

Приложение 1 к РПД
К.М.03.10 Химия высокомолекулярных соединений
44.03.05 Педагогическое образование
(с двумя профилями подготовки)
Направленность (профиль)
Биология. Химия
Форма обучения – очная
Год набора – 2021

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ
ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

1. Общие сведения

1.	Кафедра	Естественных наук
2.	Направление подготовки	44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)
3.	Направленности (профили)	Биология. Химия
4.	Дисциплина (модуль)	К.М.03.10 Химия высокомолекулярных соединений
5.	Форма обучения	очная
6.	Год набора	2021

I. Методические рекомендации по организации работы студентов во время проведения лекционных и практических занятий

1.1 Методические рекомендации по организации работы студентов во время проведения лекционных занятий

В ходе лекционных занятий студенту необходимо вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание изучаемой дисциплины, научные выводы и практические рекомендации, положительный опыт в ораторском искусстве.

Желательно оставить в рабочих конспектах поля, на которых делать пометки, подчеркивающие особую важность тех или иных теоретических положений. Рекомендуются активно задавать преподавателю уточняющие вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.

1.2 Методические рекомендации по подготовке к семинарским (практическим) занятиям

В ходе подготовки к семинарским (практическим) занятиям следует изучить основную и дополнительную литературу, учесть рекомендации преподавателя и требования рабочей программы.

Можно подготовить свой конспект ответов по рассматриваемой тематике, подготовить тезисы для выступлений по всем учебным вопросам, выносимым на занятие. Следует продумать примеры с целью обеспечения тесной связи изучаемой теории с реальной практикой. Можно дополнить список рекомендованной литературы современными источниками, не представленными в списке рекомендованной литературы.

1.3 Методические рекомендации по подготовке к лабораторным занятиям

В ходе подготовки к лабораторным занятиям следует изучить основную и дополнительную литературу, учесть рекомендации преподавателя и требования рабочей программы.

Необходимо вспомнить основные правила работы в химической лаборатории

Лабораторные работы выполняются в отдельных тетрадях, где записываются названия опытов, необходимые уравнения химических реакций и их признаки

1.4. Методические рекомендации по подготовке презентаций

Подготовку презентационного материала следует начинать с изучения нормативной и специальной литературы, статистических данных, систематизации собранного материала. Презентационный материал должен быть достаточным для раскрытия выбранной темы.

Подготовка презентационного материала включает в себя не только подготовку слайдов, но и отработку навыков ораторства и умения организовать и проводить диспут.

Создание презентационного материала дает возможность получить навыки и умения самостоятельного обобщения материала, выделения главного.

При подготовке мультимедийного презентационного материала важно строго соблюдать заданный регламент времени.

Необходимо помнить, что выступление состоит из трех частей: вступления, основной части и заключения. Прежде всего, следует назвать тему своей презентации, кратко перечислить рассматриваемые вопросы, избрав для этого живую интересную форму изложения.

Большая часть слайдов должна быть посвящена раскрытию темы. Задача выступающего состоит не только в том, что продемонстрировать собственные знания, навыки и умения по рассматриваемой проблематике, но и заинтересовать слушателей, способствовать формированию у других студентов стремления познакомиться с нормативными и специальными источниками по рассматриваемой проблематике.

Алгоритм создания презентации

1 этап – определение цели презентации

2 этап – подробное раскрытие информации,

3 этап - основные тезисы, выводы.

Следует использовать 10-15 слайдов. При этом:

- первый слайд – титульный. Предназначен для размещения названия презентации, имени докладчика и его контактной информации;

- на втором слайде необходимо разместить содержание презентации, а также краткое описание основных вопросов;

- все оставшиеся слайды имеют информативный характер.

Обычно подача информации осуществляется по плану: тезис – аргументация – вывод.

Рекомендации по созданию презентации:

1. Читательность (видимость из самых дальних уголков помещения и с различных устройств), текст должен быть набран 24-30-ым шрифтом.

2. Тщательно структурированная информация.

3. Наличие коротких и лаконичных заголовков, маркированных и нумерованных списков.

4. Каждому положению (идее) надо отвести отдельный абзац.

5. Главную идею надо выложить в первой строке абзаца.

6. Использовать табличные формы представления информации (диаграммы, схемы) для иллюстрации важнейших фактов, что даст возможность подать материал компактно и наглядно.

7. Графика должна органично дополнять текст.

8. Выступление с презентацией длится не более 10 минут.

1.5. Методические рекомендации к выполнению индивидуального задания

При выполнении индивидуального задания следует изучить основную и дополнительную литературу, учесть рекомендации преподавателя и требования рабочей программы.

Можно подготовить собственное портфолио по рассматриваемой тематике, либо образец портфолио учащегося. Одним из вариантов может стать набор контрольно-измерительных материалов по конкретной теме курса химии с критериями их оценивания.

1.6. Методические рекомендации по подготовке к сдаче зачета

Итоговой формой контроля знаний студентов по дисциплине является зачет. Зачет – это форма проверки знаний и навыков студентов. Цель зачета – проверить теоретические знания студентов, оценить степень полученных навыков и умений. Тем самым зачеты содействуют решению главной задачи высшего образования – подготовке квалифицированных специалистов.

Преподаватель на зачете проверяет не столько уровень запоминания учебного материала, сколько то, как студент понимает те или иные вопросы, как умеет мыслить, аргументировать, отстаивать определенную позицию, объяснять заученную дефиницию. Для того, чтобы быть уверенным на зачете, необходимо ответы на наиболее трудные, с точки зрения студента, вопросы подготовить заранее и тезисно записать. Запись включает дополнительные ресурсы памяти.

На зачете преподаватель может задать студенту дополнительные и уточняющие вопросы. Отвечая на конкретный вопрос, необходимо исходить из принципа плюрализма, согласно которому допускается многообразие концепций, суждений и мнений. Это означает, что студент вправе выбирать по дискуссионной проблеме любую точку зрения (не обязательно совпадающую с точкой зрения преподавателя), но с условием ее достаточной аргументации.

1.7. Методические рекомендации по подготовке к сдаче экзамена

Итоговой формой контроля знаний студентов по дисциплине является экзамен. Экзамен – это форма проверки знаний и навыков студентов. Цель – проверить теоретические знания студентов, оценить степень полученных навыков и умений. Тем самым зачеты содействуют решению главной задачи высшего образования – подготовке квалифицированных специалистов.

Преподаватель на экзамене проверяет не столько уровень запоминания учебного материала, сколько то, как студент понимает те или иные вопросы, как умеет мыслить, аргументировать, отстаивать определенную позицию, объяснять заученную дефиницию. Для того, чтобы быть уверенным на зачете, необходимо ответы на наиболее трудные, с точки зрения студента, вопросы подготовить заранее и тезисно записать. Запись включает дополнительные ресурсы памяти.

На экзамене преподаватель может задать студенту дополнительные и уточняющие вопросы. Отвечая на конкретный вопрос, необходимо исходить из принципа плюрализма, согласно которому допускается многообразие концепций, суждений и мнений. Это означает, что студент вправе выбирать по дискуссионной проблеме любую точку зрения (не обязательно совпадающую с точкой зрения преподавателя), но с условием ее достаточной аргументации.

II. Планы практических и лабораторных занятий

Практическое занятие № 1-2

Тема: Общие представления химии высокомолекулярных соединений

План:

1. Понятие макромолекулы и полимера.
2. Свойства полимеров. Биологически значимые свойства полимеров.

3. Основные методы синтеза полимеров.
4. Химическая классификация полимеров.
5. Механизмы протекания химических реакций с участием высокомолекулярных соединений.

Вопросы для обсуждения:

1. Критерии различия ВМС и низкомолекулярных веществ.
2. Рациональная номенклатура.
3. Номенклатура регулярных линейных однотяжных органических полимеров;
4. Номенклатура регулярных линейных однотяжных и квазиодно-тяжных неорганических и элементарорганических полимеров;
5. Номенклатура сополимеров.
6. Функции распределения полимеров по молекулярным массам.
7. Представители карбоцепных синтетических полимеров:
 - полиметилметакрилат;
 - полиизопрен;
 - тефлон.
8. Представители гетероцепных синтетических полимеров, области их практического применения.

Задания для самостоятельной работы:

1. Рассчитать, при каком соотношении спирта и воды растворится в этой смеси поливиниловый спирт при 25 °С.
2. В результате полного гидролиза целлюлозы и амилозы образуется D-глюкоза. Напишите структурные формулы обоих полимеров. Возможен ли взаимный структурный переход амилозы в целлюлозу? К какой группе пространственных изомеров их можно отнести: к конфигурационным или конформационным?
3. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиакролеина, если для его растворов в диметилформамиде при 25 °С получены следующие значения приведенного осмотического давления:

$C, \text{ г/100 см}^3$	0,1	0,2	0,3	0,4
$\pi_0/C, \text{ атм см}^3 \text{ г}^{-1}$	1,0	1,15	1,27	1,33

Литература

Основная литература

1. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник для студ. вузов / Семчиков Ю. Д. - 5-е изд., стер. - М.: Академия, 2010. – 368 с.

Дополнительная литература

- Шукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. - 5-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 444 с.
- Ипполитов, Е. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Ипполитов Е. Г., Артемов А. В. и др. ; под ред. Е. Г. Ипполитова. - М.: Академия, 2011. - 447 с.
- Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Текст] : учеб. пособие [для студ. всех направл. бакалавриата] / Васюкова А. Н., Задачаина О. П., Насонова Н. В., Перепёлкина Л. И. - СПб. [и др.] : Лань, 2014. - 144 с.
- Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ.вузов, обуч. по хим. спец. / Стромберг А. Г., Семченко Д. П. ; под ред. А. Г. Стромберга. - М.: Высш. шк., 2010. - 527 с.

Практическое занятие №3-5

Тема: Строение и свойства изолированных молекул.

План:

Критерии различия ВМС и низкомолекулярных веществ.
Классификация полимеров.

Органические, неорганические, элементоорганические полимеры.
Типы реакций синтеза полимеров.
Кинетика равновесной поликонденсации.
Кинетика радикальной полимеризации.
Реакционная способность мономеров.
Ионная полимеризация.
Катионная полимеризация.
Кинетика катионной полимеризации.
Ионно-координационная полимеризация.
Характер внутри- и межмолекулярных связей в полимерах.

Вопросы для обсуждения:

- Классификация по процессам образования полимеров (или по происхождению).
- Общая классификация полимеров.
- Особенности молекулярного строения полимеров.
- Механизмы гибкости полимерных молекул.
- Пространственные формы макромолекул регулярных и линейных одностебельных полимеров.
- Реакции образования макромолекул.
- Особенности конфигурационной изомерии синтетических полимеров.
- Стереорегулярные синтетические полимеры.
- Форма и размеры изолированной полимерной цепи.
- Кооперативный характер разрушения вторичных структур белков и полипептидов.
- Причины образования компактных структур макромолекулами нуклеиновых кислот.
- Особенности теплового движения в полимерах;
- Оценка размеров цепных молекул;
- Гибкость макромолекул жесткоцепных полимеров;
- Кинетическая гибкость и факторы, которые ее определяют.

Задания для самостоятельной работы:

1. Перечислите основные признаки высокоэластического состояния. Изменяются ли внутренняя энергия и энтропия полимеров при их деформировании в высокоэластическом состоянии? К чему приводит изменение внутренней энергии при деформировании полимера в высокоэластическом состоянии?
2. Напишите уравнение поликонденсации адипиновой кислоты (C_6) и тетраметиленамина. Определите степень завершенности реакции, если получен полимер с молекулярной массой 13600. Рассмотрите влияние концентрации и соотношения мономеров на M .
3. Напишите формулы стереорегулярных макромолекул следующих полимеров: поливиниловый спирт, полиэтилен, полибутадиев, полиизобутилен.
4. Расположите следующие мономеры в ряд по увеличению их активности в реакциях анионной полимеризации: нитроэтилен, этилен, стирол, акрилонитрил, изобутилен.

Литература

Основная литература

1. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник для студ. вузов / Семчиков Ю. Д. - 5-е изд., стер. - М.: Академия, 2010. – 368 с.

Дополнительная литература

2. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. - 5-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 444 с.

3. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Ипполитов Е. Г., Артемов А. В. и др. ; под ред. Е. Г. Ипполитова. - М.: Академия, 2011. - 447 с.
4. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Текст] : учеб. пособие [для студ. всех направл. бакалавриата] / Васюкова А. Н., Задачаина О. П., Насонова Н. В., Перепёлкина Л. И. - СПб. [и др.] : Лань, 2014. - 144 с.
5. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ. вузов, обуч. по хим. спец. / Стромберг А. Г., Семченко Д. П. ; под ред. А. Г. Стромберга. - М.: Высш. шк., 2010. - 527 с.

Практическое занятие №6-7 **Тема: Растворы полимеров**

План:

1. Термодинамика макромолекул в растворе.
2. Фазовые диаграммы систем полимер—растворитель.
3. Осмотические явления в растворах полимеров. Определение молекулярных масс.
4. Современные теории растворов полимеров.
5. Вязкость разбавленных растворов полимеров.
6. Определение молекулярных масс.

Вопросы для обсуждения:

- Особенности свойств растворов полимеров.
- Химическая природа полимера и его способность к растворению.
- Термодинамика растворов полимеров.
- Влияние различных факторов на термодинамику растворения полимеров.
- Теория растворов полимеров.
- Фазовое равновесие в растворах полимеров;
- Термодинамика растворов полимеров на основе закона соответственных состояний;
- Гидродинамика разбавленных растворов полимеров.
- Равновесное и неравновесное набухание.
- Полимерные гели. Степень набухания.
- Типы фазовых диаграмм системы полимер-растворитель.
- Светорассеяние в растворах полимеров. Определение молекулярных масс.
- Диффузия макромолекул в растворах. Определение молекулярных масс. Седиментация макромолекул. Определение молекулярных масс методом ультрацентрифугирования.
- Влияние молекулярной массы на вид фазовых диаграмм.
- Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров:
 1. определение молекулярной массы,
 2. размеров и формы макромолекул в растворе (уравнения Хаггинса, Марка–Куна–Хаувинка и Флори–Фокса).
- Методы диффузии и седиментации для исследования растворов полимеров.

Задания для самостоятельной работы:

1. расчёты энтальпии и энтропии образования идеальных растворов;
2. расчёты энтропии и энтальпии смешения.

Литература

Основная литература

1. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник для студ. вузов / Семчиков Ю. Д. - 5-е изд., стер. - М.: Академия, 2010. – 368 с.

Дополнительная литература

2. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. - 5-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 444 с.
3. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Ипполитов Е. Г., Артемов А. В. и др. ; под ред. Е. Г. Ипполитова. - М.: Академия, 2011. - 447 с.
4. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Текст] : учеб. пособие [для студ. всех направл. бакалавриата] / Васюкова А. Н., Задачаина О. П., Насонова Н. В., Перепёлкина Л. И. - СПб. [и др.] : Лань, 2014. - 144 с.
5. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ.вузов, обуч. по хим. спец. / Стромберг А. Г., Семченко Д. П. ; под ред. А. Г. Стромберга. - М.: Высш. шк., 2010. - 527 с.

Практическое занятие №8 (2 ч.)

Тема: Полиэлектролиты.

План:

1. Полиэлектролиты и их классификация.
2. Основные отличия полиэлектролитов от неионогенных полимеров.
3. Диссоциация полиэлектролитов.
4. Осмотическое давление растворов полиэлектролитов.
5. Полиамфолиты.
6. Нуклеиновые кислоты и белки как природные полиамфолиты.

Вопросы для обсуждения:

- 1) Характеристика полиэлектролиты.
- 2) Классификация полиэлектролитов.
- 3) Электростатическая составляющая свободной энергии Гиббса полиионов.
- 4) Экспериментальное определение электростатической составляющей свободной энергии Гиббса из кривых потенциометрического титрования.
- 5) Осмотическое давление растворов полиэлектролитов.
- 6) Амфотерные полиэлектролиты.
- 7) Изоэлектрическая, изоионная точки.
- 8) Полиэлектролитные комплексы.
- 9) Концентрированные растворы полимеров
- 10) Фазовые переходы в полимерах.
- 11) Нуклеиновые кислоты и белки как природные полиамфолиты.
- 12) Свойства кристаллических полимеров.

Задания для самостоятельной работы:

Возможен ли взаимный структурный переход гуттаперчи в натуральный каучук? К какой группе пространственных изомеров их можно отнести: к конфигурационным или конформационным? Напишите структурные формулы данных соединений.

При переработке полимера с $M=200\ 000$ в высокоэластическом состоянии его молекулярная масса уменьшилась до 150000 и 15000. Как при этом изменились температуры стеклования, текучести и интервал высокоэластичности?

Показать расчетом, растворяется ли полиметилметакрилат в анилине и циклогексаноле при 25 °С.

Литература

Основная литература

1. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник для студ. вузов / Семчиков Ю. Д. - 5-е изд., стер. - М.: Академия, 2010. – 368 с.

Дополнительная литература

2. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. - 5-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 444 с.
3. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ. вузов / Ипполитов Е. Г., Артемов А. В. и др. ; под ред. Е. Г. Ипполитова. - М.: Академия, 2011. - 447 с.
4. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Текст] : учеб. пособие [для студ. всех направл. бакалавриата] / Васюкова А. Н., Задачаина О. П., Насонова Н. В., Перепёлкина Л. И. - СПб. [и др.] : Лань, 2014. - 144 с.
5. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ.вузов, обуч. по хим. спец. / Стромберг А. Г., Семченко Д. П. ; под ред. А. Г. Стромберга. - М.: Высш. шк., 2010. - 527 с.

1.7.2 Тематика и планы лабораторных работ

Лабораторная работа №1

Тема: Свойства полимеров.

Опыт 1.Свойства полимеров.

В пробирку, в которой находится 2—3 см³ органического растворителя, поместите измельченный полимер (по указанию преподавателя). Затем встряхните пробирку и наблюдайте изменения.

Опыт 2. Отношение полимера к нагреванию.

Нагрейте несколько кусочков полимера на водяной бане. Являются ли полимеры термопластичными?

Опыт 3. Горение полимера.

Подожгите кусочек полимера, обратите внимание на слабое потрескивание при горении и на запах. Сравните горение разных полимеров.

Результаты опытов (1-3) занесите в таблицу 1. Напишите реакции получения используемых полимеров из соответствующих мономеров.

Опыт 4. Определение плотности полимера.

1. Получите у лаборанта два стандартных образца, изготовленных из одного материала.

2. Подвесьте брусок на тонкой медной проволоке и взвесьте их с точностью до 0,01 г.

3. стакан с дистиллированной водой взвесьте и поставьте под висящий брусок, который затем полностью погрузите в стакан.

4. Взвесьте брусок в воде (см. таблица «Плотность воды при различной температуре»)

5. Запишите результаты опыта в следующем порядке:

- номер образца;
- масса разновесов при определении веса бруска в воздухе t (в г);
- масса разновесов при определении веса бруска в воде t_1 (в г);
- масса воды в объеме бруска $t_в = t - t_1$ (в г);
- относительная плотность исследуемого материала d ;
- плотность воды при температуре опыта $\rho_в$ (в г/см³);
- плотность исследуемого материала ρ (в г/см³);
- среднее значение двух измерений $\rho_{ср}$ (в г/см³);
- плотность материала, взятая из таблицы (в г/см³).

Опыт 5. Определение содержания летучих веществ.

Летучие вещества и влагу удаляют из образца при его нагревании до 103-105 °С. В полимерах, подвергаемых переработке прессованием, литьем под давлением и другими методами, необходимо знать содержание летучих веществ, так как они вызывают появление волнистости, разводов, вздутий, пузырей и трещин на изделии. Содержание летучих веществ выражают в процентах.

Получите у лаборанта материал для определения содержания летучих примесей и бюкс с крышкой (диаметр бюкса ~ 40 мм). Взвесьте бюкс с крышкой с точностью до 0,01 г (m_1), насыпьте в него примерно 5 г исследуемого материала, закройте крышкой и снова взвесьте с той же точностью (m_2). По разности измерений определите массу навески (m_3). Поместите открытый бюкс с навеской в термошкаф (температура 103—105 °С) на 30 мин, после чего охладите его в эксикаторе, закройте крышкой и снова взвесьте (m_4). По разности измерений определите массу навески после термообработки (m_5). Результаты опыта запишите в таблицу «Экспериментальные данные для определения содержания летучих веществ». Вычислите содержание летучих веществ. Оформите отчет по работе.

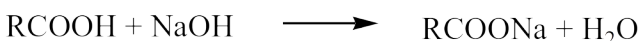
Лабораторная работа №2

Тема: Химические методы исследования полимеров.

Методы определения функциональных групп

Опыт 1. Определение карбоксильных групп и кислотного числа.

Содержание карбоксильных групп и кислотного числа определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью:



В зависимости от применяемого растворителя и растворимости исследуемого вещества применяют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять спирт, спирто-эфирную или спирто-бензольную (1:1) смесь, ацетон, диоксан и др.

Ход определения:

В колбу помещают 0,3 - 1 г исследуемого вещества, взвешенную с точностью 0,0002 г, добавляют 15-30 мл растворителя и после растворения титруют из микробюретки 0,1N раствором щелочи в присутствии фенолфталеина (в присутствии \checkmark -нафтолфталеина для окрашенных соединений) до появления розовой (синей) окраски раствора.

Содержание карбоксильных групп $X(\%)$ рассчитывают по формуле.

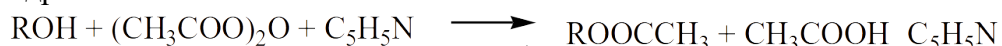
Кислотное число характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число (КЧ) рассчитывается по формуле.

В случае, когда исследуемые вещества (например, полиамиды) нерастворимы в большинстве растворителей, для определения карбоксильных групп используют метод обратного титрования, добавляя к навеске избыток раствора щелочи с последующим титрованием соляной кислотой.

Опыт 2. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа.

Метод применим для определения первичных и вторичных спиртов, и не применим для определения третичных спиртов. Метод основан на способности спиртов взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира.

Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту, делая невозможной обратную реакцию гидролиза.



Соль пиридина, устойчивая в безводной среде, разлагается водой. Выделившуюся при этом уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

Ход определения:

В колбу помещают навеску измельченного и высушенного исследуемого гидроксилсодержащего соединения, массой 0,2- 0,5 г, взвешенного с точностью до 0,0002 г. Добавляют пипеткой 20 мл ацетилирующей смеси. Подсоединив к колбе обратный холодильник, нагревают смесь на кипящей водяной бане в течение 1-2-ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 50 мл дистиллированной воды (для гидролиза уксусного ангидрида и соли пиридина). Смесь нагревают на водяной бане

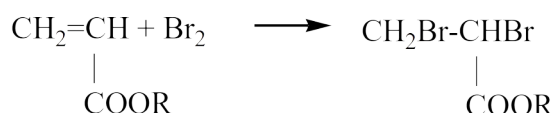
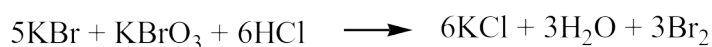
10 мин. Охлажденную смесь титруют 0,5 N щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

Анализируют две пробы, проводя одновременно в тех же условиях контрольный опыт. Содержание гидроксильных групп X (%) рассчитывается по формуле. Т.к. ацелирование гидроксильных групп при их определении можно проводить различными ангидридами, для единой характеристики вводят понятие гидроксильного числа. Гидроксильное число (ГЧ) выражается количеством мг КОН, необходимых для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества (мг КОН/г).

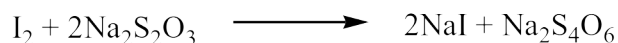
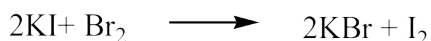
Определение ГЧ проводят, ацетилируя полиэфир по описанной методике. Навеска полиэфира обычно составляет 1-2 г, нагревание проводят при температуре 60°C в течение 2 ч. Рассчитывают гидроксильное число по формуле.

Опыт 3. Определение непредельных связей. Определение иодного числа.

Бромид-броматный метод. Метод основан на способности непредельных соединений (эфиров акриловой кислоты и т.п.) присоединять по двойной связи бром, выделяющийся по реакции:



При добавлении иодистого калия избыток брома вытесняет эквивалентное количество иода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Иодное число (мг I₂/г), характеризуется как количество иода, способное присоединиться по двойным связям исследуемого вещества, взятого в количестве 1 г.

Реактивы:

KBr-KBrO₃, 0,1N раствор, уксусная кислота, 50%-ная, HCl, конц. KI, 10%-ный, Na₂S₂O₃, 0,1N раствор

Ход определения:

Навеску мономера 0,3 г, взвешенная с точностью до 0,0002г, помещают в мерную колбу на 25 мл, доливают до метки 50%-ной уксусной кислотой. Затем в коническую колбу помещают 50 мл бромид-броматной смеси, 10 мл тщательно перемешанного раствора и 10 мл соляной кислоты. Закрывают колбу пробкой, перемешивают содержимое колбы и выдерживают на рассеянном свете 20 минут. Затем вводят 10 мл раствора иодистого калия и титруют выделившейся иод 0,1N раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт, вводя в колбу вместо исследуемого раствора 10 мл уксусной кислоты. Иодное число рассчитывается по формуле.

Лабораторная работа №3

Тема: Получение полимеров методом полимеризации.

Опыт 1. Полимеризация стирола. Проводите полимеризацию стирола при 80 °С в течение 3 ч присутствии 3 % (от массы мономера) перекиси бензоила, загрузив в каждую из четырех ампул по 3 см³ стирола и соответствующий растворитель:

а) в первую ампулу — 3 см³ бензола, во вторую — 3 см³ дихлорэтана, в третью - 3 см³ четырехлористого углерода, в четвертую — 3 см³ этилацетата;

б) в первую ампулу — 3 см³ бензола, во вторую - 3 см³ толуола, в третью — 3 см³ ксилола, в четвертую — 3 см³ этилацетата; в) в первую ампулу — 1 см³, во вторую — 2 см³, в третью — 3 см³, в четвертую — 4 см³ толуола (или дихлорэтана).

В каждой ампуле определите:

- выход полимера (в г или %);

- скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/(л·с)).

Полученные результаты занесите в таблицу. При проведении полимеризации с различным количеством растворителя постройте графики зависимости скорости полимеризации от количества растворителя. Сделайте выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Проведение опыта.

Приготовьте в колбе раствор инициатора в 13-14 см³ стирола, поместите из бюретки (или пипетки) по 3 см³ раствора в каждую ампулу, затем добавьте необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы поместите в термостат с заданной температурой и выдержите необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскройте. В случае необходимости добавьте растворитель и осаждайте полимер в гидролизный спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения. Полимер промойте осадителем, отфильтруйте и высушите в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при температуре 60-70 °С или в вакуум-шкафу при 30-40 °С до постоянной массы.

Опыт 2. Полимеризация эфиров метакриловой кислоты (метакрилатов).

Проведение опыта.

1. Проводите полимеризацию метакрилата при 80 °С в течение 3 ч присутствии 2 масс. % (от массы мономера) перекиси бензоила, загрузив в каждую из четырех ампул по 3 см³ мономера и соответствующий растворитель:

2. В каждой ампуле определите: выход полимера (в г или %); скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/(л·с)).

3. Полученные результаты занесите в таблицу. При проведении полимеризации с различным количеством растворителя постройте графики зависимости скорости полимеризации от количества растворителя.

4. Сделайте выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Опыт 3. Полимеризация винилацетата.

Проведение опыта.

1. Проводите полимеризацию винилацетата при 75 °С в течение 3 ч в присутствии 1 масс. % (от массы мономера) перекиси бензоила, загрузив в каждую ампулу по 3 см³ мономера и соответствующий растворитель

2. В каждой ампуле определите: выход полимера (в г или %); скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/(л·с));

3. Полученные результаты занесите в таблицу. При проведении полимеризации с различным количеством растворителя постройте графики зависимости скорости полимеризации количества растворителя.

4. Сделайте выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера. Приготовьте в колбе раствор инициатора в 13—14 см³ мономера возьмите из микробюретки (или пипетки) по 3 см³ (мл) раствора и поместите в каждую ампулу, затем добавьте необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы

поместите в термостат с заданной температурой и выдержите их требуемое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскройте. В случае необходимости добавьте растворитель и осаждайте полимер или в петролейный эфир, или в дистиллированную воду, проверяя полноту осаждения (из растворов в ароматических или хлорированных углеводородах осаждение полимера проводите в петролейный эфир, а из раствора в этиловом спирте — в горячую дистиллированную воду). Промойте полимер осадителем, отфильтруйте и высушите его в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при температуре 60-70 °С или в вакуум-шкафу при 30-40 °С до постоянной массы.

Лабораторная работа №4

Тема: Получение полимеров методом поликонденсации.

Опыт 1. Получение полиглицеринадипинфталата.

Процесс изготовления жестких полиэфируретановых пенопластов состоит из двух стадий: получение полиэфира и получение пенопласта. **Получение полиэфира.** Поместите в колбу 35 г глицерина, 36,5 г адипиновой кислоты и 74 г фталевого ангидрида. Нагрейте колбу на масляной бане до расплавления смеси, затем включите мешалку, присоедините к колбе обратный холодильник, доведите температуру реакционной смеси до 160 0С. Реакцию проводите, периодически (через час) отбирая пробы до тех пор, пока кислотное число полиэфира не достигнет значения 140—160 (методику определения кислотного числа см. в лабораторной работе). По окончании реакции горячий продукт вылейте в фарфоровый стакан. **Получение пенопласта.** Полученный полиэфир и рассчитанное количество толуилنديизоцианата взвесьте в фарфоровом стакане и перемешивайте шпателем до появления желто-белого окрашивания массы и выделения пузырьков углекислого газа. После этого массу перенесите в разъемную форму и выдержите в ней не менее суток для полного вспенивания и затвердевания. Для ускорения процесса затвердевания форму с массой можно нагревать при температуре 70—90 °С в течение двух часов. Количество толуилنديизоцианата А (в г), необходимое для получения пенопласта, рассчитайте по формуле $A = 1,554 K_{\text{ч}}/1000$, где $K_{\text{ч}}$ — кислотное число полиэфира; а — количество полиэфира, г; 1,554 — коэффициент пересчета. Для получения пенопласта берут удвоенное количество толуилنديизоцианата по сравнению с рассчитанным.

Опыт 2. Получение полиэтиленгликольадипинсебацината.

Процесс изготовления мягких полиэфируретановых пенопластов состоит из двух стадий: получение полиэфира и получение пенопласта. **Получение полиэфира.** Поместите в колбу 53 г диэтиленгликоля, 73 г адипиновой кислоты, 50,5 г себациновой кислоты и нагрейте колбу на масляной бане до расплавления смеси. Затем включите мешалку, присоедините к колбе холодильник, доведите температуру смеси до 180 0С. Проводите реакцию, периодически (через час) отбирая пробы до тех пор, пока кислотное число полиэфира не достигнет значения 140—160. Горячий продукт вылейте в фарфоровый стакан.

Получение пенопласта. Полученный полиэфир взвесьте в фарфоровом стакане и прилейте 2 см³ дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешайте шпателем и добавьте 20 г 2, 4-толуилنديизоцианата. Затем продолжайте размешивание до появления пузырьков газа, после чего массу перенесите в разъемную форму и выдержите в течение суток до полного вспенивания.

Опыт 3. Синтез фенолформальдегидных полимеров.

В зависимости от катализатора и других условий проведения опыта результатом реакции между фенолом и формальдегидом могут образовываться различные продукты. Если катализатор — кислота, а фенол взят с избытком, то получается новолачная смола.

Если катализатор — основание, а в избытке взят формальдегид, образуются резольные смолы (сшитые полимеры).

а) Получение новолачной смолы (работа проводится в вытяжном шкафу!) В пробирку, закрытую пробкой с вертикальной трубкой, выполняющей роль обратного холодильника, поместите 2,5 г кристаллического фенола, 5 см³ раствора формалина и 7—8 капель раствора соляной кислоты. Нагревайте реакционную смесь до тех пор, пока не начнется бурная реакция (при этом жидкость должна помутнеть). Дайте смеси расслоиться, после чего слейте верхний водный слой. Образовавшуюся смолу вылейте на лист бумаги или картона, проверьте растворимость смолы в спирте.

б) Получение резольной смолы (работа проводится в вытяжном шкафу!) В пробирку поместите 2 г фенола, 5 см³ раствора формалина и 1,0—1,5 см³ концентрированного раствора аммиака. Несколько минут осторожно нагревайте пробирку до начала бурной реакции и полного растворения фенола. Когда пробирка остынет и смесь расслоится, слейте верхний водный слой. Нижний слой — смола желто-коричневого цвета — еще способна к дальнейшей полимеризации. Осторожно подогрейте нижний слой. Через некоторое время вся смола превратится в твердую массу. Проверьте отношение смолы к растворителю. В качестве отвердителя можно взять хлорид аммония 0,1 % от масс.

Оформление результатов опыта.

1. Напишите структурную формулу новолачной смолы. Укажите основные свойства линейных полимеров и растворители, в которых растворяется новолачная смола.

2. Запишите структурную формулу резольной смолы. Чем объясняется затвердевание смолы при нагревании? Укажите основные свойства пространственных полимеров, отметьте отношение смолы к растворителям.

Лабораторная работа № 5

Тема: Определение молекулярной массы полимеров

Полимеры обычно состоят из молекул различной величины, поэтому значение молекулярной массы полимера, определенное с помощью того или иного метода, является средней величиной. Различают среднечисловую и средневесовую молекулярную массу.

Среднечисловой молекулярной массой \overline{M}_n называют отношение массы полимера к числу молекул

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

где n_i — число молекул с молекулярной массой M_i .

Среднечисловая молекулярная масса используются во всех стехиометрических и термодинамических расчетах. Для ее определения применяют криоскопический, эбулиоскопический и осмометрический методы, а также метод концевых групп.

Для расчета средневесовой молекулярной массы \overline{M}_w необходимо знать долю данной молекулярной массы w_i в общей молекулярной массе. Т.к. средняя молекулярная масса равна $\sum n_i M_i$, то

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}$$

Сумма произведений каждой молекулярной массы на ее долю в общей молекулярной массе дает значение средневесовой молекулярной массы:

$$M_1 w_1 + M_2 w_2 + M_3 w_3 + \dots = \overline{M}_w$$

Экспериментально значение средневесовой молекулярной массы можно найти, измеряя рассеяние света растворами полимера.

Наличие низкомолекулярной фракции в полимере сильнее сказывается на значении M_n , а высокомолекулярной – на значении M_w .

Наряду с M_n и M_w часто пользуются средневязкостной молекулярной массой M_v , метод определения которой экспериментально наиболее прост. Для вычисления M_v используют установленную эмпирически зависимость между характеристической вязкостью растворов полимеров и их молекулярной массой

$$[\eta] = KM_v^\alpha$$

где K и α – эмпирические величины, постоянные для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Определение молекулярного веса полиакриламида вискозиметрическим методом

Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярных масс полимеров в широкой области значений молекулярных масс.

Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения t_0 и t (в сек), равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной температуре. Концентрацию раствора (C) обычно выражают в граммах на 100мл растворителя. Для измерения вязкости используют растворы с $C \approx 1$ г/100мл.

Относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}$$

Удельной вязкостью ($\eta_{\text{уд}}$) называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Приведенной вязкостью ($\eta_{\text{пр}}$) называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \quad (4)$$

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение отношения $\eta_{\text{уд}}/C$ при концентрации раствора, стремящейся к нулю.

Характеристическую вязкость определяют путем графической экстраполяции значений $\eta_{\text{уд}}/C$ (или $\ln \eta_{\text{отн}}/C$), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации.

Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям.

Проведение опыта:

Из исходного 1%-ного раствора полиакриламида готовят серию растворов полимера, разбавленных в соответствии с таблицей.

Объем исследуемого раствора, мл	0	4	8	12	16
Объем растворителя (вода), мл	16	12	8	4	0

Измеряют вязкость полученных растворов в вискозиметре с диаметром $d=0,56 \cdot 10^{-3}$ м при 25°C , предварительно измерив время истечения растворителя – воды (t_0). Среднее время истечения раствора полимера (t) и растворителя (t_0) определяют из пяти измерений.

Лабораторная работа №6

Тема: Кинетика набухания полимеров.

Ход работы.

Берут по три образца каждого из трех полимеров, указанных преподавателем, помещают во взвешенные бюксы и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.001г. В 9 бюксов для набухания заливают по 15мл растворителя (по указанию преподавателя) и помещают в эти бюксы взвешенные полимеры. Номера бюксов для взвешивания и набухания должны совпадать. Помещают образцы полимеров в бюксы для набухания после взвешивания всех образцов.

Время погружения образцов в жидкость фиксируют, считая его началом испытаний, взвешивание образцов производят через 15 минут в начале и через 30 минут в конце. Перед взвешиванием образцы извлекают из бюкса для набухания, промокают фильтровальной бумагой и взвешивают с точностью до 0,001 г. После достижения постоянной массы образцы (в случае ограниченного набухания) при 4 последовательных взвешиваниях испытания прекращают.

Определяют степень набухания по формуле.

Задание.

- 1 Свести в таблицу результаты испытаний каждого полимера.
2. Построить график зависимости степени набухания от времени $Q_M=f(t)$.
3. Оценить способность полимера к набуханию по тах степени набухания.
4. Описать кинетику набухания полимера, используя уравнение.

Контрольные вопрос

1. Механизм набухания.
2. Ограниченное и неограниченное набухание.
3. Степень набухания и скорость набухания.
4. Зависимость степени и скорости набухания от строения полимера, его надмолекулярной структуры.
5. Положительная и отрицательная роль в процессах переработки и эксплуатации полимеров.