

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ**

**По дисциплине** Б1.В.03.06 Высокмолекулярные соединения

указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

**для направления подготовки (специальности)** 04.03.01 Химия

код и наименование направления подготовки (специальности)

**направленность программы (профиль)** Неорганическая химия и химия координационных соединений

наименование профиля /специализаций/образовательной программы

**Квалификация выпускника, уровень подготовки**

бакалавр

(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

**Кафедра - разработчик:** химии и строительного материаловедения

название кафедры - разработчика рабочей программы

**Разработчик(и)** Г.В. Митрофанова, доцент, к.т.н.

(ФИО, должность, ученая степень, (звание)

**Апатиты**

**2019**

## Пояснительная записка

**1. Методические указания составлены** на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

### **2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля).**

**Целью дисциплины (модуля)** «Высокомолекулярные соединения» является подготовка обучающегося в соответствии с квалификационной характеристикой бакалавра и рабочим учебным планом направления 04.03.01 Химия, что предполагает освоение обучающимися основы системных знаний в области синтеза, физико-химических и механических свойств, применения полимеров и полимерных материалов различного назначения.

**Задачи дисциплины (модуля):** прочное и осмысленное усвоение студентами теоретических основ химии высокомолекулярных соединений; практическое ознакомление с химическими и физико-химическими свойствами высокомолекулярных соединений и методами их синтеза; закрепление знаний об основных закономерностях синтеза высокомолекулярных соединений и их свойствах.

### **3. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Высокомолекулярные соединения»**

Процесс изучения дисциплины «Высокомолекулярные соединения» направлен на формирование следующих элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия:

ПК-1- н - Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Планируемые результаты обучения**

<b>№ п/п</b>	<b>Код компетенции</b>	<b>Компоненты компетенции, степень их реализации</b>	<b>Результаты обучения</b>
--------------	------------------------	--	----------------------------

1	<p>ПК-1- н - Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<p><b>Знать:</b> основные принципы и правила синтеза и анализа полимеров, общие представления о структурных физико-химических и физических свойствах высокомолекулярных соединений</p> <p><b>Уметь:</b> выбирать тактику синтеза полимерного соединения, использовать необходимые технические средства и приборную базу для анализа полимерных соединений-</p> <p><b>Владеть:</b> навыками и знаниями, необходимыми для решения исследовательских задач, связанных с синтезом и анализом высокомолекулярных соединений.</p> <p><b>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</b></p> <p><b>ПК-1-н-1.</b> «Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР», связанного с химией высокомолекулярных соединений</p> <p><b>ПК-1-н-2.</b> «Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР», связанных с химией высокомолекулярных соединений</p> <p><b>ПК-1-н-3.</b> «Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР», связанные с химией высокомолекулярных соединений</p> <p><b>ПК-1-н-4.</b> «Готовит объекты исследования», связанные с химией высокомолекулярных соединений</p>
---	---	--	---

**Таблица 2 - Перечень лабораторных работ**

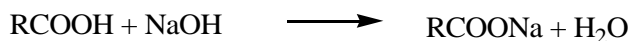
№ п\п	Наименование лабораторных работ	Кол-во часов	№ темы по табл. 4
1	2	3	4
ЛР1	Определение содержания функциональных групп в полимерах	3	2.1
ЛР2	Анализ латексов	3	2.2
ЛР3	Поликонденсация в блоке. Получение полиэфирной смолы.	3	5.1
ЛР4	Полимераналогичные превращения полимеров. Получение ацетата на основе поливинилового спирта и альдегида	3	6.1
ЛР-5	Определение средневязкостной молекулярной массы полиакриламида	3	2.1
ЛР-6	Деструкция полимеров. Деструкция полиакриламида	3	6.2
<b>Итого:</b>		<b>18</b>	

## Лабораторная работа №1

### Определение содержания функциональных групп в полимерах

#### **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 навеску исследуемого вещества, массой 0,3 - 1 г, 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  $\alpha$ -нафтолфталеина для окрашенных соединений) до появления розовой (синей) окраски раствора.

Содержание карбоксильных групп X(%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{NV \cdot 45 \cdot 100}{g \cdot 1000}$$

где V - объем щелочи, пошедший на титрование, мл,

N - нормальность раствора щелочи

45 - молекулярный вес COOH- группы

g - вес навески, г

Кислотное число характеризуется количеством KOH (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число (КЧ) рассчитывается по формуле:

$$КЧ = \frac{NV \cdot 56}{g}$$

где N - нормальность раствора щелочи,

V - количество щелочи, пошедшее на титрование, мл,

56 - молекулярный вес KOH,

g - масса навески, г

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.

#### **2. Определение числа омыления и эфирного числа.**

Число омыления (ЧО) определяется количеством KOH (в мг), необходимое для нейтрализации карбоксильных групп и омыления сложноэфирных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Эфирное число (ЭЧ) определяется количеством KOH (в мг), необходимое для омыления сложноэфирных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Эфирное число равно разности между числом омыления и кислотным числом.

При омылении гетероцепных полиэфиров происходит деструкция основной цепи.

При омылении полимеров, содержащих сложноэфирную группировку в боковой цепи, образуется соль полимерной кислоты и спирт или полимерный спирт и соль кислоты.

Для омыления применяют избыток щелочи. Непрореагировавшую щелочь затем оттитровывают кислотой.

**Ход определения:**

В колбу помещают 0,5 - 1 г анализируемого вещества, взвешенного с точностью до 0,0002 г, приливают 25 мл 0,5 N спиртового раствора щелочи и кипятят на водяной бане с обратным холодильником 3 часа. Если вещество не растворяется в спирте, его предварительно растворяют в подходящем растворителе, который не реагирует с щелочью. По окончании кипячения, не охлаждая, титруют избыток щелочи 0,5N раствором HCl в присутствии фенолфталеина ( $\alpha$ -нафтолфталеина) до исчезновения розовой (синей) окраски. Анализируют две пробы, параллельно проводя холостой опыт. Число омыления вычисляют по формуле:

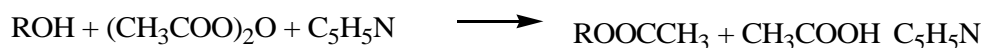
$$CO = \frac{N \cdot (V_1 - V_2) \cdot 56}{g}$$

где  $V_1$  - объем (в мл) раствора HCl, пошедший на титрование холостой пробы,  
 $V_2$  - объем (в мл) раствора HCl, пошедший на титрование рабочей пробы,  
56 - молекулярный вес KOH,  
g - навеска анализируемого вещества, г

**3. 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, взвешенную 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:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 17 \cdot 100}{g \cdot 1000}$$

где  $V_1$  - объем раствора щелочи, пошедший на титрование холостой пробы, мл,  
 $V_2$  - объем раствора щелочи, пошедший на титрование рабочей пробы, мл,  
N- нормальность используемого раствора щелочи,  
g - масса навески, г,  
17 – молекулярная масса OH-группы.

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 KOH, необходимых для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества (мг KOH/г).

Определение ГЧ проводят, ацетилируя полиэфир по описанной методике. Навеска полиэфира обычно составляет 1-2 г, нагревание проводят при температуре 60<sup>0</sup>C в течение 2 ч.

Рассчитывают гидроксильное число по формуле:

$$ГЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 56}{g},$$

где  $V_1$  - объем раствора щелочи, пошедший на титрование холостой пробы, мл,  
 $V_2$  - объем раствора щелочи, пошедший на титрование рабочей пробы, мл,  
 $N$  - нормальность используемого раствора щелочи,  
 $g$  - масса навески, г,  
 $56$  - молекулярный вес КОН.

#### 4. Определение аминного числа.

Аминное число (АЧ) характеризуется количеством HCl (в мг), необходимым для связывания аминогрупп, которые содержатся в 1 г вещества.

Иногда аминное число выражают количеством мг КОН, эквивалентным количеству HCl.

Для определения аминного числа моноамида его обрабатывают кислотой:

Избыток кислоты оттитровывается щелочью.



#### Ход определения:

В колбу помещают навеску исследуемого соединения, массой 0,2-0,5г, взвешенную с точностью до 0,0002г. Добавляют пипеткой 25 мл 0,5 N раствора соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровывают 0,5 N раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

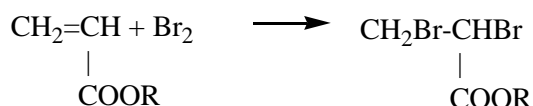
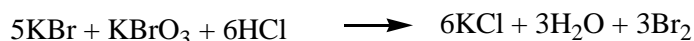
Аминное число (в мг HCl/ г) рассчитывают по формуле:

$$АЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 36,5}{g},$$

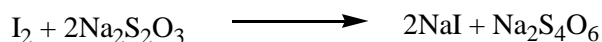
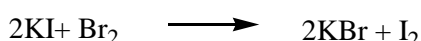
где  $V_1$  - объем раствора щелочи, пошедший на титрование холостой пробы, мл,  
 $V_2$  - объем раствора щелочи, пошедший на титрование рабочей пробы, мл,  
 $N$  - нормальность используемого раствора щелочи,  
 $g$  - масса навески, г,  
 $36,5$  – молекулярный вес HCl.

#### 5. 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 I<sub>2</sub>/г), характеризуется как количество иода, способное присоединиться по двойным связям исследуемого вещества, взятого в количестве 1 г.

**Необходимые реактивы:**

КВг-КВгО<sub>3</sub>, 0,1N раствор  
Уксусная кислота, 50%-ная  
HCl, конц.  
KI, 10%-ный  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1N раствор

**Ход определения:**

Навеску мономера 0,3 г, взвешенную 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:

$$ИЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 127}{g}$$

где V<sub>1</sub> - объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольной пробы, мл,

V<sub>2</sub> - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование аликвоты исследуемого раствора, мл,

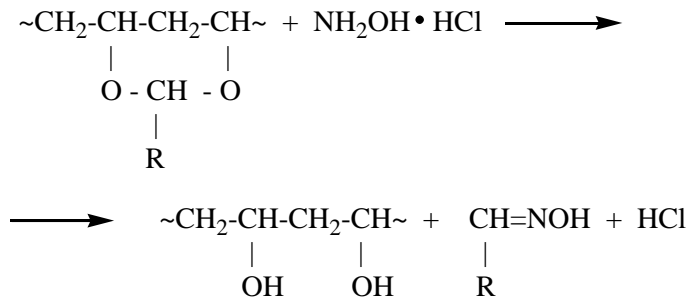
N - нормальность раствора тиосульфата натрия,

g - масса (г) исследуемого вещества в аликвоте раствора,

127 - эквивалентный вес иода.

**6. Определение ацетальных групп.**

Метод основан на взаимодействии солянокислого гидроксилamina с ацетальными группами по реакции:



Выделяющийся HCl оттитровывают щелочью. По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп.

**Необходимые реактивы:**

NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1n (спиртовый или водный раствор)  
Спирт этиловый  
NaOH, 0,5 n раствор  
Бромфеноловый синий, 0,2% спиртовый раствор  
(или метиловый оранжевый, 1% спиртовый раствор)

**Ход определения:**

1,5 – 2 г измельченного и высушенного полиацетала, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, приливают 50 мл спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания. Если исследуемый ацеталь не растворяется в спирте, в качестве растворителя используют водно-спиртовую смесь. Затем

добавляют 25 мл раствора солянокислого гидроксилamina и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1-1,5 ч. Для растворения осадка поливинилового спирта через верх холодильника в колбу приливают около 100 мл воды, перемешивают и снова нагревают в течении 10-15 мин. Раствор охлаждают и оттитровывают щелочью в присутствии 4-5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую. Параллельно анализируют 2 навески. В тех же условиях проводят контрольный опыт. Предварительно определяют кислотное число полиацетала (см. выше) вносят соответствующую поправку.

Содержание ацетальных групп X(%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{N(V_2 - V_1 - V_3) \cdot M \cdot 100}{g \cdot 1000},$$

где N – нормальность раствора щелочи,

M – молекулярная масса ацетальной группы

V<sub>1</sub> – объем раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл

V<sub>2</sub> – объем раствора щелочи, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл

V<sub>3</sub> – поправка на кислотность ацетала, мл  $V_3 = \frac{g \cdot KЧ}{N \cdot 56}$

g – навеска ацетала, г

## Лабораторная работа № 2 Анализ латексов

### 1. *Определение содержания каучука в латексах.*

#### Проведение опыта:

Навеску латекса 1-2г, взвешенную на аналитических весах помещают в пробирку. Туда же приливают 6-7 мл этилового или изопропилового спирта для коагуляции содержащегося в латексе полимера. При этом в виде сгустка или отдельных небольших комочков выделяется большая часть полимера. Для полного его выделения содержимое пробирки тщательно перемешивают. Концом коагуляции считают получение прозрачного раствора. Затем раствор сливают, комочек выделившегося полимера отжимают стеклянной палочкой и переносят на предварительно взвешенное часовое стекло. Для удаления оставшейся жидкости выделенный полимер сушат в сушильном шкафу при температуре 130<sup>0</sup>С в течение 10 мин., после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Вычисляют содержание полимера (в вес.%) по отношению к взятому количеству латекса.

### 2. *Определение содержания мыл жирных кислот в латексах.*

Определение мыл жирных кислот проводят методом обратного титрования избытка добавленной кислоты раствором щелочи.

#### Проведение опыта:

Навеску латекса 1-1,5 г помещают в стакан для титрования, добавляют 30-40 мл дистиллированной воды, добавляют известный избыток 0,1 N HCl (1, 2 или 3 мл) до явно кислой реакции – рН=4-5. Полученный раствор титруют потенциометрически 0,1-0,2 N раствором щелочи. Рассчитывают содержание мыл в моль/г в расчете на 1 г каучука.

### 3. *Определение поверхностного натяжения.*

Одной из необходимых характеристик латексов является поверхностное натяжение, с величиной которого связан ряд свойств латексов. По величине поверхностного натяжения можно судить о степени насыщения адсорбционных оболочек глобул каучука в латексе, и, следовательно, об устойчивости латекса и т.д.

Наиболее простым и удобным является метод Дю-Нуи. Метод основан на определении силы, необходимой для отрыва кольца от поверхности раздела латекс - воздух.

#### Проведение опыта:

Кольцо перед определением промывают спиртом, обжигают в пламени спиртовки. С помощью переключателя опускают кольцо в исследуемый раствор (~ 3-4 мм), помещенный в термостатированную ячейку. Выдерживают кольцо в растворе 10-15 минут, для установления



равновесия на границе раздела - латекс-воздух. После чего поднимают кольцо из раствора. В момент отрыва кольца самописец фиксирует сигнал, пропорциональный силе, необходимой для отрыва кольца от поверхности раствора. Измерение проводят 4-5 раз и из полученных результатов берут среднее арифметическое. Поверхностное натяжение вычисляют по формуле:

$$\sigma = K \cdot l_{\text{ср.}}$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение раствора, дин/см,

$K$  – константа прибора,

$l_{\text{ср.}}$  – среднее значение длины пика на самописце.

Константа прибора определяется перед началом работы путем измерения силы отрыва кольца от поверхности дистиллированной воды. Константу прибора определяют, используя среднее значение, полученное из 4-5 измерений, по формуле:

$$K = \sigma / l_{\text{ср.}}$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение воды при температуре определения (находят по справочнику),

$l_{\text{ср.}}$  - среднее значение длины сигнала самописца.

#### **4. Определение устойчивости к электролитам.**

Устойчивость латекса к электролитам характеризуется порогом коагуляции. Его определение заключается в установлении минимальной концентрации электролита, вызывающей коагуляцию латекса.

##### **Проведение опыта:**

В 14 пробирок наливают по 1 мл испытываемого латекса. Затем в каждую пробирку добавляют по каплям при перемешивании по 1 мл предварительно приготовленных растворов хлористого кальция различной концентрации и выдерживают 15 мин. Осмотром пробирок устанавливают минимальную концентрацию электролита, вызвавшего коагуляцию латекса.

#### **5. Определение температуры желатинирования.**

Под температурой желатинирования понимают такую температуру, при которой латекс теряет свою подвижность при охлаждении. Определение температуры желатинирования производят охлаждением пробы латекса до загустения и установлением температуры, при которой латекс становится подвижным.

##### **Проведение опыта:**

20 мл латекса наливают в пробирку, в которую затем помещают термометр. Пробирку с латексом помещают в стакан с ледяной водой и охлаждают до тех пор, пока латекс не загустеет, проверяя вытекает латекс при переворачивании пробирки или нет. Если латекс загустел, пробирку вынимают из стакана и, непрерывно помешивая термометром, наблюдают за состоянием латекса и температурой. За температуру желатинирования принимают ту температуру, при которой латекс начинает стекать с термометра тонким ровным слоем.

### **Лабораторная работа №3**

#### **Полимеризация в блоке. Получение полиэфирной смолы.**

##### **Необходимые реактивы:**

Дикарбоновая кислота – 0,03 моля

Гликоль – 0,032 моля

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,01% моль в расчете на смесь мономеров

Этиловый спирт, хлороформ,

Спиртовый раствор NaOH

##### **Проведение опыта:**

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную электромеханической мешалкой и ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником, помещают 0,032 моля гликоля, 0,03 моля

дикарбоновой кислоты и серную кислоту. Содержимое колбы нагревают при перемешивании на песчаной или воздушной бане. Реакцию проводят при температуре 120-160 °С.

Для изучения кинетики процесса через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирают пробы для определения кислотного числа. Первую пробу отбирают сразу же после образования гомогенного расплава. Для этого в реакционную смесь через боковое горло вводят стеклянную трубку для отбора проб, дают ей прогреться несколько секунд. Затем с помощью резиновой груши отбирают 0,2-0,3 мл смеси, быстро вынимают трубку с пробой из реактора и выдувают в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу. Колбу охлаждают на воздухе и взвешивают. Затем добавляют 10 мл спирта и 10 мл хлороформа, добиваются полного растворения полимера и проводят титрование в присутствии  $\alpha$ -нафтолфталеина спиртовым раствором щелочи. Рассчитывают кислотное число реакционной массы.

Через 10 минут после начала реакции отбирают вторую пробу, и далее через каждые 15-20 минут еще четыре пробы, которые оттитровывают аналогичным образом. Одновременно отмечают количество воды, выделившееся в ловушке Дина-Старка.

По результатам титрования определяют глубину превращения по функциональным группам по следующей формуле:

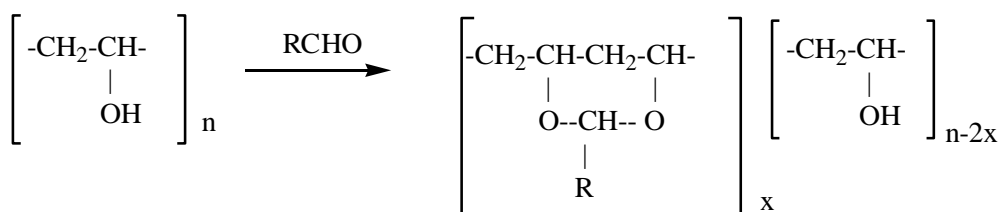
$$q = \frac{KЧ_0 - KЧ}{KЧ_0} \cdot 100\%$$

где  $KЧ_0$  – кислотное число смеси в начальный момент процесса поликонденсации;  $KЧ$  – кислотное число реакционной смеси в данный момент времени. Полученные результаты представляют в виде таблицы:

№ пробы	Время, мин.	Вес пробы, г	Кол-во раствора NaOH, мл	KЧ, мг/г	q, %

После охлаждения реакционной смеси определяют конечное кислотное число продукта реакции.

#### Лабораторная работа №4 Полимераналогичные превращения полимеров. Получение ацетала на основе поливинилового спирта и альдегида



**Необходимые реактивы:**

Поливиниловый спирт - 5 г

Вода дистиллированная –60-70 мл

Альдегид – 5-7 г

Na-соль карбоксиметилцеллюлозы – 0,2 вес.% от общей загрузки

HCl, (конц) - 3,5 вес.% от общей загрузки.

**Проведение опыта:**

В реакционную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, загружают воду, нагревают ее до 70-80°C и добавляют натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы. После растворения соли при перемешивании порциями (по мере растворения) вводят поливиниловый спирт. К охлажденному до 40°C раствору добавляют катализатор (соляную кислоту) и после перемешивания вводят заданное количество альдегида. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании при 60°C в течение 3-4 часов. После охлаждения ацеталь отфильтровывают, промывают в колбе при перемешивании теплой водой до отсутствия ионов хлора, подсушивают на воздухе, а затем при температуре 40-45°C до постоянной массы. Определяют выход продукта.

### Работа №5. 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  $C < 1\text{г}/100\text{мл}$ .

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

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$$

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

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

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

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Характеристической вязкостью  $[\eta]$  называют предельное значение отношения  $\eta_{уд}/C$  при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость определяют путем графической экстраполяции значений  $\eta_{уд}/C$  (или  $\ln \eta_{отн}/C$ ), 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 250С, предварительно измерив время истечения растворителя – воды ( $t_0$ ). Среднее время истечения раствора полимера ( $t$ ) и растворителя ( $t_0$ ) определяют из пяти измерений.

Для каждой концентрации рассчитывают  $\eta_{уд}/с$ , результаты заносят в таблицу.

Концентрация раствора, г/100мл	$\eta_{уд}/c$

где  $\eta_{уд}$  - удельная вязкость раствора,  $\eta_{уд} = (t-t_0)/t_0 = \eta_{отн} - 1$ ,  
 $C$  - концентрация раствора полимера, г/100мл.

На основании полученных данных строят концентрационную зависимость чисел вязкости. Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации определяют значение характеристической вязкости  $[\eta]$ :

$$\lim (\eta_{уд}/c)_{c \rightarrow 0} = [\eta].$$

Молекулярную массу полиакриамида вычисляют по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

или:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M,$$

где  $K$ ,  $\alpha$  - константы для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

## Работа №6

### Деструкция полиакриламида в растворе.

#### Реактивы:

1%-ный раствор полиакриамида в воде - 100 мл;  
Персульфат калия - 0,08 г.

#### Проведение опыта:

В реакционную колбу помещают 100 мл 1%-ного раствора полиакриламида и нагревают при перемешивании до 50<sup>0</sup>С. По достижении заданной температуры реакционной массы добавляют 0,08 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции. Реакцию проводят 2 часа при температуре 50<sup>0</sup>С, контролируя процесс деструкции вискозиметрическим методом. Для этого через 5 мин после начала деструкции отбирают 15 мл реакционной смеси и затем отбирают смесь каждые 30 мин в течении опыта. Измеряют время истечения каждого раствора в вискозиметре при 25<sup>0</sup>С (вычисляют среднее из пяти измерений). Результаты заносят в таблицу.

Время отбора пробы $t$ , мин	Концентрация полимера $C$ , г/100мл	$\eta = t_{p-ра} / t_{p-ля}$	$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$	$\eta_{уд}/C$

В таблице:  $t$  - время от начала деструкции;  $t_{p-ра}$  - время истечения исследуемого раствора;  $t_{p-ля}$  - время истечения растворителя. Среднее время истечения растворителя - дистиллированной воды определяют до начала опыта при 25<sup>0</sup>С.

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения чисел вязкости раствора полиакриламида при деструкции в координатах

$$\eta_{уд}/C - t.$$

Для оценки изменения молекулярной массы в процессе деструкции измеряют молекулярную массу после опыта (работа № 5).

### Образец оформления отчета по лабораторной работе

<b>Лабораторная работа № 3</b>		
<i>Получение полиэфирной смолы методом поликонденсации в блоке.</i>		
	Реактивы:	
	<i>Адипиновая кислота – 4,38 г</i>	
	<i>Диэтиленгликоль – 3,39 г</i>	
	<i>Серная кислота – 0,1мл</i>	
(Схема установки)		
Уравнение реакции:		
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O} + \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \longrightarrow$		
$\longrightarrow \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$		
Описание синтеза:		
<i>В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную электромеханической мешалкой и ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником поместили 3.39 г диэтиленгликоля, 4.38 г адипиновой кислоты и серную кислоту. Содержимое колбы нагревали при перемешивании на песчаной бане. Реакцию вели при температуре 120-160<sup>0</sup>С. После того, как реакционная смесь стала однородной, отобрали первую пробу для определения кислотного числа.</i>		
<i>Последующие 4 пробы отбирали из реакционной массы через каждые 20 минут. По результатам титрования были получены следующие результаты:</i>		
<i>№ пробы</i>	<i>Время с начала реакции, мин</i>	<i>Кислотное число, мг КОН/г</i>
<i>1</i>	<i>5</i>	<i>238</i>
<i>2</i>	<i>25</i>	<i>132</i>
<i>3</i>	<i>45</i>	<i>84</i>
<i>4</i>	<i>65</i>	<i>67</i>
<i>После охлаждения реакционной массы определили конечное значение кислотного числа продукта реакции: КЧ=55 мг КОН/г</i>		
<i>Выход продукта: 85%</i>		
<i>Характеристики продукта синтеза: КЧ=55 мгКОН/г, вещество маслообразное, коричневого цвета</i>		
Подпись исполнителя: <i>Сидорова</i>		

#### Рекомендуемая литература:

№ п\п	Название учебников, учебных пособий и других источников	Авторы (под ред.)	Издательство	Год издания
1	2	3	4	5
<b>Основная:</b>				
1.	Химия и физика полимеров : учебное пособие <a href="https://e.lanbook.com/book/51931">https://e.lanbook.com/book/51931</a>	В.Н. Кулезнев В.А. Шершнеф.	Санкт-Петербург : Лань	2014

2.	Высокомолекулярные соединения	Николаев А.И., Митрофанова Г.В.	Апатиты КНЦ РАН	2004
3.	Высокомолекулярные соединения	Семчиков Ю.Д.	М.: Изд. центр «Академия»,	2010
4.	Структурная кинетика формирования полимеров : учебное пособие <a href="https://e.lanbook.com/reader/book/56604/#1">https://e.lanbook.com/reader/book/56604/#1</a>	Иржак В. И.	Издательство «Лань»	2015
5.	Введение в химию полимеров <a href="https://e.lanbook.com/reader/book/4036/#1">https://e.lanbook.com/reader/book/4036/#1</a>	Семчиков Ю.Д., Жильцов С. Ф Зайев С.Д.	Издательство «Лань»	2014
6.	Химия древесины и синтетических полимеров <a href="https://e.lanbook.com/book/4022">https://e.lanbook.com/book/4022</a>	Азаров В.И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская.	СПб.; М.; Краснодар: «Лань»	2010
<b>Дополнительная:</b>				
1.	Высокомолекулярные соединения : учебное пособие	Шишонок М.В.	М.: - Высшая школа	2012
2.	Практикум по высокомолекулярным соединениям: учебное пособие <a href="http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&amp;id=441593&amp;sr=1">http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&amp;id=441593&amp;sr=1</a>	Кузнецов В.А.	Изд.: ВГУ	2014