

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

*по общей химической технологии
высокомолекулярных соединений*

*Методические указания
к лабораторному практикуму по дисциплине «Общая химическая
технология полимеров»*



Волгоград
2018

Рецензент

д-р техн. наук доцент *М. А. Ваниев*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Лабораторные работы по общей химической технологии высокомолекулярных соединений : метод. указания / сост. О. И. Тужиков, Е. Б. Чернышова. – Волгоград : ВолгГТУ, 2018. – 24 с.

Методические указания содержат описание указаний к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Общая химическая технология полимеров», приведены методики получения и анализа получаемых продуктов.

Предназначены для студентов по направлениям подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология».

© Волгоградский государственный
технический университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	Получение полимеров методом суспензионной полимеризации	4
1.1	Получение полистирола полимеризацией мономера в суспензии	4
1.2	Получение поливинилацетата	5
1.3	Получение полиметилметакрилата	5
2	Получение полимеров методом растворной полимеризации	7
2.1	Полимеризация акриламида	7
3	Получение полимеров методом блочной полимеризации	8
3.1	Получение органического стекла	8
3.2	Полимеризация винилацетата в блоке	9
4	Удаление растворителя из полимеризата водной дегазацией	10
5	Получение полимеров методом полимераналогичных превращений	10
5.1	Гидрохлорирование изопренового каучука	10
5.2	Прививка поликарбоновых кислот на резиновую крошку	12
6	Поликонденсация	13
6.1	Получение твердого тиокола	13
6.2	Получение полиэфируретанового пенопласта	14
6.3	Получение полиэпоксида	16
6.4	Конденсация карбамида с формальдегидом холодным способом	17
6.5	Конденсация меламина с формальдегидом	19
7	Сополимеризация стирола с малеиновым ангидридом	20
8	Переэтерификация растительных жиров	21

1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1.1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРА В СУСПЕНЗИИ

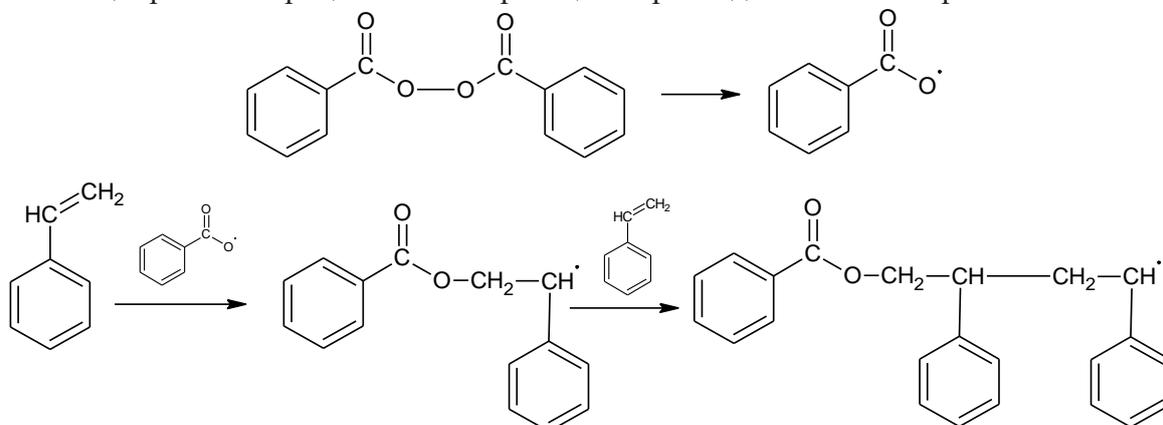
Цель работы: практическое изучение процесса суспензионной полимеризации на примере полимеризации стирола.

Реактивы и оборудование

Реактивы: стирол (перегнанный), перекись бензоила или динитрил азобисизомаасляной кислоты (ДАК), поливиниловый спирт, вода дистиллированная, хлороформ.

Оборудование: 2х- или 3х-горлый реактор, мешалка, затвор, обратный холодильник, воронка Бюхнера, водяная баня в виде стеклянного стакана.

Инициирование процесса полимеризации пероксидом бензоила протекает по схеме:



Проведение опыта

В реактор на 250 мл заливают 90 ч дистиллированной воды, нагревают водяную баню до 60⁰ С и при перемешивании растворяют внесенный в реактор поливиниловый спирт в количестве 0,5 ч, отдельно в стакан помещают 15 ч стирола, и в нем растворяют 0,3 ч ДАК. После этого охладив реактор до 30-40⁰ С, в него вносят стирол с растворенным инициатором. Реактор вновь помещают в баню, включают ее нагрев, мешалку и подают воду в холодильник.

Температуру в реакторе с помощью реле или вручную поддерживают в течение процесса полимеризации 75-80⁰ С. Скорость перемешивания выбирается таким образом, чтобы органическая фаза (стирол) не находилась в виде сплошного слоя, а разбивалась на капельки, размера от 0,5 до 2 мм. За установленным режимом перемешивания необходимо постоянно следить в течение всего процесса (это удобно осуществлять через стеклянную баню) и не допускать остановки мешалки. Чтобы лучше различать капельки мономера, его можно подкрасить, растворив в нем небольшое количество красителя.

Процесс полимеризации продолжается около 2,5 – 3 часов. Контролем окончания реакции служит опускание шариков полистирола на дно реактора вследствие увеличения их плотности (плотность стирола 0,96 г/см³, полистирола 1,05 г/см³). Если при остановке мешалки гранулы не опускаются, то реакцию продолжают.

После завершения полимеризации реактор охлаждают, его содержимое переносят (в вытяжном шкафу) в воронку Бюхнера. Гранулы полимера остаются на фильтре. Их промывают теплой водой, высушивают и взвешивают. Определяют выход полимера в процентах по отношению к взятому для полимеризации стиrolу. Для оценки остаточного (незаполимеризовавшегося) количества стирола в полимере берут его навеску в количестве 0,5-1,0 г и растворяют в 10 мл хлороформа и определяют бромное число.

1.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

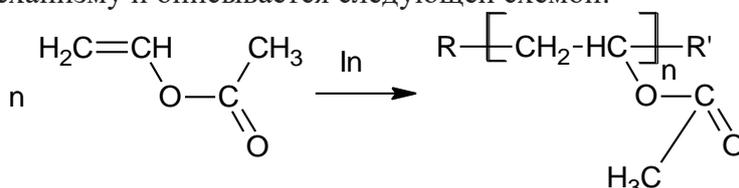
Цель работы: практическое изучение процесса суспензионной полимеризации на примере полимеризации винилацетата.

Реактивы и оборудование

Реактивы: винилацетат (перегн.), ДАК, поливиниловый спирт, дистиллированная вода, уксусная кислота или бикарбонат натрия.

Оборудование: 2х- или 3х-горлый реактор, мешалка, затвор, обратный холодильник, воронка Бюхнера, водяная баня в виде стеклянного стакана.

Полимеризация винилацетата в присутствии инициаторов протекает по радикальному механизму и описывается следующей схемой:



Проведение опыта

Количество каждого компонента, порядок их введения и режим проведения процесса аналогичны работе 1.1. Отличие лишь в том, что необходимо во время реакции поддерживать рН водной среды 3-4, за счет подкисления уксусной кислотой.

1.3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

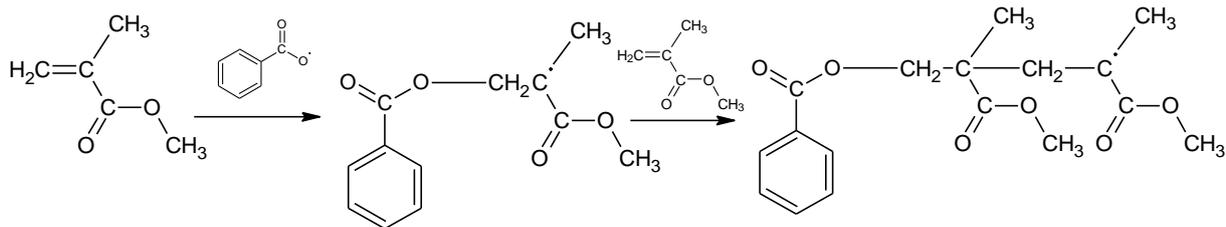
Цель работы: практическое изучение процесса суспензионной полимеризации на примере полимеризации метилметакрилата.

Реактивы и оборудование

Реактивы: метилметакрилат (перегн.), пероксид бензоила или ДАК, поливиниловый спирт, дистиллированная вода.

Оборудование: 2х- или 3х-горлый реактор, мешалка, затвор, обратный холодильник, воронка Бюхнера, водяная баня в виде стеклянного стакана.

Полимеризация метилметакрилата происходит по механизму полиприсоединения и описывается схемой:



Проведение опыта

Количество компонентов и ход работы аналогичны варианту 1.1. За счет большой скорости полимеризации ММА, процесс завершается за 1,5 – 2 часа.

Определяется выход полимера, содержание остаточного мономера.

Определение свободного мономера

Реактивы: KBrO_3 , KBr , KI , 0,1н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10%-ный раствор индикатор – 1%-й р-р крахмала, HCl

Бромное число характеризуется количеством галогена (в граммах), присоединившегося к 100 г полимера.

Используя так называемый бромид-броматный метод, бромирование проводят раствором KBr и KBrO_3 (бромид-броматный раствор). Необходимый для бромирования свободный бром выделяется из такого раствора под действием соляной кислоты.

Для анализа приготавливают раствор 5,568 г KBrO_3 и 40 г KBr в 1 л воды, 10%-ный раствор KBr , 0,1н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В две конические колбы помещают точно взвешенные навески (0,5 – 1,0 г) исследуемого полимера и добавляют 10 мл хлороформа. Параллельно ставят холостой опыт (хлороформ без полимера). После растворения полимера в колбы добавляют точно 25 мл бромид-броматного раствора и 10 мл концентрированной HCl , осторожно взбалтывают, закрывают пробками и оставляют на 0,5 – 1,0 час в темноте. Затем заливают 15 мл 10%-ного раствора KI и 150 мл воды. Выделившийся йод оттитровывают 0,1н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до обесцвечивания.

Бромное число (б.ч.) рассчитывают по формуле (1):

$$\text{б.ч.} = \frac{(a - b) \cdot 0,008 \cdot 100}{g}, \quad (1)$$

где a – объем раствора тиосульфата, пошедшего на контрольную пробу;

b – объем раствора тиосульфата, пошедшего на аналитическую пробу;

0,008 – количество брома, соответствующее 1 мл 0,1н раствора тиосульфата;

g – навеска полимера, г.

Содержание свободного мономера в полимере X (в %) определяется по формуле (2):

$$X = \frac{\text{б.ч.}_{\text{экспериментальное}}}{\text{б.ч.}_{\text{теоретическое}}} \cdot 100. \quad (2)$$

1. Реакционную массу после полимеризации высаживают в ацетоне, спирте или кетоне. Полученный осадок промывают, фильтруют, сушат, взвешивают.

2. Взвешивают реакционную массу после полимеризации. Взвешивают чашку Петри, измеряют массу 10 мл раствора полиакриламида в чашке Петри и сушат при 105 °С в течение 1ч, взвешивают чашку Петри после сушки. По разнице масс определяют массу полимера в г, содержащегося в 10 мл раствора (формула (4)).

$$m = m_{\text{ч.П.с.}} - m_{\text{ч.П.}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{ч.П.}}$ – масса чашки Петри с раствором полимера, г;

$m_{\text{ч.П.с.}}$ – масса чашки Петри после сушки с пленкой из полиакриламида, г.

После чего по пропорции определяют количество полимера, содержащегося во всем объеме реакционной массы.

Контрольные вопросы

1. Топохимия процессов эмульсионной полимеризации.
2. Реакционная способность функциональных групп полимеров в сравнении с низкомолекулярными веществами.
3. Структура полимеров.

Список рекомендуемой литературы

1. Полимеризация виниловых мономеров /под ред. Д.Хэма. - Москва : Химия, 1973. – 311 с.
2. Федтке,М. Химические реакции полимеров. – Москва : Химия, 1990. – 151 с.
3. Платэ, Н А. Макромолекулярные реакции / Н. А. Платэ, А.Д.Литманович, О.В.Ноа. – Москва : Химия, 1977. – 256 с.
4. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А.А. Донцов. Москва : Химия, 1984. – 376 с.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

3.1. ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

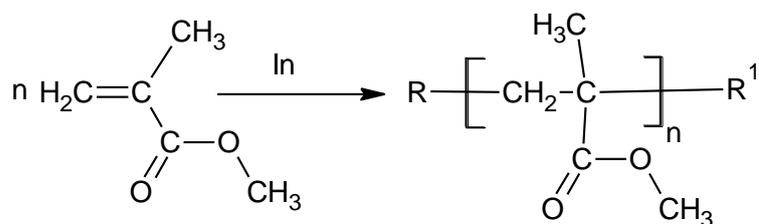
Цель работы: ознакомление студентов с вариантом технологии получения листового полимерного материала блочным методом полимеризации.

Реактивы и оборудование

Реактивы: метилметакрилат (полиэфир № 1, фосфорсодержащий мономер, стирол, и другие мономеры), пероксид бензоила.

Оборудование: силиконовая форма, приборы для определения твёрдости, ударной вязкости, термомеханических свойств.

Важнейшее свойство эфиров непредельных кислот — способность к полимеризации. На этой реакции основано получение полиметилметакрилата (оргстекло, плексиглас):



Проведение опыта

Навеску мономера (по заданию преподавателя), заправленную 1%_{масс.} пероксидом бензоила, заливают в силиконовую форму и помещают в термостат предварительно нагретый до 60-80⁰ С.

Выдерживают в термостате до затвердения массы (1,5-2,0) часа.

После завершения опыта полученное органическое стекло извлекается из формы, определяются физико-механические свойства – твёрдость, ударная вязкость, прочность, снимается термомеханическая кривая.

3.2 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В БЛОКЕ

Цель работы: ознакомление студентов с технологией получения поливинилацетата методом блочной полимеризации.

Реактивы и оборудование

Реактивы: винилацетат, пероксид бензоила.

Оборудование: круглодонная колба с обратным холодильником, водяная баня, термометр.

Проведение опыта

В круглодонную колбу с обратным холодильником загружают 30 ч винилацетата с 0,03 ч пероксида бензоила и перемешивают содержимое колбы до полного растворения инициатора. Далее содержимое колбы нагревают на водяной бане до 70-75⁰ С и выдерживают в течение 2-3 часов периодически отбирая пробу для измерения коэффициента преломления (коэффициент преломления мономера $n_{\text{Д}}^{20} = 1,3958$, коэффициент преломления полимера $n_{\text{Д}}^{20} = 1,4665$). Строят кривую изменения коэффициента преломления в течение опыта.

ВНИМАНИЕ! Винилацетат является легко воспламеняемой жидкостью. При работе с ней недопустимо наличие источников открытого огня на рабочем месте.

Контрольные вопросы

1. Особенности технологии блочной полимеризации, её преимущества недостатки.
2. Виды блочной полимеризации и способы её проведения.
3. Применение блочного метода полимеризации в промышленности.
4. Получение и применение полимеров винилацетата.

Список рекомендуемой литературы

1. Николаев, А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Москва : Химия, 1966. – 779 с.
2. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. В. Аверко-Антонович, Ю. И. Аверко-Антонович. – Ленинград : Химия, 1975. – 357 с.

3. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Т. Куренкова. – Москва : Химия, 1990. – 304 с.

4. Николаев, А.Ф. Технология полимерных материалов. [Электронный ресурс] / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский. — Электрон. дан. — СПб. : Профессия, 2011. — 536 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/47532> — Загл. с экрана.

3. Лазарев, С. Я. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / С. Я. Лазарев, В.О.Рейхсфельд, Л.Н.Еркова. Ленинград : Химия, 1986. – 224 с.

4. УДАЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ИЗ ПОЛИМЕРИЗАТА ВОДНОЙ ДЕГАЗАЦИЕЙ

Цель работы: получение твёрдого каучука из раствора изопренового каучука.

Реактивы и оборудование

Реактивы: искусственный раствор каучука.

Оборудование: 4-хгорлый реактор с мешалкой, капельная воронка, нисходящий холодильник, термометр.

Проведение опыта

В реактор на половину объёма заливается дистиллированная вода и нагревается на кипящей водяной бане. По достижении температуры 85 – 90⁰С из капельной воронки начинают медленно подавать, заранее взвешенный, раствор каучука. По окончании дозировки раствора, смесь выдерживают при той же температуре 15 – 20 минут. Отделяют от отгона растворитель и взвешивают. Из реактора извлекают твёрдый полимер, сушат сначала фильтровальной бумагой, а затем в сушильном шкафу. После чего полимер взвешивают. Составляют материальный баланс процесса водной дегазации каучука.

Контрольные вопросы

1. Способы выделения полимеров из их растворов
2. Технологические процессы выделения каучуков из растворов.

Список рекомендуемой литературы

1. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. В. Аверко-Антонович, Ю. И. Аверко-Антонович. – Ленинград : Химия, 1975. – 357 с.

2. Кирпичников, П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетических каучуков /П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова. – Ленинград : Химия, 1986. – 224 с.

3. Лазарев, С. Я. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / С. Я. Лазарев, В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова. Ленинград : Химия, 1986. – 224 с.

5. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

5.1. ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Цель работы: получение гидрохлорированного изопренового каучука и сопоставление свойств полученного полимера с исходными.

Реактивы и оборудование

Реактивы: раствор изопренового каучука в дихлорэтано, раствор соляной кислоты в диоксане, спирт этиловый 20 мл.

Оборудование: 3-хгорлый реактор с мешалкой и термометром на 300 см³, стаканы на 200 см³, пипетки на 5 и 20 мл.

Проведение опыта

Реакцию проводят в растворе с применением растворителей, в которых растворяются каучук и хлористый водород. Для получения раствора каучука используется 1,2-дихлорэтан, а для растворения соляной кислоты - диоксан. В этом случае при сливании растворов образуется смешанный растворитель, в котором растворимы и реагенты, и продукт реакции.

Для реакции применяют раствор изопренового (или натурального) каучука в дихлорэтано с концентрацией 5%_{масс.} и раствор HCl в диоксане, содержащий не менее 280г HCl в 1,0л. Мольное отношение в реакции звено каучука:HCl составляет 1:2. Расчёт необходимых количеств реагентов производится по формуле (5):

$$V = \frac{M \cdot C_1 \cdot 2 \cdot 36,5 \cdot 10}{C_2 \cdot 68}, \quad (5)$$

где V – объём раствора HCl в диоксане, мл;

C₂ – концентрация раствора HCl в диоксане, г/л;

M – количество раствора каучука в дихлорэтано, взятое для реакции, г;

C₁ – концентрация раствора каучука в дихлорэтано, % масс.

36,5 и 68 молекулярные массы HCl и C₅H₈.

Для проведения реакции в трёхгорлый реактор, снабжённый мешалкой и термометром, помещают около 50г раствора каучука и рассчитанное количество раствора HCl проводят два опыта: один при комнатной температуре, второй – при 40 °С, обогревая реактор на водяной бане.

Контроль за ходом реакции осуществляют по содержанию хлора в полимере. Для этого периодически (через 0,5; 1, 2, 3, 4 часа после начала реакции) отбирают из реакционной колбы пробы. Пробу отбирают чистой стеклянной трубкой с помощью резиновой груши. Полимер осаждают этиловым спиртом, промывают несколько раз водой и сушат в вакуумном сушильном шкафу при 50–60 °С. Высушенные образцы анализируют на содержание хлора. Определяют термомеханические свойства полученного полимера, сопоставляют с термомеханическими свойствами СКИ-3.

Контрольные вопросы

1. Описать известные методы модификации изопренового каучука (эпоксидирование, малеинизирование, хлорирование, циклизация и т.д.) сущность этих процессов.

2. Влияние химической модификации каучука на физико-механические и эксплуатационные свойства резин.

Список рекомендуемой литературы

1. Феттес, Е. (ред.). Химические реакции полимеров в 2-ух томах /пер. с англ. под ред. докт. техн. наук проф. З.А. Роговина. - М.: Мир, 1967. – 536 с.

2. Федтке, М. Химические реакции полимеров. – Москва : Химия, 1990. – 151 с.

3. Платэ, Н. А. Макромолекулярные реакции / Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа. – Москва : Химия, 1977. – 256 с.
4. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов. Москва : Химия, 1984. – 376 с.
5. Донцов, А. А. Хлорированные полимеры / А. А. Донцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новицкая. – Москва : Химия, 1979. – 232 с., ил.

5.2. ПРИВИВКА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА РЕЗИНОВУЮ КРОШКУ

Цель работы: ознакомление студентов со способом прививки полимера на полимер.

Реактивы и оборудование

Реактивы: акриловая или метакриловая кислоты, резиновая крошка, перекись водорода.

Оборудование: 4-хгорлый реактор с мешалкой, термометр, обратный холодильник, капельная воронка.

Проведение опыта

В 4-хгорлый реактор с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой загружают 5 г резиновой крошки, предварительно экстрагированной в приборе Сокслета в течение 16 часов. Затем загружается 1 г 30%-ного раствора пероксида водорода. Смесь перемешивают 10 мин. Затем добавляют 25 г 30%-ного водного раствора акриловой кислоты. При интенсивном перемешивании загружается 0,2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Температура реакции 80 °С. Время реакции 2 часа.

Полученную крошку отмывают горячей водой от мономера, сушат и взвешиванием определяют количество привитого полимера, анализируют на содержание карбоксильных групп.

Определение содержания карбоксильных групп

В колбу ёмкостью 100 мл помещают навеску крошки 0,2-0,3 г взвешивают с точностью до 0,0002 г, добавляют 20 мл смеси толуола с изопропиловым спиртом, греют на кипящей водяной бане 1 час. После охлаждения добавляют пипеткой 5 мл 0,5н раствора NaOH и снова греют 1 час. После охлаждения избыток щёлочи оттитровывают раствором 0,1н HCl по фенолфталеину до обесцвечивания.

Аналогично оттитровывают контрольную пробу (без навески крошки).

Содержание карбоксильных групп вычисляют по формуле (6):

$$X = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0045 \cdot 100}{C}, \quad (6)$$

где a и b - количество 0,1н раствора HCl, пошедшее на титрование контрольной и анализируемой проб;

k - поправочный коэффициент 0,1н раствора HCl;

0,0045 - количество карбоксильных групп, соответствующее 1 мл 0,1н раствора HCl;

C - навеска крошки, г.

Контрольные вопросы

1. Способы получения привитых и блоксополимеров.
2. Особенности свойств привитых и блоксополимеров.
3. Промышленное применение привитых и блоксополимеров.

Список рекомендуемой литературы

1. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Т. Куренкова. – Москва : Химия, 1990. – 304 с.
2. Хэм, Д. Сополимеризация / под ред. В.А.Кабанова. Химия, 1971. – 616 с.

6. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

6.1. ПОЛУЧЕНИЕ ТВЁРДОГО ТИОКОЛА

Цель работы: синтез тиокола из дихлорэтана и полисернистого натрия и определение выхода поликонденсата, исследование набухаемости полученного полимера в толуоле.

Реактивы и оборудование

Реактивы: дихлорэтан, едкий натр, сера порошкообразная, хлористый магний или бишофит, соляная кислота 10% раствор или серная кислота 5% раствор.

Оборудование: 4-хгорлый реактор на 250 мл, мешалка с затвором, обратный холодильник, капельная воронка, цилиндр

Проведение опыта

К раствору 20 г (0,5 моля) едкого натра в 81 мл воды при интенсивном перемешивании приливают раствор 2,75 г (0,0135 моля) кристаллического хлористого магния в 8 мл воды (или 8 мл бишофита). Образовавшуюся суспензию гидроокиси магния нагревают до 50 °С и добавляют к ней, не прекращая перемешивания 25 г (0,78 моль) измельчённой серы. Сера растворяется с образованием красно-коричневого раствора полисульфида. Смесь нагревают в течение 45 мин при 80 °С до полного растворения серы. При той же температуре в колбу добавляют по каплям 15,6 г (0,16 моль, 12,5 мл) дихлорэтана, регулируя скорость его подачи так, чтобы из обратного холодильника конденсат скапывал капля за каплей.

Реакция продолжается около 1 часа, после чего смесь нагревают при 80 °С в течение 45 мин, затем охлаждают и переливают в цилиндр ёмкостью 25 мл. Через некоторое время суспензия расслаивается. Верхний слой, окрашенный в жёлтый цвет, сливают, а нижний слой несколько раз промывают водой (промывка необходима, т.к. в противном случае после осаждения получается сильно загрязнённый продукт, очистка которого весьма затруднена).

Коагуляцию осуществляют подкислением соляной или серной кислотой до рН-3. Тиокол осаждается в виде губчатой массы. Её промывают водой для удаления остатков кислоты и соли магния. Затем тиокол сушат при 60-80 °С до постоянного веса.

Контрольные вопросы

1. Сырьё для получения тиоколов.

2. Особенности свойств тиоколов.

3. Способы получения тиоколов.

Список рекомендуемой литературы

1. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. В. Аверко-Антонович, Ю. И. Аверко-Антонович. – Ленинград : Химия, 1975. – 357 с.

2. Гармонов, И. В. Синтетический каучук / под ред. И. В. Гармонова 2-е изд. – Ленинград : Химия, 1983. – 752 с.

6.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВОГО ПЕНОПЛАСТА

Цель работы: изучение особенностей получения полиэфиров и полиуретана в лабораторных условиях.

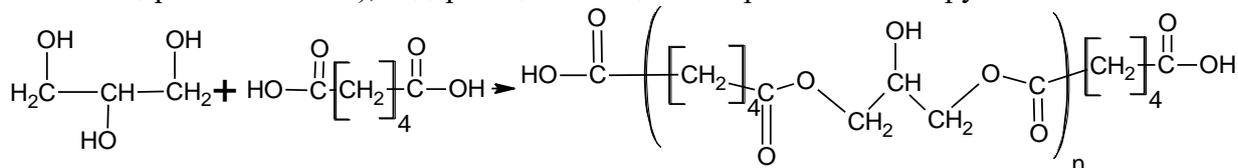
Реактивы и оборудование

Реактивы: глицерин, адипиновая или себадиновая кислота, гексаметилендиизоцианат или толуилендиизоцианат, 0,5н спиртовой р-р, щёлочи р-р, фенолфталеина ацетон.

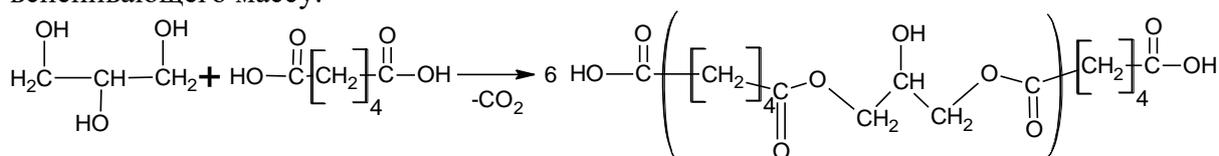
Оборудование: 4-х горлый реактор, мешалка с затвором, термометр, насадка Дина-Старка, обратный холодильник, колба для титрования, бюретка.

Процесс приготовления пенопласта состоит из двух стадий:

а) получение сложного полиэфира – полиглицеринадипината (или полиглицеринсебадината), содержащего концевые карбоксильные группы:



б) реакция полиэфира с диизоцианатом, при котором происходит удлинение (сшивание) макромолекул с одновременным выделением углекислого газа, вспенивающего массу:



Проведение опыта

Получение полиэфира

В трёхгорлый реактор загружают 23,4 г глицерина и 45,7 г адипиновой кислоты (мольное соотношение 1:1,3). Реактор нагревают в бане силиконовым маслом до расплавления кислоты, затем включают мешалку, подают воду в холодильник и доводят температуру до 160-170⁰С. В ходе реакции выделяется вода, которая улавливается в насадке Дина-Старка. В ходе процесса (не ранее 2-х часов после его начала) отбирают пробу для определения кислотного числа равного 160-170. После окончания реакции горячую массу выливают в фарфоровую чашку и охлаждают. Полученный полиглицеринадипинат имеет вид густой вязкой массы жёлтого цвета.

Получение пенопласта

Необходимо рассчитать количество диизоцианата для получения полиэфируретана. Расчёт проводят по формуле (9):

$$X = \frac{g \cdot K \cdot p \cdot n}{1000}, \quad (9)$$

где X – количество диизоцианата;

K – кислотное число;

p – коэффициент расчёта (для толуилендиизоцианата – 1,554, для гексаметилендиизоцианата – 1,59);

n – показатель избытка диизоцианата; для получения жёсткого пенопласта – 2, для получения мягкого пенопласта – 1,5;

g – навеска полиэфира, г.

Для получения жёсткого пенопласта в стаканчике сначала смешивают полиэфир с нужным количеством толуилендиизоцианата с помощью стеклянной палочки до образования белой массы, содержащей пузырьки газа (CO_2). Смешивание сопровождается разогревом. После этого массу можно поместить в формочку, которую оставляют до полного вспенивания и затвердения, заканчивающегося через несколько часов.

При получении мягкого пенопласта в стаканчике вначале смешивают навеску полиэфира с небольшим количеством (10% от массы полиэфира) дистиллированной воды до получения однородной массы. Затем добавляют рассчитанное количество гексаметилендиизоцианата и снова перемешивают до заметного выделения пузырьков газа. Массу также помещают в форму и оставляют на несколько часов до полного вспенивания и затвердевания.

Определение кислотного числа полиэфира

Кислотным числом называют количество едкого калия в миллиграммах, пошедшее на титрование 1г свободных кислот. Это константа, зависящая от молекулярной массы и основности кислоты.

Сравнивая значения найденного к.ч. и вычисленного, судят, например, о степени чистоты исследуемого вещества. Его значение может быть использовано для оценки глубины реакции полиэтерификации.

Для определения к.ч. полиэфира 1-2 г его взвешивают с точностью до 0,0001 г в коническую колбу ёмкостью 250мл, растворяют навеску в 25-30мл нейтрального растворителя (спирт, ацетон) и титруют 0,5н спиртовым раствором КОН до розовой окраски по фенолфталеину. Расчёт производят по формуле(10):

$$К.ч. = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{g}, \quad (10)$$

где a - объём 0,5н раствора КОН, пошедшее на титрование, мл;

g - навеска, г;

T - титр раствора КОН.

Контрольные вопросы

1. Сущность процессов образования полиэфира.
2. Сущность процессов образования полиуретана

3. Способы вспенивания полиуретанов и их сущность.
4. Особенности свойств полиуретанов.
5. Промышленная технология получения полиуретанов.

Список рекомендуемой литературы

1. Григорьев А.П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Москва : Высшая школа, 1977. - 42 с.

6.3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭПОКСИДА

Цель работы: синтез эпоксидного олигомера на основе ароматического диола, определение в нём эпоксидных групп, отверждение, получение стеклопластика и изучение его свойств.

Реактивы и оборудование

Реактивы: диоксидифенилпропан (диан) или эквимолекулярные количества гидрохинона, едкий натр, эпихлоргидрин.

Оборудование: 3-хгорлый реактор с мешалкой, затвор, обратный холодильник, капельная воронка, воронка Бюхнера, фарфоровая чашечка, вакуумсушильный шкаф.

Проведение опыта

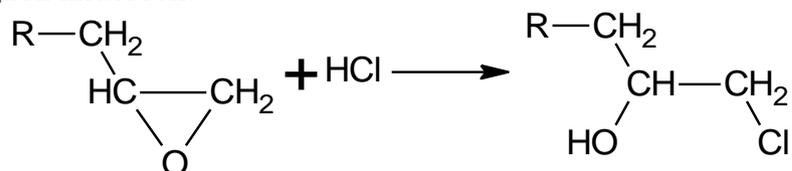
В реакторе растворяют 5 г сухого едкого натра в 43,3 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при работающей мешалке вводят навеску дифенилолпропана (или гидрохинона). После гомогенизации реакционной массы из капельной воронки медленно подают эпихлоргидрин.

После окончания подачи эпихлоргидрина реакционную смесь в течение 45 минут нагревают на водяной бане до 70⁰С. После этого добавляют вторую порцию щёлочи (2 г едкого натра в 6 мл дистиллированной воды) и продолжают нагревание ещё 30 мин при 80⁰С. После этого вводят третью порцию раствора щёлочи (0,73 г в 25 мл дистиллированной воды), повышают температуру реакции до 95⁰С и выдерживают 1 час.

Реакционную массу сливают в стакан или фарфоровую чашечку, промывают горячей водой до нейтральной реакции. После отделения остатков воды продукт сушат под вакуумом.

Определение содержания эпоксидных групп

Сущность анализа состоит во взаимодействии эпоксидных групп с хлористоводородной кислотой:



В колбы ёмкостью 250 мл отбирают с точностью до 0,0002 г навески полимера в количестве 0,1-0,4 г и растворяют их в 50 мл ацетона. К полученному раствору добавляют по 20 мл 0,1н ацетонового раствора HCl и выдерживают 2 часа. Одновременно ставят контрольный опыт без

навески. Через 2 часа титруют все три пробы 0,1н раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксидных групп определяют по формуле (11):

$$X = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0.0056}{g} \% , \quad (11)$$

где a – количество 0,1н раствора КОН, пошедшее на титрование избыточной HCl в колбах с навеской, мл;

b - количество 0,1н р-ра КОН, пошедшее на титрование холостой пробы;

k - поправочный коэффициент к титру раствора КОН;

0,0056 - количество эпоксигрупп, соответствующее 1 мл 0,1н р-ра КОН, г;

g - навеска, г.

Определение молекулярной массы смолы по кольцевым группам

Так как каждая молекула полученного олигомера содержит две эпоксидные группы, то молекулярная масса (M) численно будет равна(формула (12)):

$$M = \frac{2 \cdot 56 \cdot 100}{A} , \quad (12)$$

где A – содержание эпоксидных групп.

Изготовление стеклопластика

Стеклоткань, являющуюся армирующим материалом, нарезают на полосы 14 x 2,5 см и на каждую полосу наносят шпателем (лезвием бритвы) слой эпоксидной смолы, заранее смешанной с отвердителем – полиэтиленполиамином, взятом в количестве 10-12% от массы смолы. Полученные полосы складывают ровной стопкой, стопку помещают под груз, через 2-3 часа смола отвердевает и образуется стеклопластик.

Контроль за протеканием отверждения осуществляется по изменению твёрдости на лабораторном твердомере. По результатам отверждения строится график процесса.

Контрольные вопросы

1. Сущность процесса получения эпоксидных смол.
2. Сущность процессов, протекающих при анализе эпоксидных смол.
3. Промышленная технология получения эпоксидных смол.
4. Применение эпоксидных смол.

Список рекомендуемой литературы

1. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Т. Куренкова. – Москва : Химия, 1990. – 304 с.
2. Николаев, А.Ф. Технология полимерных материалов. [Электронный ресурс] / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский. — Электрон. дан. — СПб. : Профессия, 2011. — 536 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/47532> — Загл. с экрана.

6.4. КОНДЕНСАЦИЯ КАРБАМИДА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ ХОЛОДНЫМ СПОСОБОМ

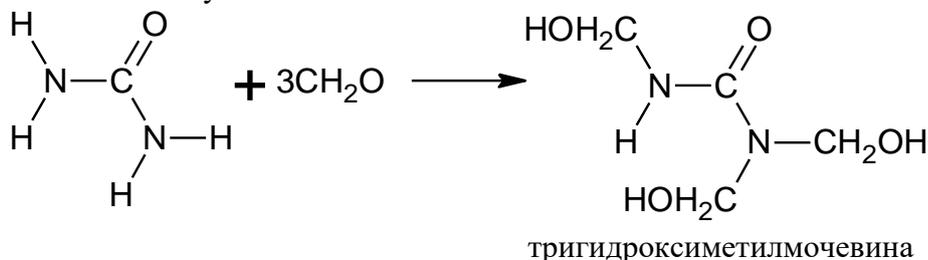
Цель работы: ознакомление студентов с «холодным» синтезом мочевино-формальдегидных смол конденсацией карбамида с формальдегидом.

Реактивы и оборудование

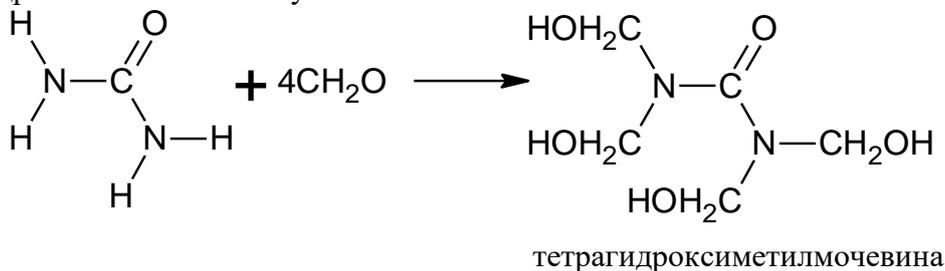
Реактивы: карбамид, формальдегид 40 %-ый раствор, уротропин, щавелевая кислота.

Оборудование: трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалка с затвором, термометр, рН-метр.

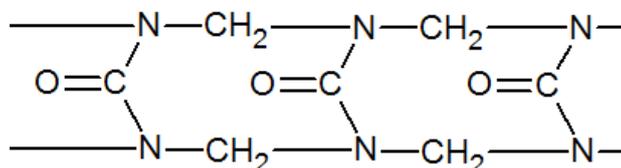
Начальная стадия реакции заключается в образовании промежуточного вещества, имеющего много реакционноспособных групп. В случае мочевины сначала получают тригидроксиметилмочевину:



и тетрагидроксиметилмочевину:



Гидроксиметилмочевины конденсируются, выделяя воду и образуя трехмерную сетчатую структуру следующего вида:



Проведение опыта

13 г формалина загружают в трехгорлый реактор и нагревают до 30-35 °С при перемешивании, добавляют 0,3-0,4 г уротропина в виде 20-30%-ого водного раствора и через 5 мин определяют рН раствора. При достижении рН 7,4-8,2 постепенно добавляют 6 г карбамида, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 30-35 °С. После растворения карбамида добавляют 0,3 г щавелевой кислоты в виде 20%-ого водного раствора (рН 7,4-8,0) и продолжают реакцию до содержания в полученном растворе 10-12% свободного формальдегида и рН 5,5-6,0 при температуре 30-35 °С.

Повышение температуры конденсации выше 35 °С может вызвать экзотермическую реакцию и образование твердых нерастворимых продуктов (гелей). Последние могут образовываться и при длительном хранении полученных конденсационных растворов при комнатной температуре из-за снижения рН до 5,2-5,5 вследствие протекания реакции Канниццаро с образованием кислоты.

Контрольные вопросы

1. Сырьё для получения мочевино-формальдегидных смол.
2. Особенности свойств мочевино-формальдегидных смол.
3. Способы получения и применение мочевино-формальдегидных смол.

Список рекомендуемой литературы

1. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. В. Аверко-Антонович, Ю. И. Аверко-Антонович. – Ленинград : Химия, 1975. – 357 с.
2. Гармонов, И. В. Синтетический каучук / под ред. И. В. Гармонова 2-е изд. – Ленинград : Химия, 1983. – 752 с.

6.5. КОНДЕНСАЦИЯ МЕЛАМИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

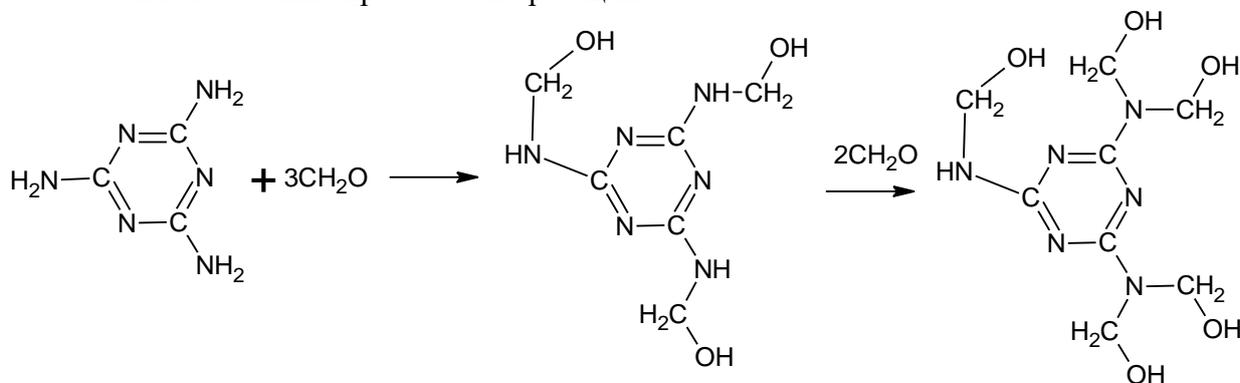
Цель работы: ознакомление студентов с синтезом меламина-формальдегидных смол конденсацией меламина с формальдегидом.

Реактивы и оборудование

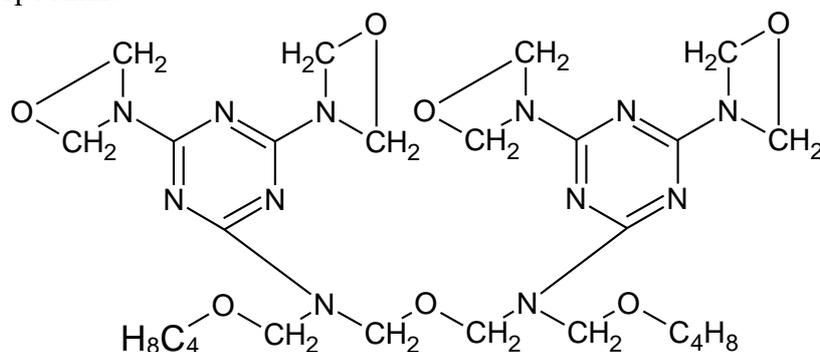
Реактивы: меламина, формалин 40%-ый раствор, едкий натр в 1,9 мл воды.

Оборудование: трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалка с затвором, термометр, рН-метр.

Получение меламиноформальдегидных смол сводится к образованию метилольных производных меламина и последующей их поликонденсации и бутанолизации. При взаимодействии меламина с формальдегидом в нейтральной или щелочной среде оба атома водорода каждой из трех аминогрупп замещаются метилольными группами, образуя — метилолмеламины (от моно- до гекса-). Образование триметилолмеламина и пентаметилолмеламина протекает по реакции:



После бутанолизации и поликонденсации пентаметилолмеламина образуется смола следующего строения:



Проведение опыта

В стеклянный реактор вводят меламина и формалин, включают мешалку и нагревают содержимое колбы на водяной бане при 60-70 °С до растворения меламина. Из капельной воронки в реактор добавляют раствор едкого натра и продолжают нагревать в течение 15-20 мин. Получается вязкая бесцветная масса.

Контрольные вопросы

1. Сырьё для получения меламина-формальдегидных смол.
2. Особенности свойств меламина-формальдегидных смол.
3. Способы получения и применение меламина-формальдегидных смол.

Список рекомендуемой литературы

1. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. В. Аверко-Антонович, Ю. И. Аверко-Антонович. – Ленинград : Химия, 1975. – 357 с.
2. Гармонов, И. В. Синтетический каучук / под ред. И. В. Гармонова 2-е изд. – Ленинград : Химия, 1983. – 752 с.

7. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

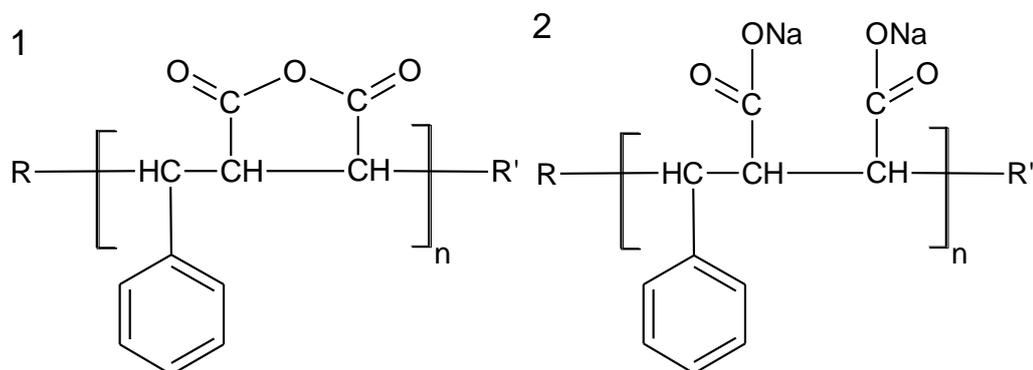
Цель работы: получение сополимера стирола с малеиновым ангидридом в растворителе и изучение свойств полимера.

Реактивы и оборудование

Реактивы: стирол перегнаный, пероксид бензоила, перекристаллизованный малеиновый ангидрид, сухой бензол или толуол, растворители: тетрагидрофуран, диоксан, диметилформамид, 0,1н раствор NaOH, 2н раствор HCl.

Оборудование: трехгорлый реактор, мешалка, обратный холодильник, делительная воронка, воронка Бюхнера.

Структура образующего (1) и нейтрального гидролизованного (2) полимера:



Проведение опыта

В реактор загружают 30 мл перегнанного бензола (или толуола), 1,04 г (0,01 моль) очищенного от ингибитора стирола и 0,99 г (0,01 моль) чистого малеинового ангидрида, добавляют 0,01 г (0,04 моль) пероксида бензоила.

Смесь перемешивают до получения прозрачного раствора. Содержимое колбы при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане. Через 1 час смесь охлаждают, отделяют полимер и сушат в сушильном шкафу при 60 °С. Выход полимера 1,9-2,0 г. Сополимер растворяют в тетрагидрофуране, диоксане и диметилформамиде.

Омыление сополимера

Навеску 2 г сополимера и 5 мл 2н раствора NaOH нагревают в круглодонной колбе емкостью 10 мл. Полимер растворяется за несколько минут. Смесь сливают в 50 мл 2н HCl. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Если осадок отделяется плохо, добавляют 10 мл эфира и встряхивают в делительной воронке. Полимер отделяется в виде клейкой массы на границе раздела фаз, его отделяют и промывают заоложенной водой. Очистку полимера ведут переосаждением в бензоле из раствора в 5 мл тетрагидрофурана. Сополимер хорошо растворяется в горячей воде.

Контрольные вопросы

1. Особенности процессов сополимеризации.
2. Промышленные процессы получения сополимеров.
3. Разновидности промышленных технологий сополимеризации.

Список рекомендуемой литературы

1. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н. И. Аввакумова, Л. А. Буларина, С. М. Диигун и др.; под ред. В. Ф. Куренкова.— Москва : Химия, 1990.— 304 с.: ил.
2. Лосев, И. П. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. – Москва, 1962. – 228 с.

8. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРОВ

Цель работы: изучение технологических основ реакции переэтерификации подсолнечного (оливкового, горчичного) масла.

Реактивы и оборудование

Реактивы: подсолнечное масло, метанол, гидроксид натрия.

Оборудование: колба Эрленмейера 100 мл, ступка для измельчения гидроксида натрия, воронка, делительная воронка, весы аналитические, стакан стеклянный 3 шт. 50 мл, мешалка магнитная с магнитным элементом и нагревом, рефрактометр.

Биодизель получают по реакции переэтерификации сложных эфиров растительного масла. Этот эксперимент демонстрирует три ключевых принципа зеленой химии: использование возобновляемого растительного сырья, катализа и проектирование разлагаемого (экологически безопасного) продукта.

Синтез биодизеля:

чтобы температура была той же, как и при заполнении пикнометра чистой водой. Определяют массу пикнометра вместе с исследуемой жидкостью.

Тем самым обеспечивается точное равенство объёма исследуемой жидкости объёму чистой воды при любой температуре. Найдя её массу (вычитанием массы сухого пикнометра), и узнав её плотность при температуре проведения измерений (по специальным таблицам), рассчитывается плотность исследуемой жидкости по формуле (13):

$$\rho_{\text{жидк}} = \frac{m_2 \cdot t}{m_1 \cdot t} \cdot \rho_{\text{воды}}, \quad (13)$$

где t – масса пикнометра;

m_1 – масса пикнометра с водой;

m_2 – масса пикнометра с исследуемой жидкостью (глицерин, биодизель).

Контрольные вопросы

1. Применение сложных полиэфиров.
2. Технология получения полиэтиленгликольтерефталата.
3. Способы получения сложных эфиров.

Список рекомендуемой литературы

1. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н. И. Аввакумова, Л. А. Буларина, С. М. Диигун и др.; под ред. В. Ф. Куренкова.— Москва : Химия, 1990.— 304 с.: ил.
2. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ [Текст] : [Для хим.-технол. специальностей вузов] / М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко. - Москва : Химия, 1971. - 264 с. : ил.; 22 см.

Составители :

Олег Иванович **Тужиков**
Екатерина Борисовна **Чернышова**

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

*Методические указания
к лабораторному практикуму по дисциплине «Общая химическая технология
полимеров»*

Темплан 2018. (учебно-методическая литература). Поз. № __.

Подписано в печать __. __. ____ г. Формат __×__ __/__. Бумага офсетная.

Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. Л. 2,0.

Тираж __ экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005 г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7