неприятный запах. Попадание капролактама на кожу (даже в виде водного раствора) вызывает гиперемию и шелушение. При длительном воздействии капролактама на человека (при концентрации в воздухе 0,003-0,009 мг/л) появляются тошнота, потеря аппетита, утомление и головная боль.

Все работы с перечисленными веществами следует проводить в вытяжном шкафу.

Меры предосторожности при вскрытии стеклянных ампул с полимером

После завершения синтеза ампулу охлаждают. Чтобы вскрыть ампулу, необходимо нагреть запаянный конец в пламени горелки; затем сделать надрез

напильником на расширенной части ампулы. После этого необходимо завернуть ампулу в ткань и обломить надрезанный конец.

Затем из ампулы можно извлечь полученный полимер.

Обработка результатов эксперимента

Результаты эксперимента заносятся в таблицу несглаженных данных.
В качестве примера приведен вариант обработки результатов эксперимента по Заданию 2 «Получение поликапроамида из ε-капролактама».

Определение выхода полимера при синтезе ε-капролактама.

№ опыта	Масса пустой ампулы, г	Масса ампулы с навеской, г	Масса навески ε-капролактама, г	Количество катализатора, г	Масса ПКА, г до кипячения	Масса ПКА, г после кипячения и сушки	Выход полимера, %
1							
2							
И т.д.							

Условия опыта: T°= 260°C
время - 6 часов.
Формула для расчета выхода полимера:

$$X = m1m0 \times 100\ (\%),$$

где m0 - навеска полимера до кипячения, г,
m1 - навеска полимера после кипячения, сушки, г.

Содержание и оформление отчета о работе

Отчет о работе составляется в тетради. Отчет должен включать:
- дату выполнения;
- наименование работы;
- цель работы;
- перечень исходных продуктов, оборудования, принадлежностей;
- описание сущности метода, химизма процесса синтеза;
- описание условий синтеза; рисунок установки;
- характеристику внешнего вида полученного продукта синтеза;
- результаты анализа полученного олигомера, полимера;
- обсуждение результатов эксперимента;
- выводы.

При обсуждении результатов эксперимента по каждому конкретному заданию необходимо:

- установить соответствие внешнего вида полученного продукта с внешним видом полимера (олигомера), описанного в методических указаниях;
- выявить соответствие полученных результатов анализа продуктов синтеза (плотность, выход и т.п.) теоретическим представлениям о данном полимере (олигомере).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы синтеза полимеров могут быть отнесены: к полимеризационным; к поликонденсационным? Приведите примеры.
2. Перечислите основные способы инициирования реакции радикальной полимеризации (физические и химические).
3. Каким физико-химическим фактором определяется эффективность инициатора?
4. Какими физико-химическими факторами отличается процесс полимеризации при малых конверсиях и при глубоких конверсиях.
5. Зависят ли средняя молекулярная масса и степень полимеризации от температурно-временного фактора? Объясните зависимость.
6. Скорость реакции полимеризации некоторого полимера возрастает с повышением температуры. По какому механизму (ионному или радикальному) протекает эта реакция?
7. Назовите основные способы проведения процесса полимеризации.
8. Рассчитайте теоретическое содержание азота в поликапроамиде и кислорода - в поливиниловом спирте.
9. Основные закономерности ступенчатой полимеризации на примере капролактама.
10. Объясните зависимость равновесия в системе циклической полимеризации от температуры при полимеризации поликапроамида из ε-капролактама.
11. Поликонденсация; особенности реакции поликонденсации.
12. Механизм и кинетика процессов поликонденсации.
13. Способы проведения реакции поликонденсации полимеров.
14. Методы определения молекулярной массы полимеров.
15. Методы оценки степени конверсии полимеров.

Литература

Основная

1. Семчиков Ю.Д.. Введение в химию полимеров [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Семчиков Ю.Д. ,Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д.– Электрон. текстовые данные.- СПб.: Издательство «Лань», 2014-224 с.- Режим доступа: www. http://e.lanbook.com/search/

2. Кленин В.И. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс]: Учебник для студентов хим. фак/В.И. Кленин, И.В. Федусенко. - Электрон. текстовые данные - Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2013.- 440с. Режим доступа: www. http://e.lanbook.com/search/

3. Шишонок М.В. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Шишонок М.В.– Электрон. текстовые данные.- Минск: Высшая школа,2012 - 535 с.-Режим доступа: www. http://www.iprbookshop.ru|20205- ЭБС «Лань»

4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов/- Н.Новгород: Изд-во нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского; Изд. Центра «Академия» ,2008.-368 с.

5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – Изд. 4-е перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

6. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов/- Н.Новгород: Изд-во нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского; Изд. Центра «Академия» ,2003.-368 с.

Дополнительная

4. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 2, 3. М.: Советская энциклопедия, 1977.

5. Григорьев А.П. Лабораторный практикум по .технологии пластических масс / А.П. Григорьев, О.А. Федорова. - М.: Высшая школа, 1989.

6.Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. - М.: Химия, 1996.

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ

Составили: СВЕШНИКОВА Елена Станиславовна
КАРДАШ Марина Михайловна