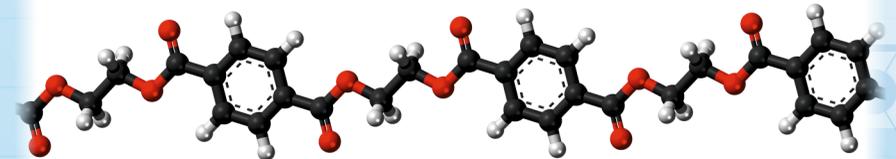


А.А. Тихий
В.Д. Дяченко



ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



*Лабораторный практикум и
задания для самостоятельной работы*

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЛГПУ»)**

А.А. Тихий, В.Д. Дяченко

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Лабораторный практикум и
задания для самостоятельной работы
студентов очной формы обучения
по направлению подготовки 04.03.01 Химия**

**Луганск
2024**

УДК 544(076)

ББК 24.7р3

Т46

Рекомендовано к печати учебно-методическим советом Луганского государственного педагогического университета в качестве учебного пособия для студентов очной формы обучения по направлению подготовки 04.03.01 Химия (протокол № 7 от "14" февраля 2024 г.)

Р е ц е н з е н т ы :

- Пивовар А. К.** – заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Луганский государственный аграрный университет имени К.Е. Ворошилова», кандидат биологических наук, доцент, почетный профессор;
- Сараева Т. А.** – доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО «ЛГПУ», кандидат химических наук, доцент;
- Полупаненко Е. Г.** – доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО «ЛГПУ», кандидат педагогических наук, доцент.

Тихий А.А., В.Д. Дяченко

Т46 **Изучение химических и физических свойств высокомолекулярных соединений** : лабораторный практикум и задания для самостоятельной работы / А. А.Тихий, В. Д. Дяченко; ФГБОУ ВО «ЛГПУ». – Луганск : ИП Орехов Д.А. ; Книта, 2024. – 84 с.

ISBN 978-5-6051691-4-7 (ИП Орехов Д.А.)

В издании содержатся задания и краткие теоретические сведения необходимые для организации лабораторного практикума и самостоятельной работы студентов по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений».

Лабораторный практикум и задания для самостоятельной работы предназначены для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия очной формы обучения и составлено на основании учебной программы дисциплины «Химия высокомолекулярных соединений» с учетом содержания государственных образовательных стандартов высшего образования по направлениям подготовки специалистов и бакалавров.

УДК 544(076)

ББК 24.7р3

ISBN 978-5-6051691-4-7 (ИП Орехов Д.А.)

© Тихий А. А., Дяченко В. Д., 2024

© ФГБОУ ВО «ЛГПУ», 2024

© Оформление ИП Орехов Д.А., 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Структура отчета по лабораторной работе	6
Название работы.....	6
Цель работы.....	6
Приборы и реактивы	6
Ход работы	6
Выводы	7
РАЗДЕЛ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	8
Программные вопросы	8
Теоретическая часть	9
Лабораторный практикум.....	11
Задание 1. Полимеризация и деполимеризация формальдегида.....	11
Задание 2. Деполимеризация полиметилметакрилата.	11
Задание 3. Очистка и полимеризация метилметакрилата.....	13
Задание 4. Получение фенолформальдегидных смол.....	17
Задание 5. Получение анилиноформальдегидной смолы.	20
Задание 6. Получение карбамидоформальдегидной (мочевиноформальдегидной) смолы – аминокласта.	21
Задание 7. Получение полиэфирной глифталевой смолы.	24
Задание 8. Формование пластмасс и пленок.....	26
Задания для самоконтроля.....	28
РАЗДЕЛ 2. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ.....	30
Программные вопросы	30
Теоретическая часть	30
Лабораторный практикум.....	32
Задание 1. Изучение свойств полиэтилена.	32
Задание 2. Изучение свойств поливинилхлорида.	34
Задание 3. Изучение свойств полистирола.	35
Задание 4. Изучение свойств полиметилметакрилата.	38
Задание 5. Сравнение свойств полимеризационных пластических масс.....	39
Задание 6. Физические методы изучения полимеров.	40
Задание 7. Определение азота, серы, хлора и фтора в полимерах.....	43
Задание 8. Открытие в полимерах функциональных групп.	45
Задание 9. Распознавание полимеров и пластмасс.	48
Задания для самоконтроля.....	53

РАЗДЕЛ 3. ВОЛОКНА И ТКАНИ.....	55
Программные вопросы	55
Теоретическая часть	55
Лабораторный практикум.....	56
Задание 1. Получение искусственного волокна (медноаммиачного шелка).	56
Задание 2. Изучение свойств хлопкового и искусственных волокон.	57
Задание 3. Отличие искусственного шелка от натурального.	60
Задание 4. Изучение свойств синтетического волокна капрона.....	61
Задание 5. Изучение свойств синтетического волокна терилена (лавсана).	64
Задание 6. Сравнение свойств шерсти и синтетических волокон.	66
Задание 7. Распознавание волокон.	68
Задания для самоконтроля.....	71
РАЗДЕЛ 4. КАУЧУКИ.....	72
Программные вопросы	72
Теоретическая часть	72
Лабораторный практикум.....	73
Задание 1. Получение тиокольного каучука.	73
Задание 2. Извлечение каучука из млечного сока растений.....	75
Задание 3. Изучение свойств каучуков и резины.	76
Задания для самоконтроля.....	81
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	82

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное издание содержит материалы для организации лабораторного практикума и самостоятельной работы студентов направления подготовки Химия по курсу «Химия высокомолекулярных соединений».

Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений – важная часть учебной программы, необходимая для углубления и закрепления знаний студентов по специальности.

Приведенный в практикуме материал позволяет осуществить получение различных высокомолекулярных соединений, определить их основные характеристики и состав.

Конкретные задания по синтезу высокомолекулярных соединений составлены таким образом, что помогают изучить закономерности процессов получения полимеров, их основные свойства, а также производить необходимые расчеты. Используемые в практикуме методики, как правило, просты в исполнении и вполне доступны для осуществления в лабораторных условиях.

Предлагаемый практикум дает возможность студентам не только ознакомиться с различными методами синтеза большого количества высокомолекулярных соединений, но и выработать практические навыки в самостоятельной работе, научиться осмысливать полученные экспериментальные данные и делать из них необходимые выводы.

Для всесторонней подготовки студентов к самостоятельной работе очень важно проведение систематических исследований, направленных на детальное изучение закономерностей процессов и нахождение их оптимальных условий.

При подготовке к каждому тематическому лабораторному занятию необходимо:

1. Изучить программные вопросы, используя рекомендуемую литературу и материал к теоретической подготовке.

2. Выполнить задания и дать письменные ответы на вопросы по изучаемой теме.

3. Записать в лабораторный журнал краткое содержание выполняемых на занятии практических работ. Результаты работ представить по указанной ниже форме. Составить необходимые уравнения реакций, произвести расчеты, сделать выводы.

Для успешного выполнения лабораторной работы студент обязан заранее оформить заготовку. В заготовке отчета необходимо указать название, цель работы, список приборов и реактивов. При необходимости привести рисунок лабораторной установки, подготовить таблицы

для записи результатов.

По ходу работы студент вносит в заготовку отчета экспериментальные данные и результаты их обработки; проводит сравнение полученных данных с литературными, делает соответствующие выводы и защищает отчет перед преподавателем.

Структура отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе должен состоять из следующих разделов: название работы, цель и задачи работы, приборы и реактивы, ход работы, выводы.

Название работы

Отчет по лабораторной работе должен начинаться с новой страницы. В начале отчета пишется порядковый номер лабораторной работы в семестре, название выполняемой лабораторной работы. Рядом с названием следует указать дату выполнения работы.

Цель работы

Цель формулируется из темы. В цели должно быть четко сформулировано то, что хотят получить от лабораторной работы и целей может быть несколько.

Приборы и реактивы

Здесь указываются названия и формулы веществ, с которыми студент будет работать. Подготовка раздела осуществляется перед выполнением лабораторной работы и позволяет студенту заблаговременно найти химические формулы соединений, для которых в описании опыта указаны тривиальные или систематические названия.

При необходимости в данном разделе также приводится описание и схемы установок и оборудования, используемых в работе. На схеме должны быть отражены и подписаны основные конструктивные элементы установки. В случае, если аналогичный прибор ранее использовался студентом при выполнении предыдущих работ, достаточно указать, в отчете к какой лабораторной работе можно найти соответствующую схему.

Ход работы

В разделе приводится краткое описание выполняемых действий от третьего лица. Указываются объемы растворов или массы навесок веществ, используемых в опытах, условия проведения эксперимента,

перечисляется химическая посуда. Описание опыта не должно копировать текст практикума или методических рекомендаций. Описание должно быть составлено таким образом, чтобы читающий мог понять и воспроизвести последовательность действий, выполненных экспериментатором.

Уравнения химических реакций записываются в молекулярной, полной и краткой ионной формах.

Особое внимание при оформлении отчета следует обратить на наблюдения, сделанные в рамках выполнения опыта: выделение газа (цвет, запах), образование осадка (цвет, морфология), изменение цвета раствора или индикаторной бумаги. Точное и подробное описание наблюдений – залог правильности написания химических реакций и обсуждения наблюдаемых процессов.

При необходимости в разделе «Ход работы» заполняются таблицы экспериментальных данных, на основе которых строятся графики зависимостей. Обратите внимание, каждая таблица, как и каждый график должны иметь название, отражающее приведенные данные. В «шапке» таблицы, а также рядом с осями на графике указывается наименование и единицы измерения физических величин.

Проводимые в рамках выполнения работы расчеты также находятся в данном разделе. Обратите внимание, что при проведении расчетов используемые уравнения сначала записываются в общем виде, с использованием буквенных обозначений, только потом в уравнение подставляют численные экспериментальные или справочные данные. Для всех определенных в работе величин указываются единицы измерения.

Выводы

Важнейшей частью отчета по лабораторной работе является раздел «Выводы». Раздел содержит основные наблюдения и заключения, сделанные при выполнении работы. В разделе необходимо отразить полученные результаты, их соответствие теоретическим представлениям. Результаты измерений следует записывать в виде ($X_{\text{среднее}} \pm \Delta X$), указать единицы измерения и относительную погрешность. В выводах по работе приветствуется описание возможных причин погрешностей, а также способов их избежать.

В отчете по лабораторной работе допускается писать выводы для каждого проведенного эксперимента и обобщающий вывод в конце отчета, где нужно систематизировать и обобщить полученные результаты.

РАЗДЕЛ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Программные вопросы

Полимерные материалы, их классификация, состав и общие свойства. Высокомолекулярные соединения (ВМС) как основа полимерных материалов. Строение и классификация ВМС. Элементарное звено, макромолекула, фазовое и физическое состояния ВМС.

Общие вопросы синтеза полимеров. Термодинамика синтеза. Сопоставление ионной и радикальной полимеризации. Сущность процессов псевдоживой полимеризации.

Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Элементарные реакции и кинетика полимеризации. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации. Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию. Диффузионная модель обрыва цепи. Гель-эффект. Каталитическая передача цепи. Псевдоживая радикальная полимеризация. Эмульсионная полимеризация.

Катионная полимеризация. Элементарные реакции. Кинетика. Псевдокатионная и псевдоживая катионная полимеризация. Влияние растворителя и температуры.

Анионная полимеризация. Основные реакции инициирования. Кинетика анионной полимеризации с обрывом цепи. Живая полимеризация. Блок-сополимеры. Полимеризация с переносом группы. Влияние температуры, растворителя и противоиона.

Ионно-координационная полимеризация. Катализаторы Циглера-Натта. Исторический аспект. Полимеризация на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта. Анионно-координационная полимеризация диенов.

Синтез гетероцепных полимеров ионной полимеризацией. Карбонилсодержащие соединения. Полимеризация эфиров и эпоксидов с раскрытием цикла. Полимеризация лактамов и лактонов. Другие гетероциклы.

Ступенчатая полимеризация. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Кинетика поликонденсации. Молекулярно-массовое распределение полимера при поликонденсации. Разветвленные и сшитые полимеры. Фенопласты, аминопласты. Полиамиды, полиэферы, поликарбонаты. Полиуретаны, полисилоксаны. Жесткоцепные ароматические полимеры. Сверхразветвленные полимеры.

Цепная сополимеризация. Количественная теория сополимеризации. Кривые состава сополимера и относительные активности мономеров. Состав и микроструктура сополимера. Статистический

подход. Многокомпонентная сополимеризация. Сополимеризация до глубоких конверсий. Радикальная сополимеризация. Скорость сополимеризации. Природа эффекта предконцевого звена. Влияние температуры и давления на радикальную сополимеризацию. Чередующаяся сополимеризация. Влияние реакционной среды. Связь строения мономера и радикала с реакционной способностью. Ионная сополимеризация. Катионная сополимеризация. Анионная сополимеризация. Сополимеризация на катализаторах Циглера-Натта.

Пластические массы, их классификация, состав, основные свойства и области применения. Полимеризационные ВМС и пластмассы на их основе. Полиэтилен. Принципиальная схема производства полиэтилена высокого и низкого давления. Полипропилен. Полистирол. Поликонденсационные ВМС и пластмассы на их основе. Производство фенолформальдегидных полимеров. Новолаки и резолю, условия их получения и отверждения до резитов. Получение пресс- порошков, волокнистых и слоистых пластиков.

Теоретическая часть

Изучение темы следует начинать с усвоения ее основных понятий – мономер, полимер, структурное звено, степень полимеризации.

Для образования макромолекул соединения должны иметь по меньшей мере две функциональные группы. При взаимодействии бифункциональных молекул образуются линейные макромолекулы, в то время как при взаимодействии олигофункциональных молекул – сшитые полимеры. Монофункциональные соединения даже в реакциях с олигофункциональными соединениями образуют низкомолекулярные продукты реакции. При поликонденсации или полиприсоединении образовавшиеся макромолекулы могут иметь функциональные группы, которые вновь участвуют в реакции. Однако не все реакции бифункциональных мономеров приводят к получению высокомолекулярных соединений.

Полиреакции, с помощью которых получают высокомолекулярные соединения, делятся на три группы: реакции полимеризации, полиприсоединения и поликонденсации. Все эти реакции очень чувствительны к различным примесям и загрязнениям реагентов, поэтому следует обращать особое внимание на чистоту исходных продуктов и на тщательное проведение самой реакции.

Полимеризацией называется такая химическая реакция, при которой мономеры, содержащие реакционноспособные двойные связи или мономеры циклического строения, путем последовательного присоединения образуют макромолекулы либо спонтанно, либо под воз-

действием инициаторов или катализаторов. Однако особенностью полимеризации являются не сами стадии процесса присоединения, а, скорее, его кинетика: полимеризация представляет собой цепную реакцию. Различают цепную радикальную и цепную ионную полимеризацию; ионная полимеризация может протекать по анионному и катионному механизмам. Процесс образования сравнительно низкомолекулярных продуктов называется олигомеризацией.

Способность мономеров участвовать в радикальной или ионной полимеризации зависит от различных факторов, в частности от поляризации двойной или других связей (например, в случае циклических мономеров), числа заместителей, природы инициатора и температуры. Если способность мономера к радикальной полимеризации можно установить сравнительно легко, то в случае ионной полимеризации, когда нужно получить полимеры с высокой молекулярной массой или особого строения, это сделать значительно труднее.

Поликонденсацией называется такая химическая реакция, при которой образование макромолекул происходит путем соединения би- или многофункциональных молекул, что сопровождается выделением низкомолекулярных соединений (например, воды, спирта). Поликонденсация – типичная ступенчатая реакция, и этим она также отличается от реакции полимеризации.

Полиприсоединением называется такая химическая реакция, при которой би- или олигофункциональные реагенты реагируют между собой без выделения низкомолекулярных соединений; обычно реакция протекает за счет миграции водородного атома. Как и в случае поликонденсации, при полиприсоединении макромолекулы (полиаддукты) образуются ступенчато. Этим полиприсоединение также отличается от полимеризации. Число известных пока реакций полиприсоединения меньше, чем число полимеризационных или поликонденсационных реакций.

Полимераналогичные реакции – это такие химические реакции, при которых высокомолекулярные соединения получают по реакции обмена реакционноспособных полимеров с низкомолекулярными соединениями. Такие реакции служат не только для модифицирования свойств уже известных полимеров, но иногда представляют единственный способ получения полимеров.

Лабораторный практикум

Задание 1. Полимеризация и деполимеризация формальдегида.

Цель работы:

Провести процессы полимеризации и деполимеризации формальдегида.

Исходные материалы и реактивы:

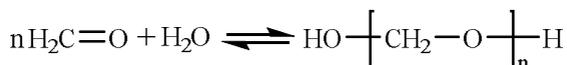
Формалин.

Приборы и оборудование:

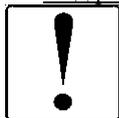
Фарфоровая чашка, водяная баня, горелка.

Краткие теоретические сведения.

Полимеризацию формальдегида можно наблюдать при выпаривании его раствора. Реакция полимеризации формальдегида в водной среде протекает по схеме:



Ход работы



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

Выпаривают осторожно на водяной бане в фарфоровой чашке 4-5 мл формалина. Образуется твердый остаток. Остаток нагревают на голлом огне. Происходит деполимеризация и улечувивание продукта. Убедившись в этом, прекращают нагревание.

Задание 2. Деполимеризация полиметилметакрилата.

Цель работы:

Получить метилметакрилат путём деполимеризации полиметилметакрилата.

Исходные материалы и реактивы:

Мелкие куски полиметилметакрилата, прокалённый речной песок, бромная вода.

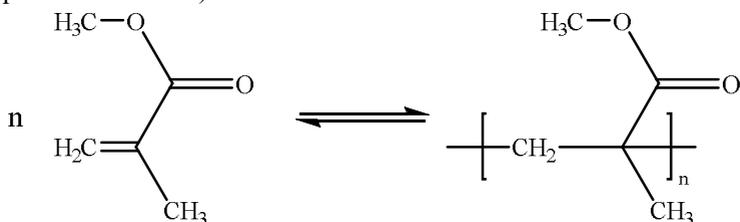
Приборы и оборудование:

Круглодонная колба, коническая колба, алюминиевая фольга, короткий дефлегматор, 3 штатива, электрическая печка, воздушный холодильник, алонжи, термометр с пределом измерения до 350 °С, рефрактометр.

Краткие теоретические сведения.

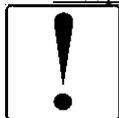
Полиметилметакрилат – линейный термопластичный полимер, получаемый полимеризацией метилметакрилата (метилового эфира ме-

такриловой кислоты):



При радикальной полимеризации метилметакрилата в массе получается бесцветный прозрачный полимер, обладающий высокой проницаемостью для лучей видимого и ультрафиолетового света, высокой атмосферостойкостью, хорошими физико-механическими и электроизоляционными свойствами. Этот полимер называют органическим стеклом. Полимеризацию метилметакрилата можно осуществлять также в суспензии, эмульсии и растворителе.

Ход работы.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

В круглодонную колбу 1 загружают 50 г измельченного полиметилметакрилата (ПММА) и полностью засыпают предварительно прокалённым песком. Колбу устанавливают на песчаную баню 1 над электроплиткой 2. К колбе присоединяют короткий дефлегматор 3, прямой воздушный холодильник 4, аллонж 5 и приемную коническую колбу 6 для сбора продукта термодеструкции (деполимера). Устанавливают термометр 7 и постепенно нагревают содержимое колбы на воздушной бане. При температуре 280-350 °С протекает термическая деструкция (деполимеризация) полиметилметакрилата и образуется жидкий мономер-сырец, окрашенный продуктами терморазложения. Мономер-сырец конденсируется на стенках холодильника и стекает в приемник.

Обычно отгонка деполимера начинается при более низких температурах, что объясняется присутствием остаточных количеств мономера в полимере. В процессе деполимеризации температура в парах колеблется в пределах 160–240 °С в зависимости от интенсивности нагревания и чистоты исходного полиметилметакрилата. Чистота исходного полимера влияет также на окраску мономера-сырца.

Нагревание прекращают, когда закончится интенсивная отгонка мономера-сырца, а на дне колбы останется небольшое количество неразложившегося полимера. Приемную колбу с деполимером взвешивают.

вают и рассчитывают выход мономера-сырца. У мономера сырца определяют коэффициент рефракции.

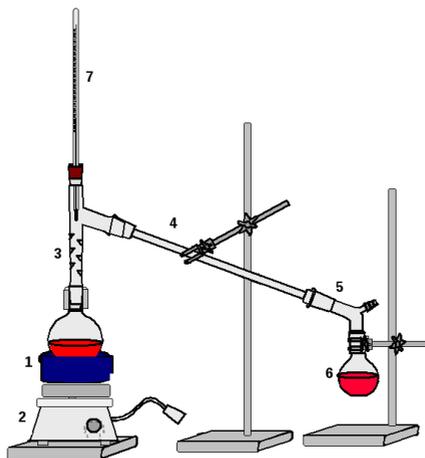


Рис. 1. Установка для термической деполимеризации полиметилметакрилата.

Для обнаружения двойной связи в молекулах метилметакрилата к нему добавляют при встряхивании бромную воду. Бромная вода обесцвечивается.

Задание 3. Очистка и полимеризация метилметакрилата.

Цель работы:

Изучить свойства метилметакрилата, полученного в результате деполимеризации. Провести его очистку и полимеризацию.

Исходные материалы и реактивы:

Метилметакрилат, гидрохинон, сода, дистиллированная вода, фенолфталеин, КОН, нейтрализованный этиловый спирт, гидроперит.

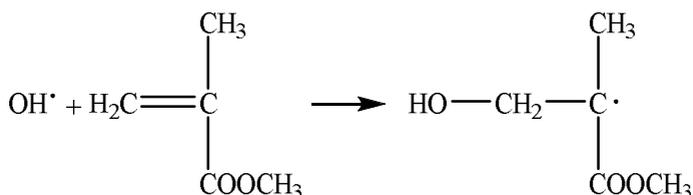
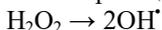
Приборы и оборудование:

Круглодонная колба, коническая колба, алюминиевая фольга, короткий дефлегматор, 2 штатива, электрическая печь, холодильник, алонжи, термометр с пределом измерения до 150 °С, рефрактометр, делительная воронка, два стакана на 150 мл, бюретка, воронка, весы, пробирка, пипетка, ступка.

Краткие теоретические сведения.

Полимеризация метилметакрилата (ММА) – мономера ПММА – с участием радикальных частиц была и до настоящего времени остается основным способом синтеза полимера.

В качестве инициатора образования свободных радикалов может быть использована перекись водорода. В присутствии непредельных веществ она может распадаться на два гидроксильных радикала, способных инициировать процесс полимеризации:



После чего происходит дальнейший рост полимерной цепи.

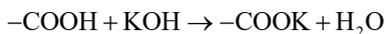
Вид реакции обрыва цепи (рекомбинация или диспропорционирование) зависит от ряда факторов, в частности от строения молекулы мономера. Если мономер содержит громоздкий по размеру или электроотрицательный по химической природе заместитель, то столкновения таких растущих радикалов друг с другом не происходит и обрыв цепи осуществляется путем диспропорционирования, что характерно для метилметакрилата.

Ход работы

Для проведения реакции полимеризации полученный в предыдущем опыте метилметакрилат необходимо очистить, так как в процессе термической деполимеризации попутно протекает окислительная деструкция и наряду с основным веществом–мономером образуются кислотные и другие продукты разложения. Поэтому полученный продукт деполимеризации обычно окрашен в цвета от желтого до коричневого и имеет кислую реакцию. Очистку деполимера от побочных продуктов разложения производят промывкой содовым раствором, водой и последующей перегонкой.

С целью расчёта количества соды (Na_2CO_3), необходимого для нейтрализации и промывки, определяют кислотное число деполимера.

Кислотное число отражает концентрацию карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) в 1 г вещества. Оно находится по количеству миллиграммов едкого кали (KOH), пошедшего на нейтрализацию карбоксильных групп:



Для определения кислотного числа коническую колбу емкостью 100–150 см³ взвешивают на аналитических весах и в нее пипеткой добавляют ~ 2 см³ деполимера. Колбу с навеской вновь взвешивают на аналитических весах и определяют массу навески. К навеске в колбе пипеткой или мензуркой приливают 15 см³ нейтрализованного этилового спирта и содержимое колбы перемешивают до полного растворения деполимера. После растворения в колбу добавляют 3–4 капли фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,1 н спиртовым раствором едкого кали до появления слабо розовой окраски.

Кислотное число определяют по формуле:

$$K.Ч. = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{m}$$

где V – объем щелочи, пошедшей на титрование, см³; T – титр щелочи; m – навеска деполимера, г.

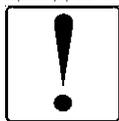
По величине кислотного числа рассчитывают количество соды в грамах для нейтрализации деполимера:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{K.Ч. \cdot 53 \cdot P}{56 \cdot 10}$$

где P – общая масса деполимера, полученного при разложении, г.

К вычисленному количеству соды добавляют избыток в размере 10% мас. и из общей рассчитанной массы готовят 10%-ный водный раствор соды.

В делительную воронку помещают мономер-сырец (деполимер) и приливают к нему приготовленный раствор соды. Содержимое воронки периодически встряхивают и после отстаивания сливают нижний водный слой. Оставшийся в делительной воронке нейтрализованный мономер-сырец промывают несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по индикатору и выливают в коническую колбу. В колбу добавляют прокаленный хлористый кальций для обезвоживания мономера-сырца.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

После сушки мономер-сырец перегоняют на установке для перегонки жидкостей с дефлегматором и отбирают фракцию с температурой кипения 95–101 °С. Во избежание полимеризации в ходе перегонки в мономер-сырец добавляют небольшое количество ингибитора – гидрохинона.

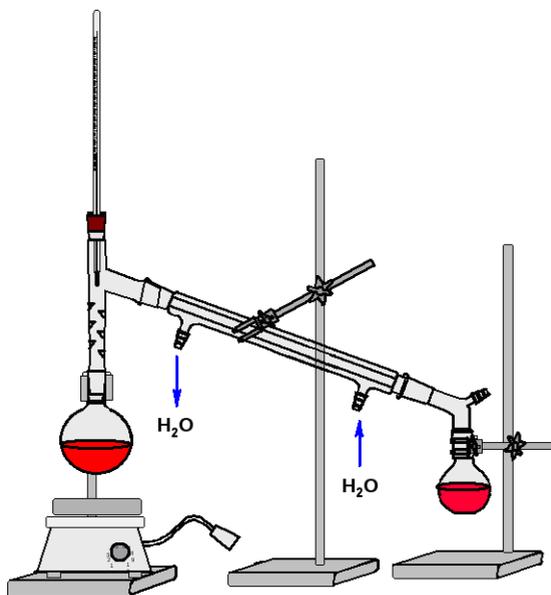


Рис. 2. Установка для перегонки мономера-сырца.

Отобранную фракцию мономера – метилметакрилата взвешивают и рассчитывают выход очищенного мономера по отношению к массе исходного полимера, взятого для деполимеризации.

У очищенного мономера определяют плотность и коэффициент рефракции; сравнивают полученные данные с литературными для чистого метилметакрилата и делают вывод о чистоте полученного продукта перегонки.

Наливают в пробирку 5 мл очищенного метилметакрилата, добавляют щепотку растертого в порошок гидроперита (комплекс H_2O_2 с мочевиной) и встряхивают до растворения. Нагревают смесь на водяной бане при $80\text{--}85^\circ\text{C}$. Через 15–20 мин замечается увеличение вязкости жидкости. При дальнейшем нагревании жидкость постепенно превращается в твердую стекловидную массу. Пробирку разбивают и извлекают стерженек образовавшегося полимера. Можно получить окрашенный образец, если к исходному мономеру добавить небольшое количество органического красителя. Иногда полимеризацию метилового эфира метакриловой кислоты удается наблюдать без применения катализатора, при длительном стоянии жидкости.

Задание 4. Получение фенолформальдегидных смол.

Цель работы:

Изучить лабораторные методы синтеза фенолформальдегидных смол.

Исходные материалы и реактивы:

Фенол, 40%-ный р-р. формальдегида, HCl конц., этиловый спирт, уротропин, NaOH.

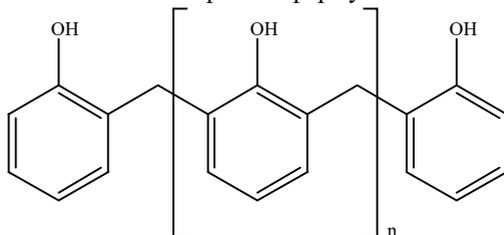
Приборы и оборудование:

Круглодонная колба, обратный холодильник, водяная баня, фарфоровая чашка, весы, мерная пипетка, сушильный шкаф, ступка, пробирка, стакан 50 мл, штатив, термостойкий стакан 100 мл, масло вакуумное, термометр до 200 °С, электроплита, воздушный холодильник, асбестированная сетка.

Краткие теоретические сведения.

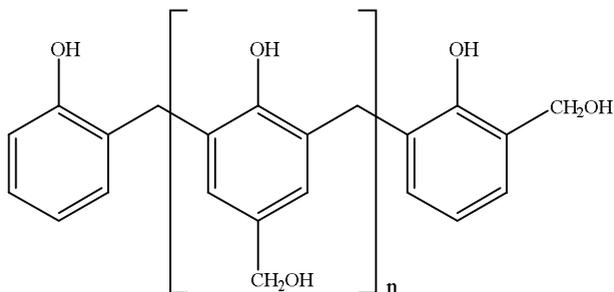
Фенолформальдегидные смолы получают при конденсации фенола и формальдегида. В зависимости от соотношения фенола и формальдегида получают так называемые новолачные и резольные смолы.

Новолачные смолы образуются при небольшом избытке фенола (на 7 моль фенола берется 6 моль формальдегида). В качестве катализатора применяется соляная, а иногда и щавелевая кислота. Строение полимера можно схематически изобразить формулой:



Новолачные смолы термопластичны. Общее количество бензольных колец в макромолекуле составляет 5–10.

Резольные смолы образуются при небольшом избытке формальдегида (на 6 моль фенола берется 7 моль формальдегида). В качестве катализатора применяются основания, например 20–25%-ный раствор аммиака. Резольные смолы отличаются от новолачных смол наличием групп CH_2OH :



Эти группы при нагревании участвуют в конденсации и образовании новых мостиков из $-\text{CH}_2$ групп. Поскольку отдельные линейные молекулы «сшиваются» и из молекул образуется пространственная трехмерная структура, резольные смолы являются термореактивными.

Ход работы.

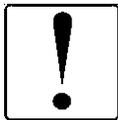


Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

В круглодонную колбу емкостью 50 мл помещают 7,5 г фенола и 5 мл 40%-ного раствора формальдегида. Смесь взбалтывают до растворения фенола. После этого добавляют 2–3 капли концентрированной соляной кислоты, колбу закрывают пробкой с вставленным в нее обратным холодильником и нагревают на водяной бане при 90–100 °С до разделения водного и смоляного слоев (Рис. 3). Смесь выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. После отстаивания верхний водный слой сливают и смолу промывают теплой водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Для высушивания смолы чашку помещают в сушильный шкаф и нагревают до 180–200 °С. Для определения выхода продукта чашку со смолой взвешивают.

Для установления линейного строения полимера 1 г полученного вещества измельчают, помещают в пробирку, приливают 10 мл этилового спирта или ацетона и нагревают. Смесь взбалтывают через каждые 5–10 мин в течение 1–1,5 ч. Смолы, имеющие линейную структуру, растворяются.

Для перевода новолачной смолы в полимер, имеющий трехмерное строение, к измельченной смоле добавляют 10–15% (от веса смолы) уротропина и смесь нагревают в пробирке до 160 °С в масляной бане до ее отвердения. После охлаждения пробирку разбивают, полимер измельчают и проверяют его растворимость в спирте или ацетоне.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

Для получения резольной смолы в круглодонную колбу на 50 мл помещают 5 г фенола, 10 мл 40%-ного раствора формальдегида и 0,5 мл 40%-ного раствора едкого натра. Колбу закрывают пробиркой с вставленным в нее воздушным холодильником. После встряхивания смесь нагревают на асбестированной сетке, медленно повышая температуру. Если смесь сильно закипает, то нагревание на некоторое время прекращают, а затем нагревают до кипения.

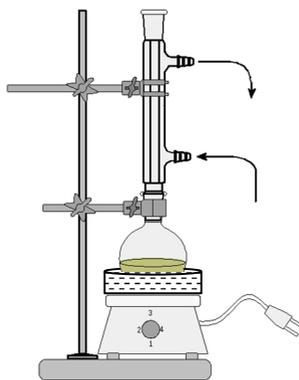


Рис. 3. Установка для нагревания с обратным холодильником.

Нагревание продолжают примерно 1 ч до образования вязкой массы, окрашенной в красный цвет. Горячую вязкую массу выливают во взвешенную фарфоровую чашку или тигель. Для окончания реакции чашку помещают в сушильный шкаф и выдерживают при 100–120 °С до отверждения полимера. После охлаждения взвешиванием определяют выход полимера. Для установления наличия пространственной структуры полимера несколько небольших его кусочков помещают в пробирку и изучают растворимость в спирте или ацетоне.

Получение фенолформальдегидных смол можно упрощенно вести в пробирках.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

1. Нагревают в пробирке на пламени спиртовки смесь 2,5 г кри-

сталлического фенола и 5 мл формалина (40%-ного). Даже при кипении жидкости в ней не наблюдается химической реакции. Приливают к смеси 7–8 капель водного раствора соляной кислоты (1:1). Вскоре происходит бурная реакция, и жидкость становится мутной. Охлаждают пробирку и дают смеси отстояться: внизу образуется смола, сверху – вода. Сливают водный слой и выливают смолу на лист картона или жести. Застывшая смола имеет светло-желтую окраску. Опыт убедительно показывает роль соляной кислоты как катализатора реакции.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

2. В большую пробирку насыпают 4–5 г фенола, приливают 10 мл 40%-ного формалина и 1–2 мл концентрированного раствора аммиака. Смесь нагревают в течение нескольких минут в пламени спиртовки. После того как смесь вскипит (бурная реакция) и затем делается мутной вследствие образования смолы, остужают пробирку и дают жидкости расслоиться. Сливают верхний водный слой и демонстрируют в пробирке вязкую жидкость – фенолформальдегидную смолу. Затем смолу помещают в пробирке или в какой-нибудь формочке в сушильный шкаф. Через час-полтора (иногда раньше) смола превращается в твердую пластмассу. Так очень упрощенно может быть имитировано производство литых изделий из смолы.

Задание 5. Получение анилиноформальдегидной смолы.

Цель работы:

Изучить процесс синтеза анилиноформальдегидной смолы.

Исходные материалы и реактивы:

40%-ный р.-р. формальдегида, насыщенный водный раствор гидрохлорида анилина.

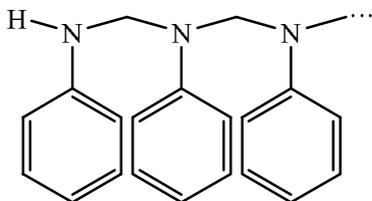
Приборы и оборудование:

Стакан 50 мл, стеклянная палочка, мерный цилиндр.

Краткие теоретические сведения.

Анилин по ряду свойств напоминает фенол (бромирование, нитрование и т.п.). Подобно фенолу он дает высокомолекулярные смолы с формальдегидом (формалином).

В зависимости от соотношений исходных веществ и условий реакции анилиноформальдегидные смолы имеют различное строение, например:



Предлагаемый опыт отличается от обычного способа получения смолы тем, что вместо анилина берется насыщенный раствор его гидрохлорида. Это дает возможность провести реакцию в гомогенной среде и поэтому достаточно быстро.

Ход работы

В небольшой химический стакан наливают 10 мл формалина (40%-ного) и такой же объем заранее приготовленного насыщенного раствора гидрохлорида анилина в воде. В середину стакана тотчас же ставят стеклянную палочку. Образуется густая смола. Палочка прочно удерживается в вертикальном положении. За палочку можно поднять стакан с его содержимым. Полученная плотная масса имеет резкий душливый запах от примеси формальдегида.

Задание 6. Получение карбамидоформальдегидной (мочевиноформальдегидной) смолы – аминопласта.

Цель работы:

Изучить процесс получения аминопласта.

Исходные материалы и реактивы:

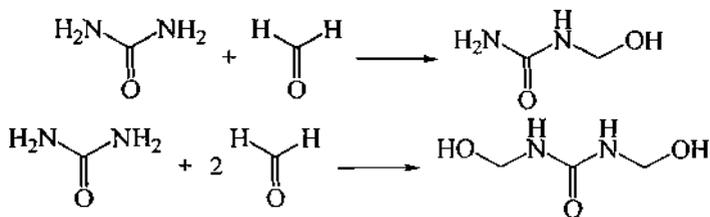
40%-ный р.-р. формальдегида, карбамид, NaOH.

Приборы и оборудование:

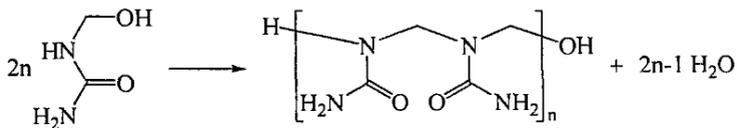
Пробирка 10 мл, весы, пипетка, стеклянная трубка с оттянутым концом, газометр.

Краткие теоретические сведения.

Одной из важнейших реакций поликонденсации, нашедшей широкое техническое применение, является поликонденсация мочевины и ее производных с формальдегидом. Протекание этих реакций зависит от pH среды. В нейтральной или слабощелочной среде (при pH = 7–8) реакция на первой стадии протекает с образованием кристаллических моно- и диметилмочевин:

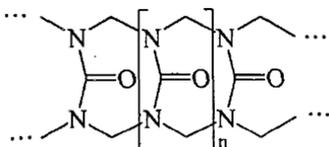


При взаимодействии молекул монометилмочевины между собой получают полиметилмочевины линейного строения:

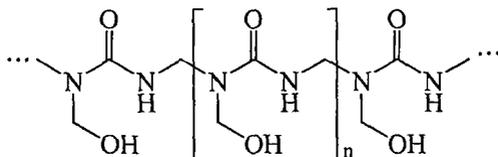


Они являются растворимыми продуктами, неспособными самопроизвольно переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

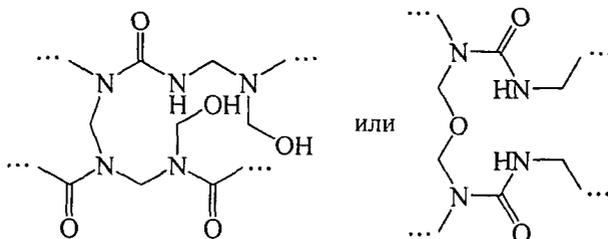
Диметилольные производные мочевины, вступая во взаимодействие между собой, образуют растворимую линейно-циклическую полиметилмочевину следующего строения:



При нагревании мочевины с формальдегидом в нейтральной или слабокислой среде ($pH = 5-7$) происходит образование смолообразных гидрофильных продуктов, после обезвоживания переходящих в неплавкое стеклообразное состояние. Первоначальные продукты конденсации, возможно, имеют линейное строение:

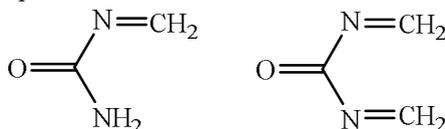


Образование пространственной структуры может происходить в результате взаимодействия метилольных групп и атомов водорода аминогрупп NH с возникновением метиленовых мостиков или путем образования между метилольными группами соседних макромолекул эфирных связей:



В процессе отверждения выделяются вода и формальдегид.

В сильноокислой среде ($pH < 3$) мочевины реагирует с формальдегидом с образованием моно- и диметиленмочевин:

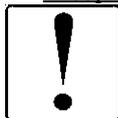


При полимеризации метиленмочевинны дают трудно растворимые в воде, неплавкие и аморфные продукты. Поэтому образование метиленмочевин в процессе конденсации нежелательно.

Таким образом, при взаимодействии мочевины с формальдегидом получается смесь продуктов типа полиметил- и полиметиленмочевин линейного, линейно-циклического и пространственного строения. В зависимости от условий реакции преобладает тот или другой тип соединений.

Пластмассы на основе карбаминоформальдегидных смол идут на выделку разнообразных бытовых изделий, используются в качестве декоративных и отделочных материалов в строительстве, из них готовят микропористый материал (мипору), используемый в качестве теплозвукоизоляции.

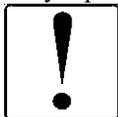
Ход работы.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

1. В демонстрационную пробирку наливают 10 мл формалина и

растворяют в нем 7 г карбамида, добавляют 1 каплю концентрированной соляной кислоты и смесь нагревают до кипения. Дальнейшее кипение смеси идет без подогревания, за счет экзотермичности реакции. Постепенно раствор мутнеет вследствие образования высокомолекулярного продукта и затем затвердевает. Пробирку завертывают в бумагу и разбивают. Извлекают стерженек твердой смолы.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Представление о получении микропористых материалов можно составить на основе следующего опыта. В пробирке 5 мл формалина насыщают карбамидом (без нагревания), добавляют несколько капель раствора едкого натра. Нагревают смесь до кипения. Она мутнеет и образует клейкую массу. Пропускают в нее воздух через стеклянную трубку с оттянутым концом (из газометра или при помощи резиновой груши). Добавляют несколько капель соляной кислоты, чтобы нейтрализовать щелочь, и нагревают. Когда пена начнет застывать, прекращают пропускание воздуха. После застывания вспененной смолы образуется легкая пористая масса.

На производстве пористые материалы готовят не продуванием воздуха, а вводя в смолу вещества, разлагающиеся при нагревании с образованием газообразных продуктов.

Задание 7. Получение полиэфирной глифталевой смолы.

Цель работы:

Изучить процесс получения глифталевой смолы.

Исходные материалы и реактивы:

Фталевый ангидрид, безводный глицерин, этиловый спирт, кусочек фанеры, безводный карбонат натрия, черная бумага, известковая вода, льняное масло.

Приборы и оборудование:

Пробирка, ступка, весы, мерная пипетка, предметное стекло, фарфоровая чашка, горелка.

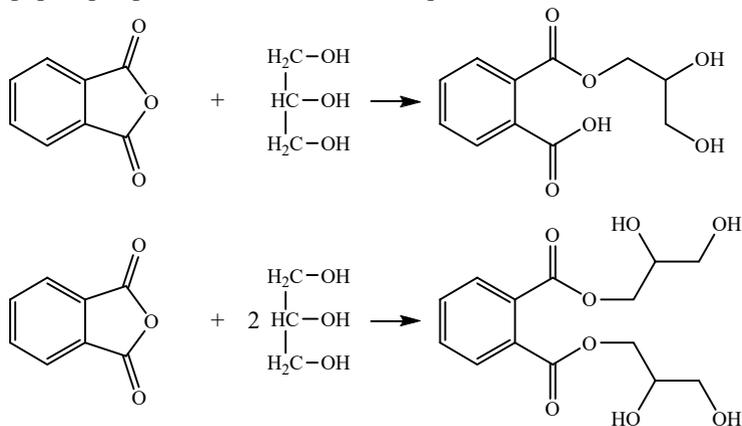
Краткие теоретические сведения.

Алкидные смолы – продукты взаимодействия многоосновных кислот, многоатомных спиртов и одноосновных высших жирных кислот. Глифталевые смолы – это наиболее широко распространенные алкидные смолы, получаемые из фталевого ангидрида и глицерина.

Алкидные смолы используют в качестве пленкообразователей при изготовлении лаков, эмалей, красок. Из глицерина и фталевого ангидрида синтезируют полиэфир (глифталевые смолы) – в зависимости от

условий проведения поликонденсации – линейной или трехмерной структуры, потому что глицерин при температуре 170–180 °С ведет себя как бифункциональное соединение, а при температуре 200–220 °С – как трифункциональное.

Реакция протекает ступенчато, так как вначале образуются моно- и диэфиры ортофталевой кислоты и глицерина:



Полученные эфиры способны к дальнейшей конденсации с образованием соединений различной молекулярной массы.

Вследствие большей реакционной способности первичных гидроксильных групп глицерина в первую очередь образуются α -замещенные моно- и диэфиры, а затем при более высокой температуре (> 80°C) реагируют вторичные гидроксильные группы глицерина.

При определенной степени завершенности реакции образуются трехмерные молекулы, и наступает желатинизация реакционной массы.

Полиэфирную глифталевую смолу получают поликонденсацией в расплаве (в отсутствие растворителя или разбавителя). Так как эта реакция поликонденсации обратима (равновесная), то низкомолекулярный продукт реакции (воду) удаляют путем отгонки из сферы реакции, что сдвигает равновесие реакции в сторону образования полимера и способствует получению более высокомолекулярной смолы. Ускорению процесса поликонденсации способствует повышение температуры, допустимое в пределах, определяемых термической стабильностью мономеров и образующегося полимера.

По мере течения процесса поликонденсации дикарбоновых кислот (или их ангидридов) и гликолей кислотное число реакционной смеси падает, а объем выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях реакции и измерение объема выделившейся воды дает возможность про-

следить за кинетикой процесса.

Ход работы.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

1. В пробирке смешивают 3 г тонкорастертого фталевого ангидрида с 2 мл безводного глицерина. (При отсутствии безводного глицерина, глицерин можно высушить, поместив в него прокаленный хлористый кальций и отфильтровав смесь). Смесь глицерина и фталевого ангидрида нагревают 15 мин. Часть жидкости выливают на стекло. Она постепенно застывает и превращается в прозрачную смолу – продукт неполной конденсации. Другую часть жидкости продолжают осторожно нагревать еще 5–7 мин, следя за тем, чтобы смесь не выбросило из пробирки. Затем содержимое пробирки также выливают на стекло. Образуется твердая смола бледно-желтого цвета.

Прозрачную смолу растворяют в этиловом спирте при перемешивании. Этим раствором покрывают кусочек фанеры. После высыхания образуется прочный блестящий слой.

2. В фарфоровую чашку вносят 2–3 г фталевого ангидрида, 2 мл глицерина и добавляют 2 г безводного карбоната натрия. При нагревании выделяется углекислый газ (если подержать черную бумагу, смоченную известковой водой, над фарфоровой чашкой, то бумага покрывается белым налетом карбоната кальция). В результате нагревания образуется порошок.

Глифталевые смолы, или глифталы, при добавлении льняного масла становятся эластичными и очень прочными.

Задание 8. Формование пластмасс и пленок.

Цель работы:

Ознакомится с процессом формования пластмасс. Изготовить изделия из пластмассы методом формования.

Исходные материалы и реактивы:

Древесная мука, анилиновый краситель, порошок полистирола, дибутилфталат, вазелин, ацетон.

Приборы и оборудование:

Форма для прессования, струбцина, автоклав, предметное стекло, пробирка

Краткие теоретические сведения.

1. Для получения пластмассы берут одну из полученных синтетических смол и в ступке размельчают в мелкий порошок. Этот порошок служит связующим материалом. К нему добавляют некоторое количе-

ство наполнителя – тонко измолотой древесной муки, асбеста и т.д. и краситель (какую-либо анилиновую краску). Полученную смесь тщательно перемешивают и затем загружают в форму для прессования (можно, например, взять небольшую металлическую банку или предмет другой формы). В форме порошок нагревают до 120–140°C и кладут под пресс (или просто зажимают в тисках). Через 3–5 мин готовое изделие вынимают из пресс-формы еще в горячем виде.

2. Для получения полистирольной пленки готовят вязкий раствор порошка полистирола в ацетоне с добавлением нескольких капель пластификатора (например, дибутилфталата). Растворение идет в течение 3 ч. Вязкий раствор выливают на стекло, смазанное глицерином или вазелином, дают испариться растворителю и снимают пленку полистирола.

Задания для самоконтроля

1. Какие вещества относятся к высокомолекулярным соединениям, а какие – к мономерам и полимерам? На конкретных примерах поясните, чем отличается строение их молекул.

2. Какие реакции лежат в основе получения высокомолекулярных соединений? Дайте определения и покажите, какие высокомолекулярные соединения получаются на основе названных реакций.

3. Чем отличаются реакции поликонденсации от реакций полимеризации?

4. Перечислите механизмы реакций полимеризации и объясните их сущность.

5. Какова роль инициаторов при образовании высокомолекулярных соединений?

6. Если линейный полимер образуется в результате поликонденсации, то, сколько функциональных групп должно быть в молекулах мономеров?

7. Каковы особенности проведения обратимых и необратимых реакций поликонденсации? Приведите примеры.

8. Охарактеризуйте способы осуществления реакций полимеризации и поликонденсации в промышленности и лаборатории.

9. Назовите полимеры, в которых связи между структурными звеньями осуществляются атомами разных элементов.

10. Отвечает ли название «полиэтилен» структуре этого полимера? Дайте обоснованный ответ.

11. Из изобутилена, подобно этилену и пропилену, можно получить полимер. Как построен этот полимер? Возможна ли в этом случае стереоспецифическая полимеризация?

12. На конкретном примере покажите возможность образования полимера со стереорегулярным и стереонерегулярным строением.

13. Напишите возможные структурные схемы сополимеризации этилена с пропиленом.

14. Предложите способ получения из кокса следующих полимеров: полиэтилена, полистирола и поливинилхлорида. Напишите уравнения реакций, укажите оптимальные условия их протекания.

15. Вычислите степень полимеризации полипропилена, если средняя молекулярная масса его образца равна $3,57 \cdot 10^5$. (Ответ: $n = 8500$)

16. Сколько кубических метров этилена (при н.у.) потребуется для получения 100 кг полиэтилена путем полимеризации при температуре $190\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $1,5 \cdot 10^8\text{ Н/м}^2$? Выход полимера составляет 94,5%. (Ответ: $84,6\text{ м}^3$)

17. Для производства поливинилхлорида суспензионным методом использованы следующие вещества (в массовых долях): винилхлорида – 100, воды – 150, других ингредиентов – 2. Рассчитайте массовую долю полимера в латексе, если конверсия составила 85%, а в автоклав загружено 24 т сырьевых компонентов. (Ответ: 33,6%)

18. Рассчитайте степень поликонденсации новолачной фенолформальдегидной смолы, если средняя молекулярная масса равна 648. (Ответ: $n = 6$)

19. Сколько килограммов 40%-ного формалина и 25%-ного раствора аммиака следует загрузить в реактор для получения фенолформальдегидной смолы при наличии 94 кг фенола, если в производстве фенол, формальдегид и аммиак загружают в мольном отношении 1 : 1 : 0,13? (Ответ: 75 кг формалина и 8,84 кг раствора аммиака)

20. Какая получается смола: резольная или новолачная, если для поликонденсации израсходовано 15 кг фенола и 7,5 л формалина (содержание CH_2O в формалине 40%). (Ответ: новолачная смола)

РАЗДЕЛ 2. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Программные вопросы

Специфические свойства ВМС как функция их строения и молекулярной массы.

Химия полимеров. Характерные особенности макромолекул как реагентов. Влияние соседних звеньев. Макромолекулярные и надмолекулярные эффекты. Кооперативные взаимодействия.

Сшивание полимеров. Высыхание красок. Вулканизация каучуков. Отверждение эпоксидных смол.

Деструкция полимеров. Термическая деструкция. Циклизация. Термоокислительная деструкция. Горение. Фото деструкция. Фотоокисление. Старение полимеров и методы их защиты.

Полимераналогичные превращения. Поливиниловый спирт. Химические превращения целлюлозы. Структурная модификация целлюлозы.

Теоретическая часть

При изучении химических реакций высокомолекулярных соединений следует обратить внимание на то, что они в принципе не отличаются от реакций классической органической химии, но большие размеры и сложность строения макромолекул обуславливают специфические особенности этих реакций. Для полимеров возможны реакции, вообще не имеющие прямых аналогий с реакциями низкомолекулярных соединений. Эти реакции, например, цепная деполимеризация, обусловлены просто наличием достаточно длинной цепочки однородных звеньев.

Химические превращения полимеров позволяют создавать многочисленные новые классы высокомолекулярных соединений и в широких пределах изменять их свойства и области применения (реакции модификации). В химии высокомолекулярных соединений различают реакции звеньев полимерной цепи и макромолекулярные реакции. Макромолекулярные реакции всегда приводят к изменению степени полимеризации, а иногда и строения основной цепи полимера. К этим реакциям относятся реакции деструкции полимеров, сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы, и межмолекулярные реакции, в результате которых образуются пространственные структуры и возрастает молекулярная масса полимера.

Направление и механизм любых химических реакций определяются законами химической термодинамики, условиями процесса. Однако в отличие от свойств низкомолекулярных соединений химические свой-

ства полимеров зависят не только от этих факторов, но и от особенностей строения, в частности от распределения звеньев в цепи и композиционной неоднородности полимеров, конфигурационных и конформационных эффектов, электростатических взаимодействий, взаимного влияния функциональных групп на их реакционную способность, физического состояния полимера, характера надмолекулярных структур, сегментальной подвижности макромолекул и т.д. Все это обуславливает такие важные свойства полимера, как растворимость, температуры плавления и стеклования, степень кристалличности, плотность, прочность и др.

До недавнего времени считалось, что реакционная способность функциональной группы не зависит от того, присоединена ли она к длинной цепочке или нет (принцип «равной реакционной способности» Флори). Однако по мере расширения круга полимерных объектов при изучении химических превращений полимеров накапливалось все больше сведений о том, что реакционная способность функциональных групп макромолекул отличается от таковой для низкомолекулярных аналогов и причиной этого является цепная природа полимера. В настоящее время можно сформулировать основные отличия в химическом поведении макромолекул по сравнению с соответствующими низкомолекулярными аналогами (Н.А. Платэ с сотр.):

1. Конфигурационные эффекты, включающие: изменение направленности и степени завершенности реакции благодаря наличию соседнего звена той же или иной химической или пространственной конфигурации и создаваемым из-за этого стерическим затруднением; изменение кинетики и механизма реакции с низкомолекулярным реагентом из-за различного окружения данной функциональной группы или звена в начале и в конце реакции и связанного с этим изменения реакционной способности функциональных групп с конверсией (так называемый «эффект соседа»),

2. Конформационные эффекты, связанные с изменением конформации макромолекулы в процессе превращения.

3. Изменение локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению со средней концентрацией в объеме и связанное с этим изменение скорости реакции.

4. Эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием заряженной макромолекулы с реагирующими частицами; оно может изменяться с глубиной конверсии, приводя к изменению конформации макромолекулы и скорости реакции.

5. Надмолекулярные эффекты, связанные с ассоциацией и агрегацией реагирующих частиц и приводящие к композиционной неод-

нородности и изменению химического строения продуктов реакции и скорости процесса.

Лабораторный практикум

Задание 1. Изучение свойств полиэтилена.

Цель работы:

Изучить свойства полиэтилена.

Исходные материалы и реактивы:

Полиэтиленовая пробка, полиэтиленовая плёнка, концентрированная серная и азотная кислоты, раствор щелочи, раствор перманганата калия, ацетон, дихлорэтан, этиловый спирт, бумага.

Приборы и оборудование:

Ножницы, горелка, паяльник или кусок металлической проволоки, пробирки, прибор для изучения электропроводности.

Краткие теоретические сведения.

Полиэтилен — термопластичный полимер этилена, относится к классу полиолефинов. Макромолекулы полиэтилена имеют линейное строение вида $\dots\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\dots$ с небольшим числом боковых ответвлений. Его молекулярная масса в зависимости от способа полимеризации колеблется от десятков тысяч до нескольких миллионов.

Полиэтилен – кристаллический полимер. При комнатной температуре степень кристалличности полимера достигает 50–90% (в зависимости от степени получения).

Макромолекулы полиэтилена в кристаллических областях имеют конформацию зигзага с периодом идентичности $2,53 \cdot 10^{-4}$ мкм.

Полиэтилен (ПЭ) получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении и ионной полимеризацией при низком или среднем давлении.

В зависимости от способа полимеризации свойства ПЭ значительно изменяются. ПЭ, получаемый при высоком давлении (радикальная полимеризация), характеризуется более низкой температурой плавления и плотностью, чем ПЭ, получаемый ионной полимеризацией. При радикальном механизме полимеризации образуется продукт, содержащий значительное число разветвленных звеньев в цепи, в то время как при ионном механизме полимер имеет линейное строение и высокую степень кристалличности.

Получаемые полимеры несколько различаются и по свойствам, и, как следствие, по режимам переработки в изделия и качеству изделий.

ПЭ представляет собой массу белого цвета (тонкие листы прозрачны

и бесцветны). Химически стоек, не чувствителен к ударам, при нагревании до 80–120 °С размягчается. Имеет чрезвычайно низкую адгезию.

При длительном действии статических нагрузок полиэтилен деформируется. Готовые изделия из полиэтилена, находящиеся длительное время в напряженном состоянии, могут растрескиваться. С увеличением молекулярной массы, уменьшением степени кристалличности и полидисперсности стойкость к растрескиванию полиэтилена возрастает.

С повышением плотности полиэтилена его температура плавления повышается. Полиэтилен становится хрупким только при -70 °С.

ПЭ обладает высокой водостойкостью. Так водопоглощение ПЭ низкой плотности за 30 сут. при 20 °С составляет 0,04%, полиэтилена высокой плотности 0,01–0,04%.

ПЭ обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Плотность существенно не влияет на его электрические свойства. Примеси, содержащиеся в полиэтилене высокой плотности, увеличивают диэлектрические потери. Однако небольшие диэлектрические потери позволяют применять его в качестве ценного диэлектрика в широком диапазоне частот и температур.

При комнатной температуре ПЭ не растворяется в органических растворителях. При температуре выше 70 °С он набухает и растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах.

ПЭ стоек к действию концентрированных кислот, щелочей и водных растворов солей. Концентрированная серная и соляная кислоты практически не действуют на ПЭ. Азотная кислота и другие сильные окислители разрушают полиэтилен.

Для увеличения стойкости к термоокислительным процессам и атмосферным воздействиям в полимер вводят различные стабилизаторы.

Ход работы.

1. Изделие из полиэтилена (пластинку, трубочку, пробку от бутылки и т.п.) нагревают над пламенем горелки. Замечают, что материал быстро размягчается. Изменяют его форму и дают изделию остыть. Приданная ему форма при этом прочно закрепляется. При несколько более сильном нагревании полиэтилен плавится. Будучи подожжен, он горит синеватым пламенем без копоти.

2. Накладывают одну полиэтиленовую пленку на край другой такой же пленки, покрывают их листом бумаги и проводят по бумаге над местом соединения пленок несильно нагретым паяльником или другим металлическим предметом. Пленки оказываются прочно «сваренными».

3. Кусочки полиэтилена помещают в пробирки с концентрирован-

ной серной кислотой, концентрированной азотной кислотой, раствором щелочи и раствором перманганата калия. Убеждаются, что ни в одной из пробирок, кроме пробирки с азотной кислотой, химическая реакция не протекает. В азотной кислоте наблюдаются слабые признаки реакции.

4. Кусочки полиэтилена помещают в пробирки с ацетоном, дихлорэтаном и этиловым спиртом. За время занятия ни в одной из пробирок не происходит растворения полиэтилена.

5. К палочке, пластинке или пленке из полиэтилена прикасаются электродами прибора для изучения электропроводности. Убеждаются, что полиэтилен не проводит электрический ток.

Задание 2. Изучение свойств поливинилхлорида.

Цель работы:

Изучить свойства поливинилхлорида.

Исходные материалы и реактивы:

Кусочки винипласта или полихлорвиниловой пленки, лакмусовая бумажка, раствор аммиака, вода, раствор азотнокислого серебра, концентрированная серная и азотная кислоты, раствор щелочи, раствор перманганата калия, ацетон, дихлорэтан, этиловый спирт.

Приборы и оборудование:

Ножницы, горелка, фарфоровая чашка, пробирки, пробка с газоотводной трубкой, пипетка.

Краткие теоретические сведения.

Поливинилхлорид (ПВХ) – бесцветная, прозрачная пластмасса, термопластичный полимер винилхлорида. Химическая формула: $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$. Молекулярная масса – 9–170 кДа.

Поливинилхлорид обладает химической стойкостью к щелочам, минеральным маслам, жирам, многим кислотам, растворам солей, спиртам и другим растворителям. В чистом виде не поддерживает горение на воздухе, но огнестойкость пластмасс на его основе зависит от использованных добавок. При температурах выше 110–120 °С склонен к разложению с выделением хлористого водорода.

Обладает малой морозостойкостью (–15 °С). Выдерживает нагревание до 65 °С. Растворяется в циклогексаноне, тетрагидрофуране (ТГФ), диметилформамиде, дихлорэтано, ограниченно — в бензоле, ацетоне (набухает). Не растворяется в воде, спиртах, углеводородах (в том числе бензине и керосине). Обладает хорошими диэлектрическими свойствами.

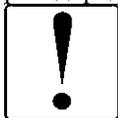
ПВХ получают суспензионной или эмульсионной полимеризацией винилхлорида, а также полимеризацией в массе.

Ход работы



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

1. Кусочки винипласта или полихлорвиниловой пленки (клеенки, изоляции) нагревают осторожно в пробирке или фарфоровой чашечке. Убеждаются, что полимер не переходит в жидкое состояние, а разлагается. К выделяющимся газообразным продуктам разложения подносят влажную лакмусовую бумажку и затем палочку, смоченную раствором аммиака. Наблюдают покраснение бумажки в первом случае и образование белого дыма во втором. Делают вывод о выделении хлороводорода при разложении полихлорвинила.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Кусочки полихлорвинила нагревают в пробирке, закрытой пробкой с газоотводной трубкой. Газообразные продукты разложения отводят в пробирку с водой. К полученному водному раствору приливают немного раствора азотнокислого серебра и 1–2 капли раствора азотной кислоты. Наблюдают образование осадка хлорида серебра, что говорит о выделении хлороводорода при разложении полимера.

3. Исследование отношения поливинилхлорида к химическим реагентам и растворителям проводят аналогично опытам 3,4 задания 1.

Задание 3. Изучение свойств полистирола.

Цель работы:

Изучить свойства полистирола.

Исходные материалы и реактивы:

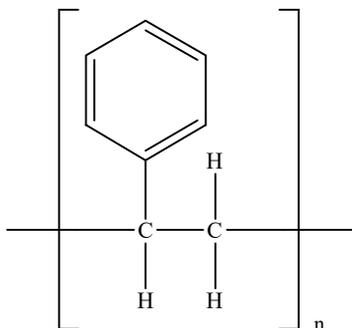
Полистирол, бромная вода, раствор перманганата калия.

Приборы и оборудование:

Горелка, стеклянная палочка, щипцы, 2 пробирки, штатив, пробка с отводной трубкой, стакан с водой.

Краткие теоретические сведения.

Полистирол – продукт полимеризации стирола (винилбензола), термопластичный полимер линейной структуры:



Степень полимеризации промышленно выпускаемых полистиролов $n = 600\text{--}2500$, коэффициент полидисперсности обычно составляет от 2 до 4. Температура $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ для аморфного и $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ для частично кристаллизованного полистирола.

Фенильные группы препятствуют упорядоченному расположению макромолекул и формированию кристаллических образований.

Полистирол – жёсткий хрупкий аморфный полимер с высокой степенью оптического светопропускания, невысокой механической прочностью. Полистирол имеет низкую плотность (1060 кг/м^3), обладает отличными диэлектрическими свойствами и неплохой морозостойкостью (до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Имеет невысокую химическую стойкость (кроме разбавленных кислот, спиртов и щелочей).

Растворяется в сероуглероде, пиридине, ацетоне, толуоле, дихлорэтане, хлороформе, четырёххлористом углероде, сложных эфирах, медленнее – в бензине. Нерастворим в воде. Полистирол легко формуется и окрашивается. Хорошо обрабатывается механическими способами. Хорошо склеивается. Обладает низким влагопоглощением и высокой влагостойкостью.

При нагревании выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ полистирол разлагается с образованием исходного мономера. Также в результате частичной деструкции материала могут выделяться бензол, этилбензол, толуол, оксид углерода и другие продукты распада полимерных цепей.

На воздухе горит жёлтым коптящим пламенем. В результате сжигания полистирола образуется диоксид углерода, монооксид углерода, сажа и стирол.

Промышленное производство полистирола основано на радикальной полимеризации стирола. Различают 3 основных способа его получения: эмульсионный (не получил широкого применения), суспензионный и блочный.

Суспензионный метод полимеризации производится по периоди-

ческой схеме в реакторах с мешалкой и теплоотводящей рубашкой.

Стирол подготавливают, суспендируя его в химически чистой воде посредством применения стабилизаторов эмульсии (поливинилового спирта, полиметакрилата натрия, гидроксида магния) и инициаторов полимеризации. Процесс полимеризации производится при постепенном повышении температуры (до 130 °С) под давлением. Результатом является получение суспензии, из которой полистирол выделяют путём центрифугирования, затем его промывают и сушат. Данный метод получения полистирола является устаревшим. В основном он применяется в производстве пенополистирола.

Производство полистирола блочным способом может проводиться по схеме полной и неполной конверсии. Термическая полимеризация в массе по непрерывной схеме проводится в системе последовательно соединённых 2–3 колонных аппаратов-реакторов с мешалками. Полимеризацию проводят постадийно в среде бензола – сначала при температуре 80–100 °С, а затем при 100–220 °С. Реакция прекращается при степени превращения стирола в полистирол в 80–90 % по массе (при методе неполной конверсии степень полимеризации доводят до 50–60 %). Непрореагировавший стирол-мономер удаляют из расплава полистирола вакуумированием, понижая содержание остаточного стирола в полистироле до 0,01–0,05 %. Непрореагировавший мономер возвращается на полимеризацию. Полистирол, полученный блочным методом, отличается высокой чистотой и стабильностью параметров. Данная технология наиболее эффективна и практически не имеет отходов.

Ход работы

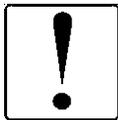
1. Нагревают над пламенем горелки или на асбестовой сетке плоский кусочек полистирола. Убеждаются, что в нагретом состоянии он легко изгибается и после охлаждения сохраняет приданную форму, т.е. обладает термопластичностью.

2. Нагревают стирол до сильного размягчения и прикасаются к нему лучинкой (или стеклянной палочкой). Если лучинку теперь отвести в сторону, за ней тянутся нити полистирола. Опыт свидетельствует о возможности получения волокон из полимера.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

3. Поджигают полистирол в пламени спиртовки. Он горит коптящим пламенем (по этому признаку его можно отличить от органического стекла – полиметилметакрилата, который горит некоптящим пламенем).



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

4. Получение стирола из полистирола. Разламывают какое-нибудь изделие из полистирола (вазочку, розетку, детскую игрушку) на мелкие кусочки. Собирают такую же установку, как и для термической деполимеризации полиметилметакрилата (Рис. 1) и помещают в неё кусочки полистирола. Процесс деполимеризации протекает при температуре свыше 300 °С. Опыт не доводят до разложения всего полистирола, иначе продукт получится сильно загрязненным другими веществами. Полученный стирол испытывают бромной водой и раствором перманганата калия.

Задание 4. Изучение свойств полиметилметакрилата.

Цель работы:

Изучить свойства полиметилметакрилата.

Исходные материалы и реактивы:

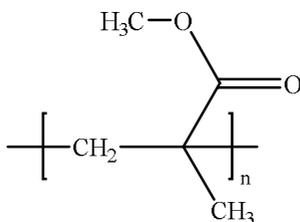
Плексиглас, ацетон, клей.

Приборы и оборудование:

Горелка, щипцы, груз (2 кг).

Краткие теоретические сведения.

Органическое стекло или полиметилметакрилат (ПММА) – акриловая смола, синтетический термопластичный виниловый полимер метилметакрилата, термопластичный прозрачный пластик. Может подвергаться окрашиванию и тонированию. Химическая формула:



Температура плавления: 160 °С. Плотность: 1,19 г/см³.

По механическим свойствам ПММА менее прочен, чем обычное силикатное стекло и подвержен царапинам; может быть легко деформирован в сложные формы при температурах выше +100 °С; при охлаждении приданная форма сохраняется, однако при термо- и вакуумформовании изделий возникают внутренние напряжения в местах

сгиба, что ведёт к последующему появлению микротрещин. ПММА легко поддаётся механической обработке обычным металлорежущим инструментом. Ударная прочность в 5 раз больше, чем у силикатного стекла. ПММА имеет малую теплопроводность (0,2–0,3 Вт/(м·К)) и хорошие электроизоляционные свойства.

На оргстекло воздействуют разбавленные фтористоводородная и синильная кислоты, а также концентрированные серная, азотная и хромовая кислоты. Растворителями оргстекла являются хлорированные углеводороды (дихлорэтан, хлороформ, метилен хлористый), альдегиды, кетоны и сложные эфиры. Также на него воздействуют спирты: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый. 10 %-й раствор этилового спирта при непродолжительном воздействии на оргстекло не действует. Оно устойчиво к действию влаги, бактерий и микроорганизмов; достаточно стабильно в условиях внешней среды, морозостойко. Оргстекло – легковоспламеняющийся материал (температура воспламенения +260 °С). УФ-лучи не вызывают пожелтения и деградации механических свойств акрилового стекла.

Оргстекло получают двумя способами: экструзией и литьём. Экструзионное оргстекло получают методом непрерывной экструзии (выдавливания) расплавленной массы гранулированного ПММА через щелевую головку с последующим охлаждением и резкой по заданным размерам.

Блочное – методом заливки мономера между двумя плоскими листами неорганического стёкла и дальнейшей его полимеризацией.

Ход работы

1. Нагревают над пламенем горелки или на асбестовой сетке пластинку из органического стекла, затем сгибают ее. Убеждаются, что полимер обладает термопластичностью.

2. Поджигают кусочек полиметилметакрилата. Он горит голубым некопящим пламенем с характерным потрескиванием; ощущается эфирный запах.

3. Плексиглас или готовые изделия из него можно распилить на пластины или куски желаемой формы и затем склеить их. Для этого склеиваемые поверхности смазывают ацетоном, затем накладывают друг на друга и держат под каким-либо тяжелым предметом. В качестве клея можно использовать клей БФ-2.

Задание 5. Сравнение свойств полимеризационных пластических масс.

Цель работы:

Изучить свойства полимеризационных пластических масс.

Исходные материалы и реактивы:

Кусочки полиэтилена, поливинилхлорида, полиметилметакрилата, полистирола, ацетон, бензол, концентрированная серная кислота, 10%-ный раствор гидроксида натрия.

Приборы и оборудование:

8 пробирок, асбестовая сетка, горелка, стеклянная палочка.

Ход работы

1. *Отношение к органическим растворителям.* В четыре пробирки помещают по кусочку пластмасс: полиэтилена, поливинилхлорида, полиметилметакрилата (органического стекла), полистирола – и приливают в каждую пробирку по 2 мл ацетона.

В следующие четыре пробирки к образцам пластмасс добавляют по 2 мл бензола. Через 30 мин проверяют состояние образцов и делают вывод об отношении пластмасс к ацетону и бензолу.

2. *Отношение к концентрированной серной кислоте.* В четыре пробирки помещают по кусочку пластмасс (см. опыт 1) и добавляют в каждую пробирку по 2 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирок осторожно встряхивают. Через 5 мин сливают кислоту и промывают образцы пластмасс водой. Делают вывод о влиянии концентрированной серной кислоты на каждую пластмассу.

3. *Отношение к действию щелочи.* В четыре пробирки помещают образцы пластмасс (см. опыт 1) и добавляют к ним по 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Через несколько минут раствор щелочи сливают, образцы промывают водой и делают вывод об отношении пластмасс к действию щелочи.

4. *Отношение к нагреванию.* Образцы пластмасс помещают на асбестовую сетку и осторожно нагревают. Через некоторое время прикасаются к каждому образцу стеклянной палочкой. Сравнивают скорость размягчения исследуемых пластмасс.

Результаты всех опытов записывают в таблицу:

Пластмасса	Отношение к				
	ацетону	бензолу	H ₂ SO ₄	NaOH	нагреванию
Полиэтилен					
Поливинилхлорид					
Полиметилметакрилат					
Полистирол					

Задание 6. Физические методы изучения полимеров.

Цель работы:

Ознакомится с физическими методами исследования полимеров. Определить температуру размягчения и условную температуру плавления.

ления исследуемого полимера.

Исходные материалы и реактивы:

Измельчённый полимер.

Приборы и оборудование:

Металлическая плита с термометром, электрическая плитка с возможностью плавной регулировки мощности, стеклянная палочка, капилляр длиной 40–50 мм, запаянный с одного конца, резиновое кольцо, пробка, пробирка, стакан с силиконовым маслом.

Краткие теоретические сведения

Практическое применение полимеров определяется не только их химическими свойствами, но также и физическими. К числу физических методов изучения полимеров относят рентгенографический, определение растворимости, определение температурных характеристик (температуры текучести, стеклования, размягчения, каплепадения, плавления). Определение температур размягчения и плавления полимера необходимо для выбора условий формования из него различных материалов (пластмасс, пленок, волокон).

Ход работы

1. *Определение температуры размягчения.* На металлическую плиту 1, обогреваемую снизу горелкой или электрической плиткой 2, включенной через реостат, помещают 1–2 г измельченного полимера 3. Металлическая плита имеет сбоку отверстие, в которое вставляется термометр 4. Определение проводится при постепенном нагревании плиты, а, следовательно, и полимера, который необходимо все время перемешивать стеклянной палочкой или шпателем. За температуру размягчения принимают температуру, при которой отдельные крупинки полимера начинают слипаться в комки.

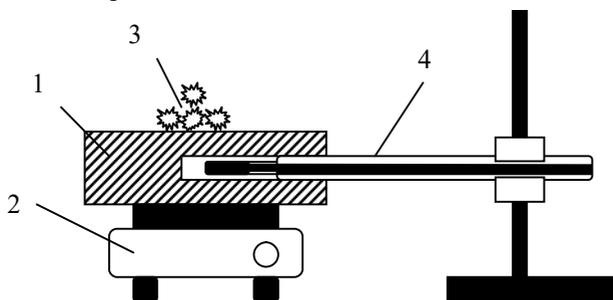


Рис. 4. Установка для определения температуры размягчения.

2. *Определение температуры плавления.* Условную температуру

плавления полимера (так как полимер полидисперсен и не плавится в точке) можно определять обычным методом, применяемым для определения температуры плавления кристаллических низкомолекулярных веществ, с помощью капилляра (Рис. 5). Тонкоизмельченный полимер помещают в капилляр 1 (длиной 40–50 мм, запаянный с одного конца), который скрепляют с термометром 2 резиновым кольцом 3. (Полимер в капилляре должен находиться на уровне ртутного шарика термометра.) Термометр с капилляром помещают на пробке 4 в сухую пробирку 5 так, чтобы он не прикасался к стенкам, нижний конец термометра должен находиться на 0,5 – 1 см выше дна пробирки.

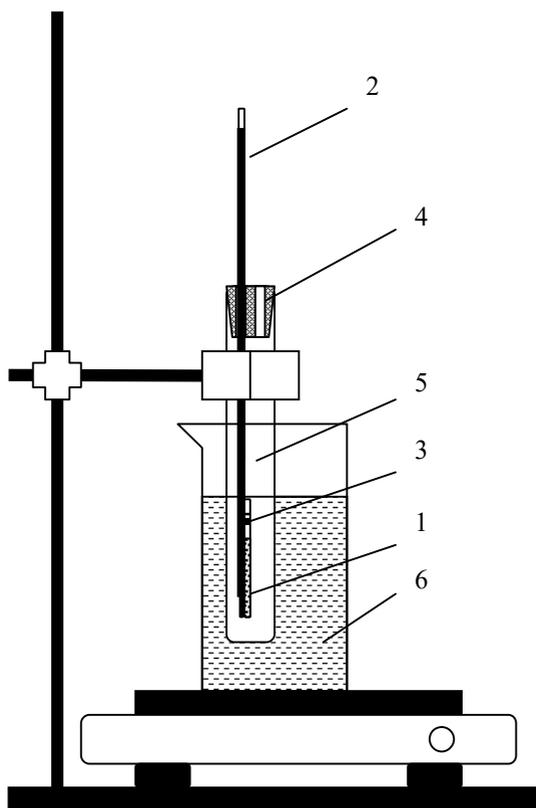


Рис. 5. Установка для определения температуры плавления.

Пробирку с термометром и капилляром помещают в стакан 6, на-

полненный высококипящей жидкостью (силиконовое масло, глицерин, концентрированная серная кислота и др.). стакан постепенно нагревают (скорость нагрева – 1 °С/мин) и наблюдают за изменением полимера в капилляре. Температуру, при которой полимер полностью расплавляется в капилляре, принимают за условную температуру плавления полимера.

Задание 7. Определение азота, серы, хлора и фтора в полимерах.

Цель работы:

Изучить химические методы определения азота, серы, хлора и фтора в полимерах. Проверить наличие указанных элементов в исследуемых образцах.

Исходные материалы и реактивы:

Натрий, дист. вода, 5%-ные р.-ры солей двух- и трехвалентного железа, 10–15%-ный р.-р. HCl, полиуретан или полиамидная смола, 5%-ный р.-р. ацетата свинца, 5–10%-ный р.-р. азотной кислоты, 5–10%-ный р.-р. азотнокислого серебра, р.-р. аммиака, 5%-ный р.-р. хлорида кальция, фторопласт, полифениленсульфид или резина, поливинилхлорид.

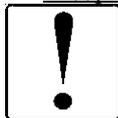
Приборы и оборудование:

8 пробирок, воронка, фарфоровая чашка, горелка, пробиркодержатель, штатив, фильтровальная бумага, скальпель, пинцет, пипетка, хим. стакан.

Краткие теоретические сведения

При качественном анализе полимеров на указанные элементы полимер сплавляют с калием или натрием. При этом происходит глубокое разложение полимера: водород частично выделяется в свободном виде, а частично дает гидроксид калия; кислород дает оксид калия; азот, сера, хлор и фтор дают соответственно цианистый калий, сульфид, хлорид и фторид калия. Эти вещества открываются обычными химическими методами.

Ход работы.

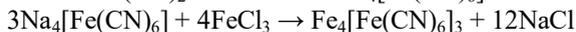
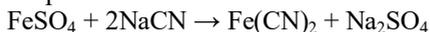


Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

1. **Открытие азота.** В сухую пробирку помещают кусок натрия размером с полгорошины и такое же количество полимера. Пробирку закрывают пробкой с небольшим отверстием и сильно нагревают смесь до ее полного сплавления. При этом обычно получается черная спекшаяся масса. Затем еще горячую пробирку опускают в небольшую фарфоровую чашку с 10–15 мл воды. При проведении этой операции

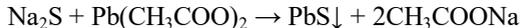
глаза нужно защищать очками, так как иногда протекает бурная реакция между водой и остатками непрореагировавшего натрия.

При наличии в полимере азота образуется цианид натрия. Для его открытия раствор отфильтровывают и делят на 4 части. Часть его переливают в пробирку и приливают небольшое количество 5%-ных растворов солей двух- и трехвалентного железа, например FeSO_4 и FeCl_3 . Затем раствор нагревают до кипения, охлаждают и подкисляют 10–15%-ным раствором соляной кислоты. При наличии азота раствор окрашивается в синий цвет за счет образования «берлинской лазури» – гексацианоферрата трехвалентного железа:

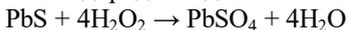


При стоянии раствора на дне пробирки образуется синий осадок берлинской лазури. Эту реакцию дают азотсодержащие полимеры: карбамидные, полиамидные, аминокформальдегидные, полиуретаны и т.д.

2. *Открытие серы.* Часть раствора, оставшуюся от анализа на азот, переливают в пробирку и приливают к нему 5%-ный раствор ацетата свинца. При наличии в полимере серы образуется черный осадок сульфида свинца:



Под действием перекиси водорода осадок становится белым:



Сульфид натрия образуется за счет отнятия серы от полимера при его сплавлении с натрием.

Реакцию на серу дают серосодержащие полимеры, например тиокарбамидные, сульфифенольные и т.д.

3. *Открытие хлора.* Часть раствора, оставшуюся после открытия азота, подкисляют 5–10%-ным раствором азотной кислоты и прибавляют несколько капель 5–10%-ного раствора азотнокислого серебра. Образование белого осадка хлорида серебра указывает на наличие хлора. Осадок хлорида, в отличие от осадков бромидов и иодидов серебра, растворим в растворе аммиака.

4. *Открытие фтора.* Часть раствора, оставшуюся от открытия азота, переливают в пробирку, подкисляют разбавленной соляной кислотой и прибавляют несколько капель 5%-ного раствора хлорида кальция. При наличии фтора постепенно выпадает белый хлопьевидный осадок фторида кальция. Иногда осадок становится заметным только через 1 – 1,5 часа.

Задание 8. Открытие в полимерах функциональных групп.

Цель работы:

Изучить химические методы определения функциональных групп в полимерах.

Исходные материалы и реактивы:

Исследуемый полимер неизвестного состава, дист. вода, холодная вода, насыщенный р.-р. $K_2Cr_2O_7$ в 10%-ном р.-р. H_2SO_4 , р.-р. хлорной извести, р.-р. $FeCl_3$, бромная вода, $NaOH$, свежеприготовленный хлорид фенилдиазония, аммиачный раствор гидроксида серебра, реактив Фелинга, 1%-й р.-р. пирогаллола, 0,5%-й р.-р. резорцина, метиловый спирт, ацетон, 30%-й р.-р. анилина в уксусной кислоте, этиловый спирт, р.-р. дифениламина в H_2SO_4 .

Приборы и оборудование:

Пробка с изогнутой газоотводной трубкой, штатив, пробирки, мерная пипетка, горелка, стакан, термометр до $150\text{ }^\circ\text{C}$, пробка с отверстиями для термометра и отвода газов.

Краткие теоретические сведения

Открытие в полимерах функциональных групп при наличии результатов качественного анализа во многих случаях позволяет установить примерный состав и строение полимера. Открытие функциональных групп обычно проводится после деструктивного разложения полимера путем его нагревания с последующим исследованием продуктов разложения. Иногда это разложение осуществляется путем воздействия химических реагентов.

Ход работы.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

Для термического разложения полимера 10–12 г его помещают в пробирку из тугоплавкого стекла 1, закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой 3, конец которой помещают в другую пробирку 4 (приемник), содержащую 10 мл воды (Рис. 6). Во избежание засасывания воды газоотводную трубку держат у поверхности или погружают ее в воду не более чем на 2–3 мм. Пробирку с полимером сильно нагревают до полного разложения вещества, а уходящие пары улавливают в приемнике. Водный раствор продуктов разложения может содержать анилин, фенол, альдегиды, фурфурол, уксусную кислоту, стирол и метилметакрилат.

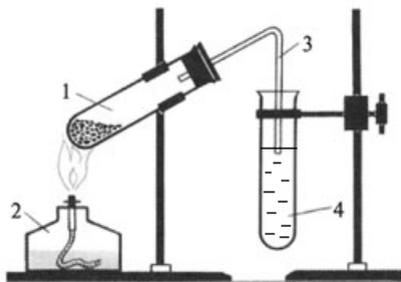


Рис. 6. Установка для термического разложения полимеров.

1. *Открытие анилина.* К 1 мл полученного раствора прибавляют 1 мл насыщенного раствора дихромата калия в 10%-ном растворе серной кислоты. Появление синей, а затем черной окраски указывает на наличие анилина. В присутствии водного раствора хлорной извести раствор окрашивается при наличии анилина в фиолетовый цвет.

2. *Открытие фенола.* В три пробирки наливают по 1 мл раствора продуктов термического распада. В первую пробирку добавляют раствор хлорида железа (III) – при наличии фенола раствор окрашивается в фиолетовый цвет. При добавлении во вторую пробирку избытка бромной воды выпадает объемистый осадок трибромфенола. При добавлении в третью пробирку нескольких капель щелочи и свежеприготовленного хлорида фенилдиазония выпадает желтый осадок оксиазобензола.

3. *Открытие альдегидов.* К 1 мл водного раствора продуктов термического разложения полимера прибавляют аммиачный раствор гидроксида серебра и раствор подогревают до 70–80°C. При наличии альдегидов на стенке пробирки образуется серебряное зеркало:



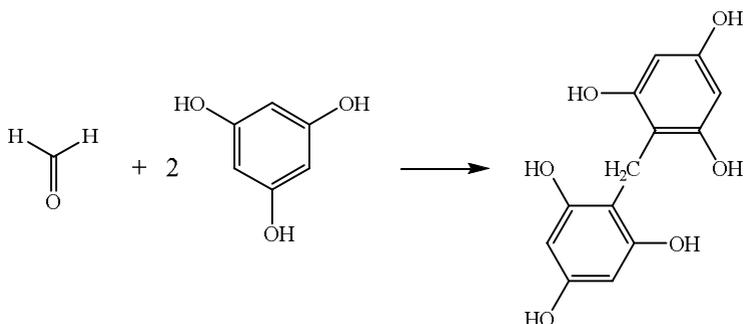
Наличие альдегидов можно также открыть с помощью фелинговой жидкости. После приливания реактива Фелинга к 1 мл водного раствора продуктов термического разложения полимера и нагревания выпадает красный осадок оксида меди (I):



В тех случаях, когда необходимо идентифицировать альдегиды, использованные для получения полимера, проводят следующие реакции.

Для открытия формальдегида к 1 мл 1%-ного раствора пирогаллола прибавляют 2–3 капли испытуемого раствора и 2 мл концен-

трированной серной кислоты. Появление белого осадка бис-(триоксифенил)-метана указывает на наличие формальдегида:



Бис-(триоксифенил)-метан окисляется и дает окрашенные продукты красного цвета.

Весьма чувствительной является реакция формальдегида с резорцином. В 1 мл водного раствора продуктов разложения полимера прибавляют 1 каплю 0,5%-ного раствора резорцина и в эту смесь, наклонив немного пробирку, по стенке приливают 2–3 мл концентрированной серной кислоты, чтобы образовалось два слоя. При наличии формальдегида на границе между нижним, сернокислотным, слоем и верхним, водным, появляется красно-фиолетовое кольцо, а затем – белый осадок, постепенно изменяющий свой цвет на красно-фиолетовый.

Если раствор содержит ацетальдегид, подобная же реакция с резорцином дает ярко-зеленое кольцо. Для открытия ацетальдегида можно также провести его конденсацию в присутствии едкого натра. Для этого к прозрачному 20%-ному раствору едкого натра прибавляют водный раствор продуктов разложения полимера и смесь нагревают. При наличии ацетальдегида раствор сначала желтеет, а затем становится темным за счет образования продуктов конденсации ацетальдегида.

Бензальдегид можно легко открыть по своеобразному запаху горького миндаля. Можно также несколько капель раствора поместить на часовое стекло и оставить на 10–15 мин. За счет окисления бензальдегида на поверхности раствора постепенно образуются белые кристаллы бензойной кислоты, которые плохо растворимы в воде. При добавлении нескольких капель метилового спирта кристаллы должны перейти в раствор. Добавление хлорида железа (III) приводит к образованию желтого осадка гексабензоата железа (III) – $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6](\text{OH})_3$, который растворяется в ацетоне.

Для открытия фурфурола к 1 мл водного раствора продуктов термического разложения полимера прибавляют несколько капель 30%-ного раствора анилина в уксусной кислоте. При наличии фурфурола наблюдается красное окрашивание.

4. *Открытие уксусной кислоты.* В водном растворе продуктов термического разложения полимера присутствие уксусной кислоты открывается по запаху. К 1 мл испытуемого раствора можно прилить 2 мл этилового спирта и несколько капель концентрированной серной кислоты. При нагревании появляется запах уксусноэтилового эфира.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

5. *Открытие стирола и метилметакрилата.* 3–4 г полимера нагревают на пламени в пробирке с газоотводной трубкой и продукты разложения собирают в приемнике – пробирке, погруженной в холодную воду или охлаждающую смесь.

Стирол и метилметакрилат открывают по запаху, а также по их температурам кипения. С этой целью пробирку с жидким продуктом разложения закрывают пробкой с вставленным термометром. Ртутный шарик термометра должен находиться на расстоянии 5 мм от поверхности жидкости. В пробке нужно сделать отверстие для выхода паров.

Для определения температуры кипения пробирку нагревают до кипения жидкости и наблюдают за показаниями термометра. Температура кипения полистирола 146 °С, метилметакрилата – 100,8 °С.

6. *Открытие нитросоединений.* На кусочек полимера наносят раствор дифениламина в серной кислоте. Появление синего окрашивания указывает на наличие нитросоединений.

Задание 9. Распознавание полимеров и пластмасс.

Цель работы:

Изучить способы идентификации распространенных полимеров по их физико-химическим свойствам.

Исходные материалы и реактивы:

Исследуемые полимеры (полиэтилен, ПВХ, политетрафторэтилен, полистирол, полиметилметакрилат, фенолформальдегид, аминопласт), растворители (ацетон, бензол, дихлорэтан, спирт), дист. вода, растворы KMnO_4 , Vg_2 , универсальная индикаторная бумага, 5%-ные р.-ры солей двух- и трехвалентного железа, 10–15%-ный р.-р. HCl , 5%-ный р.-р. ацетата свинца, 5–10%-ный р.-р. азотной кислоты, 5–10%-ный р.-р. AgNO_3 , р.-р. аммиака, 5%-ный р.-р. CaCl_2 .

Приборы и оборудование:

Пробирки, горелка, пинцет, корковая пробка с изогнутой газоотводной трубкой, медная проволока, воронка, фарфоровая чашка, горелка, пробиркодержатель, штатив, фильтровальная бумага, скальпель, пинцет, пипетка, хим. стакан.

Краткие теоретические сведения

Качественное определение типа полимера или полимерного материала (пластмасс, волокон) начинают с определения некоторых его свойств: физического состояния, цвета, прозрачности, запаха, температуры размягчения, растворимости в органических растворителях и др. Одновременно сравнивают свойства образца со свойствами известных полимеров. После этого проводят термическое разложение полимера при обычном горении и пиролизе, а также определяют наличие элементов азота, серы, галогенов.

Изделия из *полиэтилена* легче воды, жирные на ощупь, при нагревании быстро размягчаются, горят голубоватым пламенем, при этом ощущается слабый запах расплавленного парафина. В термостате при температуре 100–120 °С размягчаются. Для опыта могут быть использованы полиэтиленовая электроизоляция, пленочные материалы, флаконы, пробки от бутылок и т.д.

Полихлорвиниловые материалы (винипласт и пластикат) распознаются по отщеплению хлороводорода при нагревании исследуемого образца в пробирке (обрезков клеенки, накидки, электроизоляции и т.п.). Хлороводород определяется по запаху, с помощью влажной лакмусовой бумажки или по образованию дымка хлорида аммония при поднесении к пробирке палочки, смоченной раствором аммиака. Полихлорвинил горит в пламени с обильным выделением копоти. Размягчается при температуре около 60–66 °С.

Изделия из *политетрафторэтилена* жирные на ощупь, матового цвета, напоминают по внешнему виду воск, не горят, плавятся лишь в сильном пламени.

Полистирол бывает прозрачный и непрозрачный, легко размягчается при нагревании, горит коптящим пламенем, выделяя при этом запах мономера. Изделия из полистирола хрупки, при постукивании звенят. Размягчается полистирол при 80 °С. В качестве образцов для исследования могут быть использованы вазочки, розетки, обломки шкатулки, детские игрушки и т.п.

Полиметилметакрилат (листовое органическое стекло, письменные приборы, линейки, ручки, зубные щетки и т. д.) внешне очень похож на прозрачный полистирол. Отличить от последнего его можно по отсутствию звонкости и хрупкости, горит голубоватым пламенем без

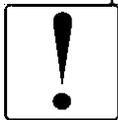
копоти, при этом слышится характерное потрескивание и выделяется эфирный запах.

Фенолформальдегидные пластмассы известны в виде различных электродеталей черного и темно-коричневого цвета (штепсельные розетки, выключатели, телефонные трубки и другие изделия). При нагревании они не размягчаются и не плавятся, а разлагаются, при этом обнаруживается запах фенола и формальдегида. Фенол можно обнаружить, если порошкообразную пластмассу прокипятить в течение 20–30 мин с водой и затем на профильтрованный раствор подействовать бромной водой или раствором хлорного железа. Горят фенопласты только в пламени.

Аминопласты (мочевиноформальдегидные и др.) обычно бывают окрашены в самые разнообразные светлые тона. Из них готовят такие распространенные изделия, как тарелки, бутербродницы, бритвенные приборы, детские песочницы и т.д. При нагревании аминопласты не плавятся, а разлагаются, выделяя летучие продукты с неприятным запахом аммиака и аминов, окрашивающие лакмусовую бумажку в синий цвет. Горят в пламени с трудом, при этом обугливаются.

Ход работы.

1. Образцы полимеров помещают в растворители и наблюдают.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Образец полимера вносят в наружную часть пламени горелки и визуально наблюдают. При легком воспламенении его сразу выносят из пламени. Если образец плавится и съедается, его держат в огне до воспламенения, но не более 10 с. Воспламенившийся материал наблюдают вне пламени горелки в течение первых 2 с. Замечают запах продуктов горения, а затем по запаху и характеру горения определяют тип полимера по таблице «Определение типа полимеров, пластмасс».



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

3. Если по характеру горения трудно определить тип полимера, то проводят пиролиз. Образец помещают в пробирку (длиной 75 мм и диаметром 10 мм), которую закрывают корковой пробкой с вставленной в нее изогнутой стеклянной трубкой. Второй конец трубки опускают в другую пробирку, наполненную водой, для улавливания газообразных продуктов пиролиза (Рис. 6). Пробирку с образцом нагревают на пламени горелки в течение 3–5 мин, затем анализируют

водный раствор продуктов пиролиза: определяют среду (кислую или щелочную) раствора, действуют реактивами AgNO_3 , BaCl_2 и др. Тип полимера находят, исходя из анализа продуктов пиролиза, пользуясь таблицей «Определение типа полимеров, пластмасс».

4. Проводят качественный анализ полимеров на присутствие азота, серы, галогенов. При анализе на галогены кусочек полимера растворяют в соответствующем растворителе. Медную проволоку смачивают полученным раствором и вносят в пламя горелки. В присутствии галогенов пламя окрашивается в зеленый цвет.

Оформление результатов работы. Все результаты качественного определения типов полимеров запишите в таблицу:

№	Цвет	Тактильные свойства	Растворимость в				Характер горения	Запах продуктов горения	Анализ продуктов пиролиза	Полимер
			ацетоне	бензоле, ксилоле	дихлорэтаноле	этаноле				

Определение типа полимеров, пластмасс

Название полимера	Характер горения	Исследование продуктов пиролиза				Действие растворителей на полимеры			
		Запах	pH	KMnO ₄ , Br ₂	AgNO ₃	ацетон	бензол	дихлорэтан	спирт
Полиэтилен	Горит синеватым пламенем, при горении отделяются капли полиэтилена. Горит и вне пламени	Горячей свечи (парафина)	≈ 7	Обесцвечивается	—	—	—	—	—
Полистирол	Горит (и вне пламени), пламя яркое, желто-белое, коптящее	Сладковатый, цветочный	≈ 7	Обесцвечивается	—	Набухает	Набухает	Набухает	—
Поливинилхлорид	Горит коптящим пламенем, вне пламени не горит	Цветочный (сладкий)	< 7	Не обесцвечивается	Выделяется белый осадок	—	Набухает	Набухает	—
Полиметилметакрилат	Горит голубым пламенем, иногда с небольшой белой вертушкой	Цветочно-плодовый	< 7	Обесцвечивается (разлагается выше 350 °С)	Раствор мутнеет	—	—	—	—
Фторопласт	Не горит	Нет	< 7	Обесцвечивается	—	—	—	—	—
Фенолформальдегидные смолы	Горит с трудом, вне пламени гаснут	Резкий, фенола	≥ 7	Не исследуются	—	—	—	—	Медленно
Мочевинно-формальдегидные смолы	Не воспламеняются, сохраняют свою форму, обугливаясь	Аммиака, формальдегида	> 7	Не исследуются	—	—	—	—	+

Задания для самоконтроля

1. На какие классы можно разделить пластмассы на основании их состава и по отношению к температуре?
2. Рассмотрите понятие термопластичных и термореактивных полимеров на примере фенолформальдегидных смол (укажите типы смол и их свойства).
3. Какие явления могут наблюдаться при постепенном нагревании полимера до относительно высокой температуры?
4. Как называется температурный переход из стеклообразного состояния в высокопластическое и из высокопластического в вязкотекучее?
5. Как структура молекул полимеров влияет на их физико-механические свойства?
6. Напишите схемы строения атактического, синдиотактического и изотактического полипропиленов. Чем различаются их свойства?
7. Имеется ли сходство в строении полиэтилена и предельных углеводородов?
8. Полистирол в отличие от полиэтилена горит на воздухе сильно коптящим пламенем. Чем это объясняется?
9. Назовите полимеры, содержащие галогены, и укажите, какие из них химически наиболее инертны.
10. Заполните таблицу «Важнейшие полимеры»:

Название полимера	Мономеры	Формула полимера	Способ получения	Основные свойства и применение
1. Полиэтилен				
2. Полипропилен				
3. Поливинилхлорид				
4. Полистирол				
5. Полиметилметакрилат				
6. Фенолформальдегидная смола				

11. Заполните таблицу «Важнейшие фенопласты»:

Характеристика фенопластов	Виды фенопластов				
	текстолит	волокнит	гетинакс	стеклопласт	карболит
Исходные вещества и материалы					
Свойства					
Применение					

12. Какие вещества обычно содержатся в пластмассах (кроме основного высокомолекулярного соединения)? Какова роль этих веществ? Как называются такие пластмассы?

13. Рассмотрите процессы, протекающие при отвердении смол (новолачных, резольных, глифталевых).

14. Какие существуют способы формования пластмасс?

15. Для анализа полимер сильно нагрели в пробирке с газоотводной трубкой, опущенной в другую пробирку с водой. К воде прилили раствор аммиака и нитрата серебра, а затем смесь нагрели. На стенках пробирки образовалось серебряное зеркало. Какое заключение можно сделать о составе полимера?

16. В пяти пробирках находится крошка следующих пластмасс: полистирола, полиэтилена, полиметилметакрилата, капрона, аминопласта. С помощью таблицы распознавания пластмасс составьте план-схему распознавания пластмасс с указанием последовательности всех операций.

17. Полимеризацией трифторхлорэтилена получают очень ценную пластмассу фторотен, противостоящую действию горячей серной кислоты, металлического натрия и т.п. Составьте схему полимеризации.

18. Предложите способ получения полиэтилена и полипропилена из природного газа. Напишите уравнения реакций, укажите оптимальные условия их протекания.

19. Сколько мономерных звеньев входит в макромолекулу поливинилхлорида с молекулярной массой 350000?

20. Сколько полиэтилена можно получить из 784 м³ (при н.у.) этилена, если выход полимера составляет 92%? Укажите степень полимеризации. (Ответ: 901,6 кг; $n = 32$)

21. Для синтеза фенолформальдегидной смолы на 1 моль фенола берут 1 моль формальдегида и 0,13 моль аммиака. Сколько 32%-ного раствора формалина и 25%-ного аммиака потребуется на получение 1 кг фенолформальдегидной смолы? (Ответ: 8,84 г; 993,7 г)

РАЗДЕЛ 3. ВОЛОКНА И ТКАНИ

Программные вопросы

Химические волокна, их классификация, основные свойства и применение. Типовые методы формирования химических волокон из растворов и расплавов. Производство искусственных волокон на основе целлюлозы: вискозного и ацетатного. Химизм процессов. Производство синтетических волокон из лавсана (полиэтилентерефталата) и капрона (поликапролактама). Химизм процессов.

Теоретическая часть

Изучая химические волокна, необходимо подчеркнуть, что это волокна, формируемые из органических природных или синтетических полимеров. В зависимости от типа исходного сырья химические волокна делят на синтетические (из синтетических полимеров) и искусственные (из природных полимеров). Иногда к химическим волокнам относят также волокна, получаемые из неорганических соединений (стеклянные, металлические, базальтовые, кварцевые).

Синтетические волокна в промышленности получают из полиамидов, полиэфиров, полиакрилонитрила, полиолефинов, поливинилхлорида, поливинилового спирта.

Производство синтетических волокон складывается из следующих стадий: 1) приготовление прядильного расплава (полиамиды, полиэферы, полиолефины) или раствора (полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливиниловый спирт) с последующим удалением из них примесей и пузырьков воздуха; 2) формование волокна из раствора (расплава) с последующим вытягиванием в пластичном состоянии и термофиксацией; 3) отделка сформованных волокон (обработка различными реагентами, замасливание, сушка, кручение, упаковка).

Разнообразие свойств исходных полимеров и наличие в них различных реакционноспособных групп позволяет методами модификации получать синтетические волокна с самыми различными свойствами.

Синтетические волокна выпускают в виде моноволокон, текстильных или технических нитей и штапельного волокна. Прочность синтетических волокон может достигать $1,2 \text{ Гн/м}^2$ (20 кгс/мм^2), высокоэластическая деформация составляет от 2 до 1000%. Текстильные и физико-химические показатели синтетических волокон гораздо разнообразнее, чем у искусственных волокон. Производство синтетических волокон развивается быстрее производства искусственных волокон, что объясняется доступностью исходного сырья, быстрым развитием про-

изводства разнообразных полимеров и, особенно, разнообразием свойств и высоким качеством синтетических волокон.

Искусственные волокна включают вискозные волокна, медно-аммиачные волокна, белковые волокна и альгинатные волокна. Вискозные и медноаммиачные волокна, состоящие из гидратцеллюлозы, называют также гидратцеллюлозными волокнами.

Сырьем для производства вискозных, медноаммиачных и ацетатных волокон служит сульфитная или сульфатная древесная целлюлоза. Медноаммиачные и ацетатные волокна часто получают из хлопковой целлюлозы (хлопкового пуха и подпушка).

Общая схема производства искусственных волокон включает следующие стадии: 1) подготовку сырья; 2) получение прядильного раствора; 3) очистку прядильного раствора, удаление из него воздуха, введение добавок; 4) формирование волокна мокрым или сухим способом; 5) отделку и сушку. Сформованные нити подвергают кручению, перемотке и упаковке.

Искусственные волокна выпускают в виде текстильной (для производства изделий народного потребления) и кордной (для изготовления автомобильных шин) нитей, а также в виде штапельного волокна (короткие отрезки одиночных тонких волокон). Последнее перерабатывают в чистом виде или в смеси с шерстью или другими волокнами при производстве различных тканей. К недостаткам гидратцеллюлозных и белковых волокон следует отнести недостаточную водостойкость и легкую сминаемость. Однако производство гидратцеллюлозных волокон продолжает развиваться благодаря ряду ценных качеств (например, хорошим гигиеническим свойствам вискозного волокна), дешевизне, доступности исходного сырья и химикатов.

Лабораторный практикум

Задание 1. Получение искусственного волокна (медноаммиачного шелка).

Цель работы:

Изучить методы получения искусственного волокна на примере медноаммиачного шелка.

Исходные материалы и реактивы:

Дист. вода, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, р.-р. аммиака (конц.), вата, р.-р. H_2SO_4 (1:5).

Приборы и оборудование:

Хим. стакан, стеклянная палочка, воронка Бюхнера, насос Камовского, капрон, колба Бунзена, пробка с отверстием, вакуумный шланг,

кристаллизатор, шприц, пинцет.

Краткие теоретические сведения

Медноаммиачный шелк изготавливается в промышленности и в настоящее время, и по ряду показателей он превосходит распространенный вискозный шелк (по тонкости нити, блеску и прочности). На медноаммиачном способе проще всего показать основную идею получения любого искусственного (несинтетического) волокна: растворение клетчатки в подходящем растворителе и последующее выделение ее из раствора.

Ход работы.

Для получения медноаммиачного шелка сначала готовят медноаммиачный раствор. Для этого берут основной карбонат меди (малахит) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, который небольшими порциями добавляют в концентрированный водный раствор аммиака и перемешивают стеклянной палочкой. Малахит добавляют до тех пор, когда во взятом объеме раствора аммиака последняя порция малахита уже не растворяется. После отстаивания раствор сливают в другой стакан. В полученном медноаммиачном растворе при перемешивании стеклянной палочкой растворяют комочки ваты до образования сиропообразной массы темно-синего цвета. В полученном прядильном растворе не должно содержаться нерастворенных кусочков ваты. Чтобы освободиться от них, раствор следует профильтровать, но так как он разрушает фильтровальную бумагу, можно воспользоваться капроновым чулком, сложив его в несколько слоев. Для быстроты фильтрования используют воронку Бюхнера и насос Камовского.

Для получения нитей из прядильного раствора в кристаллизатор или широкую стеклянную банку наливают раствор серной кислоты (1:5). Сам прядильный раствор наливают в шприц и, медленно надавливая на поршень, вносят конец иглы в раствор кислоты. Первые же капли, появляющиеся из отверстия иглы, коагулируют в растворе. Их захватывают пинцетом (не руками!) и медленно проводят в жидкости через весь объем, продолжая при этом равномерно давить другой рукой на поршень шприца. Так можно получить нить такой длины, какую допускает размах рук. Конец нити можно намотать на стеклянную палочку или трубку и постепенно вытягивать ее, все время наматывая на стекло. Затем нить промывают большим количеством воды и подсушивают на воздухе.

Задание 2. Изучение свойств хлопкового и искусственных волокон.

Цель работы:

Изучить и сравнить свойства хлопкового и искусственных волокон.

Исходные материалы и реактивы:

HNO₃ (конц.), 25% р.-р. H₂SO₄, 10% р.-р. NaOH, ацетон, ацетатное, хлопковое и вискозное волокна (ткани).

Приборы и оборудование:

Пробирки, стеклянная палочка, асбестовая сетка, горелка, вытяжной шкаф.

Краткие теоретические сведения

Волокно хлопка представляет собой одну растительную клетку, развивающуюся из кожуры семени. Толщина одного волокна – 15–25 мкм; в зависимости от длины волокна (от 5 до 60 мм). Волокно представляет собой полую трубочку, завитую вокруг своей оси (7–10 раз на 1 мм). По мере созревания волокна, растут отложения целлюлозы, в результате чего прочность волокна возрастает. По химическому составу на 95 % состоит из целлюлозы, остальные 5 % – жировые и минеральные примеси.

Обладает высокой гигроскопичностью (способностью впитывать влагу). Волокно при набухании увеличивается примерно на 40 % по объёму. В отличие от других тканей, у хлопка при намокании прочность не понижается, а повышается (примерно на 15 %). По прочности сравним с шёлком (если сравнивать разрывную нагрузку натуральных волокон); уступает по прочности льну и превосходит шерсть. Как и все натуральные ткани, чувствителен к свету – после 940 часов воздействия солнечных лучей прочность снижается вдвое. Более, чем шёлк, чувствителен к длительному воздействию высоких температур – после трёх суток нагревания до 150 °С прочность уменьшается вдвое. Термопластичен – способен «запоминать» форму после нагревания (другими словами – поддаётся утюжке), что позволяет добавлять хлопок в костюмные ткани из синтетических волокон для улучшения свойств. Обладает хорошими теплозащитными характеристиками за счёт полого строения волокна. Ткани без обработки легко сминаются и истираются; устойчивость к истиранию решается добавлением синтетических тканей (капрона); повышенная сминаемость устраняется после так называемой несминаемой отделки мочевиноформальдегидной или меламинформальдегидной смолой.

Как и другие натуральные волокна, не растворяется в органических растворителях (например, в муравьиной кислоте, уксусе, спирте). Однако, чувствителен к действию неорганических кислот и щелочей; обработка щелочами (например, едким натром), что применяется при изготовлении ткани. При горении хлопок источает запах жжёной бумаги.

Вискозное волокно (от латинского *viscosus* – клейкий) – искусст-

венное волокно, получаемое переработкой природной целлюлозы. Производится в виде текстильных и кордовых нитей и штапельного волокна.

Процесс получения вискозного волокна состоит из следующих стадий:

- Получение из целлюлозы прядильного раствора – вискозы (ксантогената целлюлозы).
- Формование мокрым методом нити продавливанием вискозы через фильеры в кислотную ванну с регенерацией целлюлозы.
- Отделка и сушка.

Вискозное волокно легко окрашивается красителями для натуральных волокон (хлопка, льна), гигроскопично, что обуславливает высокие гигиенические качества ткани из него, и, благодаря доступности исходного сырья и реактивов, используемых в производстве, относительно недорого.

К недостаткам вискозного волокна относятся лёгкая сминаемость, значительная потеря прочности в мокром состоянии и недостаточная устойчивость к истиранию.

Ацетатные волокна — один из основных видов искусственных волокон; получают из ацетилцеллюлозы. В зависимости от типа исходного сырья различают триацетатное волокно (из триацетилцеллюлозы) и собственно ацетатные волокна (из частично омыленной, т. е. вторичной, ацетилцеллюлозы).

Ацетатные волокна формируют из растворов ацетилцеллюлозы в органических растворителях (триацетилцеллюлозу — в смеси метилхлорида и спирта, вторичную ацетилцеллюлозу — в ацетоне), обычно по так называемому сухому методу. По этому методу получают филаментные нити, т. н. ацетатный шёлк. При получении ацетатного штапельного волокна формование ведут по сухому или мокрому методу.

Ацетатные волокна вдвое превосходят вискозные и медноаммиачные волокна по эластичности; поэтому ткани из них отличаются пониженной сминаемостью. Кроме того, ацетатные волокна приятны на ощупь, мягки, обладают способностью пропускать ультрафиолетовые лучи. Окрашиваются ацетатные волокна только специальными типами красителей, которые непригодны для большинства других волокон. Триацетатное волокно характеризуется более низкой гигроскопичностью, но большей эластичностью и меньшей сминаемостью, чем изделие из ацетатного волокна. Ацетатные волокна растворимы в ацетоне.

Прочность при разрыве ацетатных волокон невысока (разрывная длина 11–13 мм). Потеря прочности при испытании в мокром состоянии

для ацетатного волокна составляет 40–45 %, а для триацетатного 15–20 %. Ацетатные волокна характеризуются недостаточно высокой термостабильностью: выше 160–170 °С изменяется форма изделий из этого волокна, при 210 °С начинается его термический распад. Ацетатные волокна малоустойчивы к действию даже разбавленных растворов щелочей, например, стиральной соды. К недостаткам изделий из ацетатных волокон относятся также низкая устойчивость к истиранию и высокая электризуемость.

Ход работы

1. Наливают в четыре пробирки по 1,5–2 мл концентрированной азотной кислоты, 25%-ного раствора серной кислоты, 10%-ного раствора гидроксида натрия, ацетона. В каждую пробирку опускают небольшой кусочек вискозного волокна (или ткани). Размешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой в течение 2–3 мин. Результаты опыта записывают в таблицу.

Опыт повторяют с образцами ацетатного и хлопкового волокна. Можно ли чистить платья из вискозного и ацетатного шелка ацетоном?



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Для определения отношения волокон к нагреванию помещают образцы исследуемых волокон на асбестовую сетку и поджигают их лучинкой.

Результаты записывают в таблицу:

Волокно	Отношение к действию				Характер горения
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	ацетона	
Хлопковое					
Вискозное					
Ацетатное					

Задание 3. Отличие искусственного шелка от натурального.

Цель работы:

Изучить и сравнить свойства искусственного и натурального шелка.

Исходные материалы и реактивы:

HNO₃ (конц.), р.-р. аммиака, волокна искусственного и натурального шелка.

Приборы и оборудование:

Хим. стаканы, спички.

Краткие теоретические сведения

Искусственный шелк состоит из молекул углеводов, а в состав натурального шелка входят белковые вещества. Поэтому их можно различить используя характерную реакцию на белки.

Ход работы

1. В самом простом случае искусственный шелк отличают от натурального следующим способом. Нить поджигают. В случае искусственного шелка не замечается никакого характерного запаха. Если же сжечь нить натурального шелка, то ощущается запах жженных волос.

2. Более точно искусственный шелк от натурального можно отличить химическим способом, используя характерную реакцию на белки, например нить опускают в концентрированную азотную кислоту. Нить натурального шелка окрашивается в желтый цвет, а если такую же нить опустить в раствор аммиака, то желтая краска переходит в ярко-оранжевую. Нити из искусственного шелка своей окраски не изменяют.

Задание 4. Изучение свойств синтетического волокна капрона.

Цель работы:

Изучить свойства капронового волокна.

Исходные материалы и реактивы:

H₂SO₄ (конц.), 10% р.-р. щёлочи, ацетон, капрон, хлорин, хлопчатобумажная ткань, листы тонкой резины.

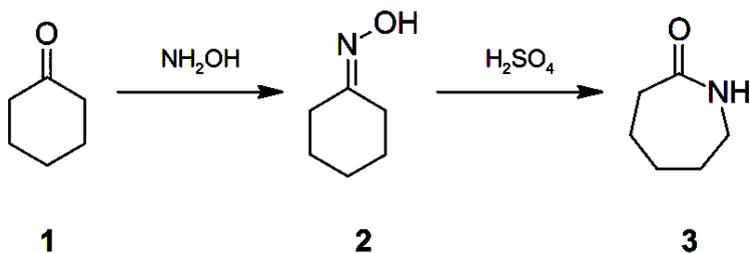
Приборы и оборудование:

Пробирки, пробирка с отверстием в дне, грелка, щипцы, стеклянная палочка, тигель, металлическая формочка, утюг, два листа металла, кирпич, ножницы.

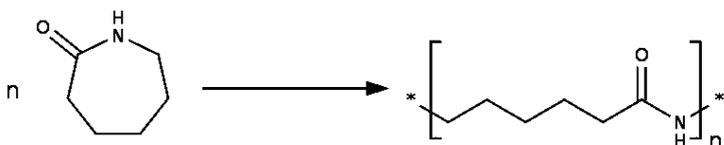
Краткие теоретические сведения

Капрон (поли-ε-капроамид, нейлон-6, полиамид 6) – синтетическое полиамидное волокно, получаемое из нефти, продукт полимеризации капролактама. Формула полимера имеет вид $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$.

Для получения капрона сначала фенол путём гидрирования превращают в циклогексанон. Также циклогексанон может быть получен с помощью фенольного гидрирования и последующего окисления бензола. Затем циклогексанон 1 действием гидроксилamina переводят в циклогексаноноксим 2, а из него в ходе бекмановской перегруппировки под действием серной кислоты получают капролактама 3:



Синтез поликапролактама (то есть капрона) проводится гидролитической полимеризацией расплава капролактама по механизму «раскрытие цикла – присоединение»:



Капрон или капроновое волокно — бело-прозрачное, очень прочное вещество. Эластичность капрона намного выше, чем у шёлка. Капроновая нить диаметром 0,1 миллиметра выдерживает груз массой 0,55 кг. Наряду с высокой прочностью капроновые волокна характеризуются устойчивостью к истиранию, действию многократной деформации (изгибов).

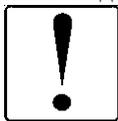
Капроновые волокна не впитывают влагу, поэтому не теряют прочности во влажном состоянии. Однако капроновое волокно малоустойчиво к действию кислот – макромолекулы капрона подвергаются гидролизу по месту амидных связей. Сравнительно невелика и терmostойкость капрона. При нагревании его прочность снижается, при 215 °С происходит плавление.

Изделия из капрона и в сочетании с капроном широко используются в быту. Из капроновых нитей шьют одежду, из кордной ткани делают каркасы авто- и авиапокрышек. Будучи термопластичной, капроновая смола используется и в качестве пластмассы для изготовления деталей машин и механизмов – зубчатых колёс, втулок, подшипников и т. п., отличающихся большой прочностью и износостойкостью.

Ход работы

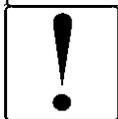
1. В три пробирки с концентрированной серной кислотой, 10%-ным раствором щелочи и ацетоном помещают образцы капрона. Замечают, что растворение капрона происходит только в кислоте. Если имеется волокно хлорин, следует проверить, что оно химически устойчивее капрона, так как не растворяется не только в щелочи, но и в серной

кислоте даже при нагревании.



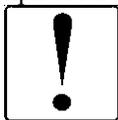
Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Нагревают капрон в пробирке на пламени спиртовки. Сначала он размягчается, затем плавится (216 °С), при дальнейшем нагревании разлагается, выделяя летучие продукты с неприятным запахом.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

3. Поджигают капроновое волокно. Оно горит с трудом, плавясь при этом и образуя твердый, янтарного цвета шарик.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

4. Кусочек капроновой смолы или свернутые в комочек обрывки трикотажного изделия нагревают в щипцах над пламенем спиртовки. Когда капрон начнет размягчаться и сделается вязким, прикасаются к нему лучинкой или стеклянной палочкой и, отводя затем ее быстро в сторону, вытягивают тонкие нити капрона, которые оказываются при этом довольно прочными.

5. Имитация промышленного формования волокна. В дне пробирки делают отверстие диаметром 3–4 мм. Помещают в пробирку несколько кусочков капроновой крошки или смолы, полученной сплавлением старых капроновых изделий. Пробирку закрепляют в вертикальном положении в штативе и нагревают до расплавления капрона (Рис. 7). Захватывают палочкой через отверстие в пробирке каплю расплава и вытягивают образующуюся нить; в процессе вытягивания нить можно наматывать на палочку или на пробирку. Таким способом удастся вытянуть волокно длиной до 3–4 м.

6. Капроновая смола широко используется для изготовления разнообразных деталей машин и механизмов. Получение литых изделий из капрона можно осуществить и в лабораторных условиях. Расплавляют капроновую смолу в тигле и выливают ее в заранее изготовленную небольшую жестяную или глиняную формочку. По застывании получается «изделие» заданной формы.



Рис. 7. Модель промышленного процесса формования волокна.

7. На основе капрона можно приготовить текстолит. Для этого из какой-либо ткани нарезают лоскутки одной и той же формы. Из капроновых чулок готовят лоскутки такого же размера. Затем все эти лоскутки поочередно перекладывают. Сначала кладут лоскут из ткани, затем – капрона, снова из ткани и т.д. Так готовят слой из 8–10 лоскутков. Его кладут на тонкую железную пластину, которую помещают на кирпич, снова прикрывают железной пластиной и на нее ставят электрический утюг. Включают утюг. Капрон плавится и склеивается с тканью. Через несколько минут утюг выключают. После остывания получается пластина из текстолита.

8. Капрон широко используется в качестве корда (ткань, являющаяся каркасом для резиновых покрышек). Чтобы познакомиться с ролью корда, нарежьте несколько кусочков тонкой резины (например, от старых галош). Обратите внимание на то, что резину легко разорвать. Теперь нарежьте несколько клочков из капроновых чулок и сложите их вперемежку с резиной (сначала резина, затем капрон и т.д.). Слой из 4-5 клочков обрабатывайте на электрическом утюге, как в опыте 7. После остывания, когда капрон прилипнет к резине, испытайте на прочность полученный материал.

Задание 5. Изучение свойств синтетического волокна терилена (лавсана).

Цель работы:

Изучить свойства лавсанового волокна.

Исходные материалы и реактивы:

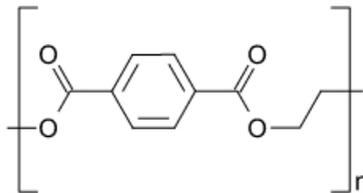
Нити из терилена и капрона, HNO_3 (конц.), HCl , H_2SO_4 (конц.), 10% р.-р. щёлочи.

Приборы и оборудование:

Штатив, грузы, пробирки, грелка, щипцы, стеклянная палочка.

Краткие теоретические сведения

Полиэтилентерефталат (полиэтиленгликольтерефталат, ПЭТФ, ПЭТ, ПЭТГ, лавсан, майлар) – термопластик, наиболее распространённый представитель класса полиэфиров, известен под разными фирменными названиями. Продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или её диметиловым эфиром). Химическая формула



Представляет собой твёрдое, бесцветное, прозрачное вещество в аморфном состоянии, и белое, непрозрачное в кристаллическом состоянии. Переходит в прозрачное состояние при нагреве до температуры стеклования и остаётся в нём при резком охлаждении и быстром проходе через т. н. «зону кристаллизации». Одним из важных параметров ПЭТ является характеристическая вязкость, определяемая длиной молекулы полимера. С увеличением присущей вязкости скорость кристаллизации снижается. Прочен, износостоек, хороший диэлектрик.

Физические свойства: плотность – 1,38—1,4 г/см³, температура размягчения – 245 °С, температура плавления – 260 °С, температура стеклования – 70 °С, температура разложения – 350 °С.

Нерастворим в воде и органических растворителях. Неустойчив к кетонам, сильным кислотам и щелочам.

Полиэтилентерефталат относится к группе алифатически-ароматических полиэфиров, которые используются для производства волокон, пищевых плёнок и пластиков, представляющих одно из важнейших направлений в полимерной индустрии и смежных отраслях.

Вплоть до середины 1960-х годов ПЭТФ промышленно получали перэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем с получением дигликольтерефталата, и последующей поликонденсацией последнего. Несмотря на недостаток этой технологии, заключающийся в её многостадийности, диметилтерефталат был единственным мономером для получения ПЭТФ, поскольку существовавшие в то время промышленные процессы не позволяли обеспечить необходимую степень чистоты терефталевой кислоты. Диметилтерефталат же, имея более низ-

кую температуру кипения, легко подвергался очистке методом дистилляции и кристаллизации.

В 1965 году технология была усовершенствована, в результате чего широкое распространение получил одностадийный синтез ПЭТФ из этиленгликоля и терефталевой кислоты (РТА) по непрерывной схеме.

Ход работы

1. Кусочки терилена нагревают в щипцах над пламенем спиртовки. Когда терилен начнет размягчаться и делается вязким, прикасаются к нему лучинкой или стеклянной палочкой и, отводя затем ее быстро в сторону, вытягивают тонкие нити. Обращают внимание на то, что застывшую нить можно сильно растянуть.

2. Берут нить капрона и примерно такой же толщины и длины нить терилена. Нити подвешивают к лапке металлического штатива или к какому-либо другому предмету и на другой конец подвешивают гири, увеличивая нагрузку до полного разрыва нити. Какой из двух синтетических материалов является более прочным?

3. Наливают в несколько пробирок растворы кислот, щелочей, в которые опускают нити терилена на несколько дней. Как действуют кислоты и щелочи на терилен?

Задание 6. Сравнение свойств шерсти и синтетических волокон.

Цель работы:

Изучить сходства и различия свойств шерсти и синтетических волокон.

Исходные материалы и реактивы:

HNO_3 (конц.), 25% р.-р. H_2SO_4 , 10% р.-р. NaOH , ацетон, шерсть, капрон, терилен (лавсан), нитрон, хлорин.

Приборы и оборудование:

Пробирки, асбестовая сетка, горелка, вытяжной шкаф, ножницы, пинцет.

Краткие теоретические сведения

Одной из главных составных частей шерсти является белок кератин, который содержит большое количество серы.

Термостойкость шерсти невысокая: предельная температура сушки 60–70 °С; при температуре 100–105 °С шерсть теряет влагу, волокно становится жестким и ломким, а при 120 °С шерсть желтеет и начинает разлагаться. Шерсть обладает низкой теплопроводностью, поэтому шерстяные ткани отличаются высокими теплозащитными свойствами. При горении шерсть издаёт запах палёных волос.

Растяжимость шерсти сильно повышается под действием горячей воды – на 25–50 % по сравнению с первоначальной длиной. Гигро-

скопичность шерсти в нормальных условиях составляет 15–17 %, а в условиях повышенной влажности шерсть поглощает до 40 % влаги, оставаясь сухой на ощупь. Набухшая в воде шерсть после высыхания принимает первоначальную форму, на этом свойстве основаны такие виды обработки шерсти, как декатировка, утюжка, прессовка.

Щёлочь, особенно едкий натр, разрушает волокно шерсти, и изделие становится рыхлым (расползается).

Для отбеливания шерсти не следует применять соединения, содержащие хлор, так как от хлора шерсть темнеет, становится жесткой, сильно снижается крепость волокон; шерсть рекомендуется отбеливать перекисью натрия, перборатом натрия, гидросульфитом натрия или ронгалитом в слабокислой среде. Для выведения пятен с шерсти можно применять любые растворители, так как они не оказывают воздействия на волокна шерсти.

Хлорин – матовое и малоупругое синтетическое волокно, отличающееся высокой кислотостойкостью, не растворяется даже в царской водке, стойко к действию щелочей, окислителей.

Термостойкость хлорина ниже, чем ПВХ волокон. Гигроскопичность хлорина очень низкая, волокно сильно электризуется, накапливая на поверхности отрицательные заряды. Хлорин не горит. При внесении в пламя волокно сжимается, ощущается запах хлора.

Нитрон (акриловое волокно, акрил) — синтетическое волокно, получаемое путём формования из растворов полиакрилонитрила или его производных. Само волокно прочное, жёсткое, устойчивое к окрашиванию. Применяют для изготовления трикотажных изделий, костюмных тканей, в том числе используется в виде напыления, для придания материалам водоотталкивающих свойств.

Ход работы

1. В 4 пробирки наливают по 1,5–2 мл концентрированной азотной кислоты, 25%-ного раствора серной кислоты, 10%-ного раствора гидроксида натрия, ацетона. В каждую пробирку помещают небольшое количество шерстяного волокна (или ткани). Размешивают содержимое пробирок стеклянными палочками и оставляют в штативе. Через 2–3 мин отмечают изменения, которые произошли с образцами шерсти.

Опыт повторяют, но вместо шерсти в пробирки вносят волокна (или ткань) из капрона, терилена (лавсана), нитрона, хлорина.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Образцы волокон (или ткани) помещают на асбестовую сетку и осторожно нагревают. Отмечают происходящие изменения, запах

продуктов горения, характер пепла.

Результаты всех опытов записывают в таблицу:

Волокно	Отношение к				
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	ацетону	нагреванию
Шерсть					
Капрон					
Нитрон					
Лавсан					
Хлорин					

Задание 7. Распознавание волокон.

Цель работы:

Научится распознавать волокна исходя из их физико-химических свойств.

Исходные материалы и реактивы:

AgNO₃, HNO₃ (конц.), 25% р.р. H₂SO₄, 10% р.р. NaOH, ацетон, различные типы тканей.

Приборы и оборудование:

Пробка с изогнутой газоотводной трубкой, штатив, пробирки, стеклянная палочка, асбестовая сетка, горелка, вытяжной шкаф, ножницы, пинцет.

Краткие теоретические сведения

Распознать волокна различного происхождения можно путем их сжигания, сухой перегонки (сжигание без доступа воздуха), колористическими, микроскопическими исследованиями и по химическим свойствам (по характерным реакциям). Для подтверждения идентичности волокон каждый из методов должен применяться совместно с другими.

Метод сжигания основан на различном поведении волокон растительного, животного и химического происхождения. Природные целлюлозные волокна при сгорании не плавятся, не изменяют форму при поднесении к пламени, при удалении из пламени продолжают гореть без плавления. После сжигания образуется лёгкий пепел светло-серого цвета и появляется запах жженой бумаги.

Шерсть и натуральный шелк при поднесении к пламени горят медленно, издавая запах жженных перьев. При сгорании образуется хрупкий шарик черного цвета, легко растирающийся в порошок.

Ацетатное волокно плавится с выделением характерного запаха уксусной кислоты, тогда как нитроновое, капроновое, лавсановое и др. волокна плавятся без выделения характерного запаха. Остаток – твердый спекшийся шарик.

Метод сухой перегонки основан на проявлении различных химических свойств продуктами перегонки натуральных и химических волокон без доступа воздуха. Продукты сухой перегонки шерсти, натурального шелка, нитрона и полиамидных волокон окрашивают красную лакмусовую бумажку в синий цвет, что подтверждает щелочную реакцию. При сухой перегонке целлюлозных волокон, лавсана и хлорина выделяются продукты, которые окрашивают синюю лакмусовую бумажку в красный цвет, что указывает на кислую среду.

Ход работы

Волокна определяют, наблюдая характер их горения, исследуя действие кислот и щелочей, отношение к растворителям согласно таблице «Определение типов волокон и тканей».

Результаты экспериментов оформляют в виде таблицы.

Определение типов волокон и тканей

№	Волокно	Характер горения	Исследование продуктов пиролиза		Действие растворов (при комн. темпер.)			Отношение к ацетону
			pH	AgNO ₃	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	
1.	Вискозное	Горит быстро, запах жженой бумаги. После горения остаются следы золы	<7	–	Растворяется, образует бесцветный раствор	Растворяется, образует кипри-красн. раствор	Сильно набухает и растворяется. Омыляется	Не растворяется
2.	Ацетатное	Горит быстро, образуя нехрупкий спекшийся шарик темно-бурого цвета. Запах уксусной кислоты	<7	–	Растворяется	Растворяется	Растворяется и приобр. желтоватый оттенок.	Растворяется
3.	Хлопчатобумажное	Горит быстро, запах жженой бумаги, После горения остается серый пепел	<7	–	Растворяется	Растворяется	Набухает не растворяясь	Не растворяется
4.	Шерсть, натуральный шелк	Горит медленно, запах жженных перьев. После горения остается хрупкий шарик черного цвета, растирающийся в порошок	<7	–	Набухают и окисляются в желтый цвет	Разрушаются	Растворяются	Не растворяются
5.	Капрон	Плавится, образуя твердый блестящий шарик темного цвета, распространяя неприятный запах	>7	–	Растворяется, образует бесцветный раствор		Не растворяется	Не растворяется
6.	Лавсан	Горит коптящим пламенем с образованием темного блестящего шарика	≈7	–	Не растворяется	Растворяется	Не растворяется	Не растворяется
7.	Нитрон	Горит, образуя темный рыхлый неблестящий шарик	≈7	–	Не растворяется	Растворяется	Не растворяется (при кипячении краснеет)	Не растворяется
8.	Хлорин	Горит небольшим коптящим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени не горит	<7	Белый осадок	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется	Растворяется

Задания для самоконтроля

1. Какие основные виды волокон вам известны? Приведите примеры.
2. Чем отличаются искусственные волокна от синтетических? Приведите примеры.
3. Почему из целлюлозы получают волокна, а из крахмала их получить невозможно?
4. Молекулы каучука и целлюлозы имеют линейную структуру. Почему каучук и целлюлозные волокна так сильно различаются свойствами (каучук не обладает прочностью волокон, а волокна не имеют эластичности каучука)?
5. Какие исходные вещества необходимы для производства ацетатного волокна? Из каких основных стадий складывается производство волокна? Как осуществляется его формирование?
6. Рассчитайте массу триацетата целлюлозы, который можно получить из древесных отходов массой 1,62 т (выход равен 75%). Массовая доля целлюлозы в древесине составляет 50%.
7. Назовите наиболее известное вам полиамидное волокно. Охарактеризуйте свойства и получение этого волокна.
8. Сколько ϵ -аминокапроновой кислоты было взято для получения капрона, если в результате реакции выделилось 24 кг воды? (Ответ: 175 кг)
9. Составьте уравнение реакции окисления *n*-килола. Для каких целей используется продукт реакции?
10. По какому признаку лавсан относят к полиэфирным волокнам?
11. При поликонденсации гексаметилендиамина $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ получается волокно анид. Напишите графическую формулу элементарного звена поликонденсата. Составьте уравнение реакции поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.
12. Исходные вещества для синтеза волокна анида можно получить из бутадиена, используя реакцию присоединения хлора. Напишите все стадии этого синтеза.
13. Предложите способ получения волокна нитрона из кокса. Напишите уравнения реакций, укажите оптимальные условия их протекания.
14. В пяти пробирках находятся волокна (капрон, анид, нитрон, лавсан, хлорин). Пользуясь таблицей распознавания волокон, составьте план-схему распознавания волокон с указанием последовательности всех операций.

РАЗДЕЛ 4. КАУЧУКИ

Программные вопросы

Эластомеры (каучуки). Особенности высокоэластического состояния ВМС. Классификация и основные свойства каучуков. Натуральный каучук, его строение. Синтетические каучуки. Производство бутадиенстирольного каучука методом эмульсионной полимеризации. Физико-химические основы и принципиальная схема процесса. Стереорегулярные каучуки, их строение. Применяемые катализаторы. Производство стереорегулярного изопренового каучука. Физико-химические основы процесса стереоспецифической полимеризации и принципиальная схема процесса. Переработка каучуков в резиновые изделия. Типовые процессы и аппараты резиновой промышленности. Вулканизация каучуков, принцип метода и вулканизирующие агенты. Химизм вулканизации неперелых каучуков серой. Виды резиновых изделий.

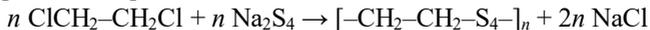
Теоретическая часть

Изучение натуральных и синтетических каучуков следует вести методом сравнения. Синтетические каучуки (СК) – высокомолекулярные соединения, которые, подобно натуральному каучуку, могут быть переработаны в резину. Все синтетические каучуки делятся на две группы:

1. Каучуки общего или универсального назначения, используемые для изготовления шин и резиновых изделий.
2. Каучуки специального назначения, используемые для изготовления резиновых изделий морозо-, тепло-, масло- и газостойких, устойчивых к агрессивным химическим средам (кислотам, щелочам и т.д.).

К каучукам общего назначения относят бутадиеновый каучук (СКВ), бутадиен-стирольный (СКС), изопреновый (СКИ), дивинильный стереорегулярный (СКД). Ко второй группе каучуков относят силиконовый, хлоропреновый (наирит), бутадиен-нитрильный (СКН) и полисульфидные каучуки – тиоколы.

Тиоколы являются продуктом поликонденсации алифатических дигалогенпроизводных (например, дихлорэтана) с сульфидами и полисульфидами натрия:



Полученные таким способом тиоколы обладают высокой стойкостью к действию органических растворителей, озона, кислорода, газо-непроницаемостью и исключительной бензо- и маслостойкостью. Это

качество особенно ценно, так как позволяет изготавливать из этих каучуков шланги, прокладки и обкладки для химических аппаратов. Тиоколы вулканизируются в присутствии оксидов металлов.

В промышленности поликонденсация протекает в водной среде в присутствии диспергатора и эмульгатора, что позволяет хорошо регулировать температуру процесса и обеспечивает однородность продукта. В качестве диспергаторов применяют чаще всего оксид или гидроксид магния. В качестве эмульгаторов используют, например, мыла, кислоты, канифоли.

Лабораторный практикум

Задание 1. Получение тиокольного каучука.

Цель работы:

Изучить методику получения тиокольного каучука. Определить выход реакции.

Исходные материалы и реактивы:

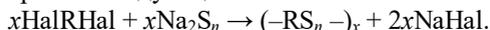
Гидроксид натрия, вода, порошок серы, дихлорэтан, оксид магния, р.-р. этанола (95%).

Приборы и оборудование:

Фарфоровый стакан, стеклянная палочка, асбестовая сетка, воронка с ватой, штатив, горелка, колба, фильтровальная бумага, весы.

Краткие теоретические сведения

Основная реакция получения полисульфидных каучуков (тиоколов) состоит в конденсации алифатического дигалогенпроизводного и полисульфида натрия по следующей схеме:



В качестве дигалогенпроизводных можно использовать следующие вещества: дихлорэтан, 1,2-дихлорпропан, дихлорэтиловый эфир, ди(β -хлорэтил)-формаль, 1,3-дихлоргидрин глицерина. Из полисульфидов чаще всего применяют четырехсернистый натрий.

Все тетрасульфидные поликонденсаты каучукоподобны; дисульфидные поликонденсаты, в звене которых содержится более четырех углеродных атомов, также каучукоподобны. Если в звене имеется меньшее число углеродных атомов, поликонденсаты получаются в виде порошков. Порошкообразными являются также все продукты, получаемые в результате поликонденсации с моносернистыми металлами.

Молекула тиокола, полученного поликонденсацией дихлорэтана и тетрасульфида натрия, состоит из звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$. Если такой тиокол обработать спиртовым раствором едкой щелочи (при нагревании), то происходит отщеп-

ление части атомов серы и получается продукт со звеньями $—CH_2—CH_2—S—S—$, уже не обладающий каучукоподобными свойствами. Если последний обработать серой на горячих вальцах, то он снова превращается в каучукоподобный полимер. Причем, для такого превращения необязательно вводить столько же серы, сколько было в исходном продукте – достаточно половины атома серы на звено.

При получении тиоколов можно применять смеси дигалогенпроизводных. При синтезе некоторых типов тиоколов вводят небольшие количества тригалогенпроизводного, например 1,2,3-трихлорпропана, приводящего к образованию поперечных связей между полимерными цепями, за счет чего снижается текучесть полимеров на холоде. Для снижения молекулярного веса полимеров можно производить частичное расщепление дисульфидных связей (например, при синтезе жидких тиоколов, с помощью кислого сернистого и сернистокислого натрия).

Полисульфидные каучуки, благодаря наличию большого количества полярных атомов серы, отличаются исключительно высокой стойкостью к набуханию в различных топливах, маслах и растворителях. Им присуща малая газо- и влагопроницаемость, высокая стойкость к действию озона, высокие диэлектрические свойства, отсутствие усадки при вулканизации.

Для получения тиокола поликонденсацию проводят эмульсионным способом, что позволяет хорошо регулировать температуру процесса и обеспечивает однородность продукта. Последний получается в виде легкорасплаивающейся суспензии, которую коагулируют обычным способом, добавляя электролиты, например, кислоты.

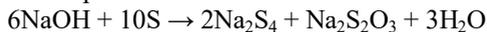
При эмульсионной поликонденсации в качестве диспергаторов применяют чаще всего гидраты окиси магния, а также других щелочноземельных металлов, их углекислые соли и различные мыла.

Ход работы



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

1. *Приготовление раствора тетрасульфида натрия.* Тетрасульфид натрия образуется при нагревании чистой серы с концентрированным раствором едкого натра:



К 15,5 г гидроксида натрия в фарфоровом стакане приливают 50 мл теплой воды и нагревают раствор до кипения. Затем медленно небольшими порциями присыпают 22 г чистой порошкообразной серы и полученную смесь вновь нагревают до кипения при постоянном помешивании стеклянной палочкой. Нагревание следует вести на асбе-

стовой сетке, избегая слишком бурного кипения раствора! Как только вся сера растворится, нагревание прекращают и полученный бурый раствор тетрасульфида натрия фильтруют через воронку с ватой.

2. *Получение тиокольного каучука.* Поликонденсацию полисульфида натрия с дихлорэтаном проводят при температуре 70°C в присутствии оксида магния. В реакционную колбу помещают отфильтрованный раствор тетрасульфида натрия, нагревают при помешивании до температуры конденсации и вводят 0,7 г растертого в порошок оксида магния. Затем при энергичном перемешивании медленно, в течение 20–30 мин по каплям прибавляют 10 мл 1,2-дихлорэтана с 3 мл 95%-ного этанола. (При быстром вливании спиртового раствора 1,2-дихлорэтана происходит образование тиокола на дне колбы в виде толстой пленки).

Уже при добавлении первых капель дихлорэтана наблюдается образование синтетического каучука в виде маленьких лепешек. После прибавления всего дихлорэтана размешивание продолжают еще в течение 10–15 мин при той же температуре. Затем содержимое колбы выливают в фарфоровый стакан или чашку, раствор сливают, а оставшийся на дне каучук промывают вначале холодной, а затем теплой водой. Полученный полисульфидный каучук отжимают между листами фильтровальной бумаги, взвешивают и определяют выход в расчете на дихлорэтан.

Оформление результатов работы. Кратко изложите теорию синтеза. Оформите результаты опыта в виде таблицы и рассчитайте выход полимера на дихлорэтан:

Взято					Получено
дихлорэ- тана, мл	серы, г	гидроксида натрия, г	спирта, мл	оксида магния, г	тиокольного каучука, г, %

Задание 2. Извлечение каучука из млечного сока растений.

Цель работы:

Ознакомится с методами получения натурального каучука.

Исходные материалы и реактивы:

Листья фикуса, вода, хлорида кальция, р.-р. этанола (95%),

Гидроксид натрия, вода, порошок серы, дихлорэтан, оксид магния, р.-р. этанола (95%), бензин, р.-р. перманганата калия.

Приборы и оборудование:

Стеклянная палочка, пробирки, часовое стекло, 2 пинцета, горелка.

Краткие теоретические сведения

Натуральный каучук – это высокомолекулярный углеводород (C_5H_8)_n, цис-полимер изопрена. Он содержится в млечном соке (латек-

се) гевеи, кок-сагыза (многолетнего травянистого растения рода одуванчиков) и других каучуконосных растений.

Природный материал получают путем коагуляции млечного сока (латекса), который содержится в растениях. Основным компонентом выступает углеводород полиизопрен (91–96%). Чаще всего в качестве сырья используется сок бразильской гевеи. На него приходится около 95% мирового производства натурального каучука.

Натуральный каучук растворим в углеводородах и их производных (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и т. д.). При этом в воде, спирте и ацетоне натуральный каучук практически не набухает и не растворяется. Уже при комнатной температуре натуральный каучук присоединяет кислород и происходит окислительная деструкция (старение каучука). Это уменьшает его прочность и эластичность. При температуре выше 200 °С натуральный каучук разлагается с образованием низкомолекулярных углеводов.

При взаимодействии натурального каучука с серой, хлористой серой или органическими пероксидами происходит соединение через атомы серы длинных макромолекулярных связей с образованием сетчатых структур (вулканизация). Это придает каучуку высокую эластичность в широком интервале температур. Таким образом, натуральный каучук перерабатывают в резину.

Ход работы.

Для извлечения каучука из фикуса срезают один-два листа и собирают в пробирку выделяющийся из черешков млечный сок. К собранным каплям сока приливают немного воды и вносят 0,5 г хлорида кальция или сульфата аммония. Смесь встряхивают. Затем по каплям добавляют спирт, пока каучук не начнет выделяться на поверхности раствора.

1. Переносят хлопья каучука стеклянной палочкой в пробирку с 2–3 мл растворителя (бензола, бензина или хлороформа). К части раствора приливают бромную воду или раствор перманганата калия. Исчезновение окраски указывает на неопределенный характер каучука. Другую часть раствора осторожно выпаривают на часовом стекле. После удаления растворителя обнаруживается эластичная пленка каучука.

2. Хлопья каучука, извлеченные из раствора стеклянной палочкой, растягивают при помощи пинцетов. Образуются тонкие длинные нити каучука.

Задание 3. Изучение свойств каучуков и резины.

Цель работы:

Изучить сходства и различия свойств резины и каучуков.

Исходные материалы и реактивы:

Бензин, бензол, сырой (невулканизированный) каучук, резина, концентрированные серная, азотная и соляная кислоты, р.-р. брома в бензоле, вода, р.-р. перманганата калия, р.-р. ацетата свинца, реактив для определения каучуков*.

Приборы и оборудование:

Пробирки, корковые пробки, горелка, пробиркодержатель, колбочка с отводной трубкой, хим. стакан, пробка с изогнутой газоотводной трубкой, часовое стекло, водяная баня.

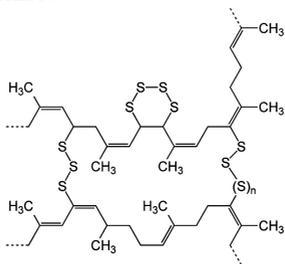
Краткие теоретические сведения

Невулканизированный каучук растворяется во многих органических растворителях; вулканизированный каучук (резина) в той или иной степени растворяет в себе эти вещества, от чего увеличивается в объеме (как говорят, «набухает»).

При нагревании каучук разлагается на продукты с меньшим молекулярным весом. Образующиеся вещества обладают свойствами непредельных соединений. Основным продуктом разложения каучука – изопрен.

Вследствие наличия двойных связей каучук легко присоединяет галогены. Этим объясняется, например, твердение каучуковых пробок и трубок при работе с галогенами. Этот процесс также лежит в основе производства резины.

Резина (от лат. *resina* «смола») – эластичный материал, получаемый вулканизацией натурального или синтетических каучука – смешиванием с вулканизирующим веществом (обычно серой или органическими пероксидами) с последующим нагревом. Резина, полученная в результате вулканизации полиизопрена (натурального каучука) серой имеет следующее строение:



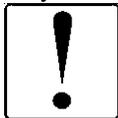
* – Смесь раствора 1 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,01 г гидрохинона в 100 мл абсолютного спирта с 10 мл этиленгликоля и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Хранят реактив в склянке из темного стекла.

По многим эксплуатационным качествам резина существенно превосходит каучук.

Ход работы

1. *Отношение каучука и резины к растворителям.* В две пробирки с бензином или бензолом помещают по одинаковому кусочку сырого (невулканизированного) каучука и резины (например, от резиновой пробки или галоши). Пробирки закрывают корковыми пробками и оставляют для дальнейшего наблюдения. На следующем занятии обнаруживают, что в одной пробирке каучук растворяется, а в другой пробирке резина набухает.

2. *Действие концентрированных кислот на различные каучуки.* Полоски из различных каучуков (натуральный, бутадиеновый, изопреновый и др.) опустите в концентрированную серную, азотную, соляную кислоты. Через несколько дней отметьте, как эти кислоты действуют на каучуки.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

3. *Взаимодействие каучука с бромом.*

Готовят раствор сырого (невулканизированного) каучука в бензине, свободном от непредельных соединений, или в бензоле (что удобнее, так как он обычно не требует предварительной очистки). Это может быть достигнуто кипячением тонко нарезанных кусочков каучука с растворителем в колбе с обратным холодильником или настаиванием (без нагревания) в течение нескольких суток. В большую пробирку с раствором каучука приливают раствор брома в бензоле, бензине или хлороформе (чтобы в пробирке могла образоваться однородная смесь). При встряхивании смеси окраска брома исчезает.

Для опыта можно воспользоваться также бромной водой. При сильном взбалтывании с раствором каучука бромная вода обесцвечивается.

4. *Действие нагревания на каучук и резину.* Положите в кипящую воду кусочки каучука и резины. Через 3–4 мин выньте их из кипящей воды. Испытайте каучук и резину на растяжение. Как отразилось на нагревание на резине и каучуке?

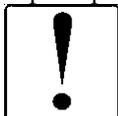


Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

5. *Разложение каучука при нагревании.*

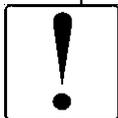
В пробирке с отводной трубкой нагревают немного каучука. Обра-

зующиеся парообразные продукты отводят в пробирку, охлаждаемую в стакане с водой, где они конденсируются (Рис. 6). По образованию жидкости и газообразных веществ делают заключение об образовании из высокомолекулярного (твердого) продукта веществ с меньшим молекулярным весом. К собранному небольшому количеству жидкости приливают бромную воду или раствор перманганата калия и энергично встряхивают. Обесцвечивание раствора указывает на неопределенный характер образующихся при разложении каучука продуктов.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

6. *Распознавание каучуков.* Сухую пробирку с 3–5 кусочками (величиной с горошину) исследуемого каучука закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку-приемник, содержащую 1 мл реактива для определения каучуков. Приемник погружают в стакан с ледяной водой. Прогревают всю пробирку, затем постепенно усиливают нагревание нижней части пробирки. Образующиеся при пиролизе каучуков газообразные продукты окрашивают реактив: натуральный каучук – в краснофиолетовый цвет, бутадиеновый и бутадиен-стирольный – в зеленый, бутадиен-нитрильный – в вишнево-красный, хлоропеновый – в сиреневый.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

7. *Опыты с резиновым клеем.* Резиновый клей представляет собой раствор каучука в бензине. Поэтому с ним можно провести ряд опытов, характерных для каучука.

Каплю брома растворяют в 1 мл бензина или бензола и прибавляют 1 мл резинового клея. Исчезновение окраски указывает на неопределенный характер каучука. Встряхивают 0,5 мл клея с раствором перманганата калия, наблюдают аналогичный результат.

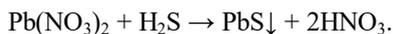
Немного резинового клея наливают на стеклянную пластинку, выпаривают растворитель на водяной бане, остается тонкая пленка каучука. Снимают каучук со стекла и испытывают его эластичность, размягчение при нагревании (сравнивают отсутствие этого свойства у резины), растворимость в органических растворителях и нерастворимость в воде.



Следующий опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

8. *Открытие серы в вулканизированном каучуке.* При сильном нагревании вулканизированного каучука сера выделяется из него в виде сероводорода и может быть обнаружена солями свинца.

В колбе или пробирке нагревают несколько кусочков резины. В выделяющиеся пары вносят бумажку, смоченную раствором нитрата или ацетата свинца. Бумажка чернеет вследствие образования сульфида свинца:



Продукты термического разложения резины можно пропустить также в раствор соли свинца. Образуется черный осадок PbS. Невулканизированный каучук (если он не загрязнен) в подобных условиях не образует осадка сульфида свинца.

Задания для самоконтроля

1. Что послужило основанием для выбора названия «каучу (каучук)» населением Бразилии?

2. Каким образом доказано строение натурального каучука?

3. Кем и когда впервые был разработан метод производства синтетического каучука? Запишите схему синтеза.

4. Для получения бутадиенового и дивинилового каучуков используется один и тот же мономер. Поясните, почему эти каучуки отличаются по своим свойствам.

5. Как изменяется степень ненасыщенности при полимеризации изопрена?

6. Напишите схему строения бутадиен-нитрильного каучука, считая, что он представляет собой регулярный полимер, в котором на один остаток акрилонитрила приходится три остатка бутадиена.

7. Предложите способ получения бутадиенового каучука из кокса. Напишите уравнения реакций, укажите оптимальные условия их протекания.

8. Составьте уравнение дегидрирования бутана с образованием бутадиена и вычислите, какой объем бутана (при н.у.) требуется для производства 1000 кг бутадиенового каучука. Укажите степень полимеризации бутадиена. (Ответ: 415 м^3 ; $n = 18$)

9. Заполните таблицу «Важнейшие виды синтетических каучуков»:

Вид каучука	Исходные вещества (мономеры)	Формула полимера	Важнейшие свойства и применение
1. Бутадиеновый			
2. Дивиниловый			
3. Изопреновый			
4. Хлоропеновый			
5. Бутадиенстирольный			

10. Какова формула структурного звена продукта действия бромной воды на натуральный каучук?

11. Рассчитайте массовую долю хлора в хлоропреновом каучуке. (Ответ: 0,402)

12. Какими особенностями строения объясняется эластичность каучука?

13. Чем отличаются каучуки от резины?

14. Почему резина прочнее каучука и нерастворима в органических растворителях?

15. В чем различия между строением резины и эбонита? Покажите это при помощи схематического рисунка.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Аболонин, Б. Е. Основы химических производств: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по хим. специальностям пед. вузов / Б. Е. Аболонин, И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики. – М. : Химия, 2001. – 469 с.
2. Соколов, Р. С. Химическая технология : учеб. пособие для студентов вузов : В 2 т. / Р. С. Соколов. – М. : Гуманит. – издат. центр ВЛАДОС, 2000. – Т. 1. – 447 с.; т. 2. – 447 с.
3. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений : [Учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов] / А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1976. – 437 с.
4. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Издание четвертое переработанное и дополненное. – М. : «Научный мир», 2007. – 573 с.
5. Бартенов, Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартенов, С. Я. Френкель – Л. : Химия, 1990. – 250 с.
6. Хохлов, А. Р. Лекции по физико-химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. – М. : «Мир», 2000. – 192 с.
7. Аскальский, А. А. Лекции по физико-химии полимеров / А. А. Аскальский. – М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2001. – 222 с.
8. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – 3-е изд, испр. – СПб. : Лань, 2014. – 368 с.
9. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: в 2 ч. / В. В. Киреев. – М. : Юрайт, 2019. – Ч. 1. – 365 с.; Ч. 2. – 243 с.
10. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М. : Academia, 2005. – 368 с.
11. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров : учебное пособие / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев. – СПб. : Лань, 2014. – 222 с.
12. Аскальский А. А. Введение в физико-химию полимеров / А. А. Аскальский, А. Р. Хохлов – М. : Научный мир, 2009. – 384 с.
13. Михайлова, Л. В. Товароведение и экспертиза хозяйственных товаров : практикум / Л. В. Михайлова, Е. Н. Власова ; Рос. ун-т кооперации, Чебоксарский кооп. ин-т ; [отв. ред. Ж. Ю. Койтова]. – Чебоксары : ЧКИ РУК, 2010. – 195 с.
14. Николаев, В. Н. Высокомолекулярные соединения в продовольственных и непродовольственных товарах : учебное пособие для вузов / В. Н. Николаев ; Моск. ун-т потреб. кооперации, Чебоксарский кооп.

ин-т. – 2-е изд., перераб. – Чебоксары : ЧКИ МУПК, 2000. – 310 с.

15. Свиридов, Е. Б. Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений : учебное пособие / Е. Б. Свиридов, В. К. Дубовый. – Санкт-Петербург : Изд-во Политехнического ун-та, 2015. – 546 с.

16. Гросберг, А. Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов ; пер. с англ. А. А. Аэрова. – Долгопрудный : Интеллект, 2010 (Чебоксары). – 303 с.

17. Игнатъев, В. А. Химия и физика полиуретанов : учебное пособие / В. А. Игнатъев, М. В. Кузьмин, Л. Г. Рогожина ; М-во образования и науки Рос. Федерации, ФГБОУ ВПО «Чуваш. гос. ун-т им. И. Н. Ульянова» ; [отв. ред. О. А. Колямшин]. – Чебоксары : Изд-во Чуваш. гос. ун-та, 2015. – 87 с.

18. Идентификационная и товарная экспертиза хозяйственных и культурно-бытовых товаров : учебник для студентов высших учебных заведений / [А. Н. Неверов и др.] ; под ред. А. Н. Неверова, Т. И. Чалых. – М. : ИНФРА-М, 2010. – 412 с.

Учебное издание

ТИХИЙ Александр Александрович
ДЯЧЕНКО Владимир Данилович

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Лабораторный практикум и
задания для самостоятельной работы**

Редактор – В. Д. Дяченко
Корректор – Е. Г. Полупаненко
Верстка – А. А. Тихий

Подписано в печать 27.02.2024.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Печать лазерная. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 4,88.
Тираж 100 экз. Изд. № 0043. Заказ № 0043.

Издатель:

Индивидуальный предприниматель
Орехов Дмитрий Александрович
291002, г. Луганск, пер. 1-Балтийский, 31
Контактный телефон: +7(959)114-32-36
E-mail: nickvnu@knowledgepress.ru

Издатель
ФГБОУ ВО «ЛГПУ»
«Книга»
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, ЛНР, 291011. Т/ф: +7-857-258-03-20
e-mail: knitaizd@mail.ru