

Т. Г. Безъязыкова, Т. Ю. Ковалева, В. А. Сенчёнок, Г. В. Харлова

Учебное пособие по химии

Методические рекомендации для лабораторных занятий

и задания для студентов

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ
им. проф. М. А. БОНЧ-БРУЕВИЧА»

—
Т. Г. Безъязыкова, Т. Ю. Ковалева, В. А. Сенчёнок, Г. В. Харлова
Учебное пособие по химии

Методические рекомендации для лабораторных занятий
и задания для студентов

СПб ГУТ)))

Лабораторная работа по теме: «Высокомолекулярные соединения»

Цель работы: ознакомиться с методами получения и свойствами некоторых наиболее распространенных высокомолекулярных соединений (ВМС). Научиться различать ВМС по их физико-химическим свойствам.

Теоретическое введение

К ВМС относятся вещества сложного химического строения с большой молекулярной массой (порядка $10^4 - 10^6$ а.е.м.). ВМС, или полимеры, представляют из себя длинные цепи, состоящие из одинаковых, многократно повторяющихся звеньев. Число звеньев в цепи называется *степенью полимеризации* и обозначается буквой *n*. Величина степени полимеризации может варьироваться в широких пределах: от нескольких единиц до 5000–10000 и более. *Полимеры с высокой степенью полимеризации называются высокополимерами, с низкой – олигомерами.*

Классификация полимеров может включать различные признаки:

1. Происхождение: природные полимеры (крахмал, целлюлоза, белки); искусственные (нитроцеллюлоза, ацетатное и вискозное волокно); синтетические (пластмассы);

2. Строение цепи атомов, составляющих макромолекулы полимеров: линейные (основная цепь не имеет больших ответвлений – полиэтилен, полистирол, оргстекло, некоторые каучуки); разветвлённые (к основной цепи присоединены значительные по своей длине боковые цепи – бутадиен-стирольный каучук); сетчатые, или пространственные (состоят из замкнутых двух- и трехмерных циклов (резина, фенолформальдегидные смолы);

3. Состав основной цепи: содержит только углерод и водород (карбоцепные, или гомоцепные полимеры); содержит, помимо С и Н, другие элементы (гетероцепные полимеры); вместо углерода содержит другой элемент, например, кремний (элементоорганические полимеры);

4. Содержание наполнителя: простые полимеры (не содержат наполнитель – полиэтилен, полихлорвинил, фенопласты, каучуки и др.); сложные полимеры (содержат в качестве наполнителя ткань, стружку, бумагу, стекло и др. Например, текстолит – фенолформальдегидная смола, содержащая в качестве наполнителя ткань, гетинакс – та же смола, но с наполнителем из бумаги или стекловолокна.).

Получение некоторых полимеров и изучение их свойств

Для получения полимеров используют низкомолекулярные соединения, называемые *мономерами*. Для удобства запоминания все мономеры можно разбить на три группы:

- ◆ мономеры для получения пластмасс;
- ◆ мономеры для получения каучуков;
- ◆ мономеры для получения волокон.

Некоторые из мономеров приведены в таблице 1.

Для облегчения запоминания химических формул обратите внимание на их сходство в каждой группе мономеров. Например, в первой группе можно отметить наличие одной двойной связи; во второй – двух.

ВМС можно получить методами *полимеризации и поликонденсации*.

Получение ВМС (полимеров) из мономеров, осуществляемое за счёт разрыва кратных связей и протекающее без выделения побочных продуктов, называется полимеризацией. Реакция полимеризации, как правило, протекает в две стадии. В

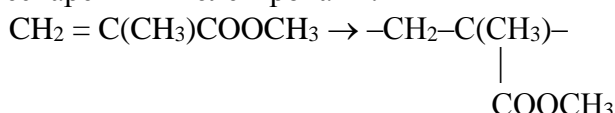
зависимости от характера первой стадии процесса различают *радикальную и ионную* полимеризацию. Радикальная полимеризация протекает в присутствии *инициаторов* – веществ, у которых энергия активации появления свободных радикалов значительно меньше, чем у самих веществ, подвергающихся полимеризации. В качестве инициаторов чаще используются органические перекиси.

Таблица 1

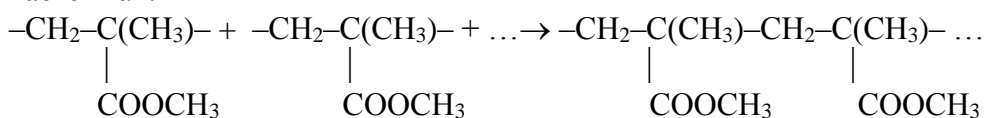
Важнейшие мономеры для получения полимерных соединений

ФОРМУЛА	НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	НАЗВАНИЕ
Для получения пластмасс		(NH ₂) ₂ CO	Карбамид
CH ₂ = CH ₂	Этилен	Для получения <i>каучуков</i> и волокон	
CH ₂ = CH ₂ Cl	Хлорвинил	CH ₂ = CH–CH=CH ₂	<i>Бутадиен</i>
CH ₂ = CH–CH ₃	Пропилен	CH ₂ = CH–CCl=CH ₂	<i>Хлоропрен</i>
CH ₂ = CH–C ₆ H ₅	Стирол	CH ₂ = CH–C(CH ₃)=CH ₂	<i>Изопрен</i>
CH ₂ = CH–CN	Акрилонитрил	H ₂ N(CH ₂) ₅ COOH	Аминокапроновая кислота
CH ₂ = C(CH ₃)COOCH ₃	Метилметакрилат	H ₂ N(CH ₂) ₆ COOH	Аминоэнантовая кислота
CF ₂ = CF ₂	Тetraфторэтилен	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	Гексаметилендиа мин
HCOH	Формальдегид	HOOC–(CH ₂) ₄ –COOH	Адипиновая кислота
C ₆ H ₅ OH	Фенол	HOOC–C ₆ H ₄ –COOH	Терефталевая кислота
C ₆ H ₅ NH ₂	Анилин	HO–(CH ₂) ₂ –OH	Этиленгликоль

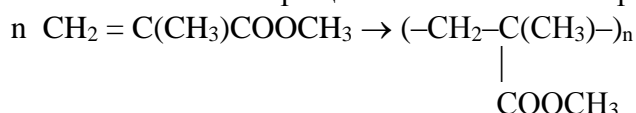
Например, получение органического стекла (полиметилметакрилата) осуществляется за счет разрыва под действием инициаторов и теплового воздействия π–связи у ряда молекул метилметакрилата и превращения их в бирадикалы – отрицательные частицы с двумя неспаренными электронами:



Возбуждённый бирадикал обладает избыточной энергией, достаточной для возбуждения двойных связей в других молекулах мономера, которые начинают присоединяться к нему. Энергия возбуждения передается на крайние атомы углерода, к ним присоединяются следующие молекулы мономера, и образуется цепь, которая условно записывается так:



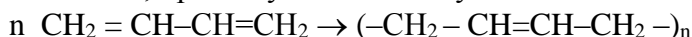
Так как в реакции участвует n–ое количество молекул мономера, то образуется цепь с n–ым количеством одинаковых звеньев. Сокращенная запись этого процесса:



Данная реакция относится к реакциям инициированной термopolyмеризации.

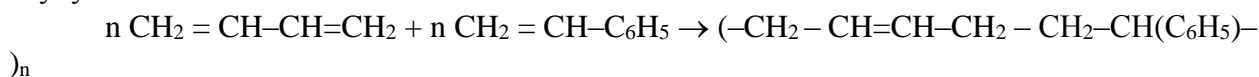
Примером реакции полимеризации является также получение каучуков. Надо иметь в виду, что при этом происходит перегруппировка связей. Одна π–связь разрывается и идёт на присоединение последующих молекул мономера, а вторая смещается в центр

элементарного звена. Таким образом, двойная связь в макромолекуле полимера сохраняется. Так, при получении полибутадиена:



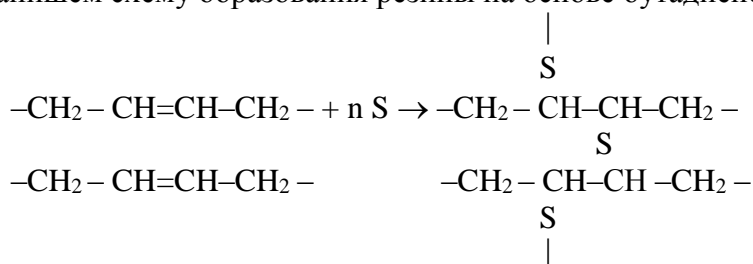
Нужно помнить, что натуральный каучук по составу соответствует полиизопрену.

Разновидностью реакции полимеризации является совместная полимеризация различных мономеров. Примером является получение сополимера – бутадиен-стирольного каучука:



Наличие двойной связи в молекуле полимера позволяет осуществлять процесс вулканизации каучука и получить резину за счёт введения серы по месту разрыва двойных связей и образования сульфидных мостиков, сшивающих линейные молекулы каучука в пространственную структуру. Это ведет к повышению физико-механических свойств и особенно прочности. Введение 2 % серы в состав каучука ведёт к образованию резины, 10-20 % – к образованию эскапона, 20-30 % – эбонита.

Запишем схему образования резины на основе бутадиенового каучука:



Получение ВМС (полимеров) за счёт взаимодействия различных функциональных групп, протекающее с выделением низкомолекулярных побочных продуктов, называется реакцией поликонденсации.

Примером такой реакции может служить реакция получения фенолформальдегидной смолы. Формальдегид имеет атом кислорода при двойной связи. Этот атом вместе с двумя атомами водорода фенола образует молекулу воды, то есть на две молекулы фенола требуется одна молекула формальдегида. Надо иметь в виду, что в реакции участвует водород бензольного кольца, а не гидроксильной группы. За счёт высвобождающихся при этом единиц валентности появляется возможность соединения остатков молекул фенола и формальдегида. Промежуточным продуктом является оксипенциловый спирт. Если реакцию вести в кислой среде, синтезируется новолачная смола, если в щелочной – резольная.

Наибольшее распространение получили резольные смолы.

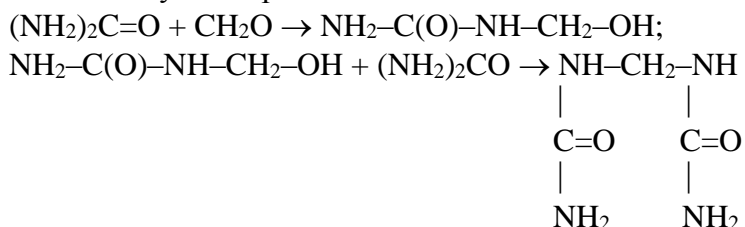
В этих реакциях участвует множество молекул, что приводит к образованию цепей. Вначале возникают короткие цепи, и полученный полимер представляет собой смолообразное вязкое вещество, легко растворимое в спирте и ацетоне. Этот полимер в начальной стадии поликонденсации называется резолом. Дальнейшее увеличение длины цепей приводит к тому, что вещество почти полностью теряет свою растворимость в различных растворителях и проявляет пластичность только при нагревании. Продукт этой стадии поликонденсации называется резитолом. В конечном счете цепи соединяются между собой мостиками из остатков формальдегида и образуют трехмерную пространственную (сетчатую) структуру.

Обычно это происходит в процессе получения изделий. При этом полимер становится твёрдым, нерастворимым, неплавким; обладает высокой механической

прочностью, хорошими электроизоляционными характеристиками. Этот продукт конечной стадии поликонденсации называется резитом.

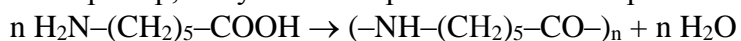
Из резолов наибольшее распространение получили бакелит и карболит. Фенолформальдегидные смолы (под названием фенопластов) используются для изготовления конструктивных элементов, а также корпусов пускозащитной аппаратуры, пускателей, штепсельных вилок, розеток, выключателей и т.д.

Взаимодействие карбамида (мочевины) с формальдегидом протекает также в две стадии: сначала образование спирта, затем взаимодействие образовавшегося спирта со следующей молекулой карбамида.



Пластмассы из мочевиноформальдегидных полимеров называются аминопластами и применяются для изготовления изделий, не требующих высокой водо- и теплостойкости (выключатели, плафоны, телефонные аппараты).

Если в реакцию вступают два одинаковых мономера, то она называется реакцией **гомополиконденсации**. Например, получение капрона из аминокaproновой кислоты:



Если в реакцию вступают два различных мономера, то это будет реакция **гетерополиконденсации**. Примером таких реакций может служить реакция получения фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол (см. выше), волокон нейлона, лавсана и т.д.

Например, лавсан (продукт поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля) под названием полиэтилентерефталатной плёнки используется для изоляции низковольтных электромашин. Уверенно завоевывает позиции в электротехнике полиамидная плёнка, обладающая высокой стойкостью к нагреву (до 230 °С) и сохраняющая при этом хорошие механические свойства. К числу перспективных для электротехнической промышленности относятся комбинированные полиамидно-фторопластовые и полиамидоиминные плёнки. Эти плёночные материалы применяют в кабельной промышленности. Используются плёночные материалы и в качестве диэлектрика силовых конденсаторов. Их применение в электроэнергетике позволило существенно повысить коэффициент мощности электроустановок и пропускной способности ЛЭП.

Исследование и распознавание полимерных материалов по их физико-химическим свойствам и отношению к нагреванию

Получаемые полимерные материалы обычно подвергаются тщательным испытаниям. В число этих испытаний входят измерение твердости, эластичности, паро- и газопроницаемости, водопоглощения, прочности на сжатие, растяжение и изгиб, исследование поведения при нагревании, воздействии света и электричества (электроизоляционные свойства). Наряду с этим важнейшую роль играет изучение стойкости полимеров по отношению к различным химическим реактивам: кислотам, щелочам, растворителям. Представляет интерес исследование температур размягчения и плавления, проба на сгорание.

Механические свойства полимеров зависят от многих переменных и больше всего от температуры, которая может изменить физическое состояние *линейного* полимера. Большинство полимеров может находиться в трёх физических состояниях: **стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем**.

Стеклообразное состояние (1) характеризуется жесткостью. Полимер в таком состоянии способен лишь к малым упругим деформациям, не поддается растяжению, при высокой деформирующей нагрузке разрушается или рвется. Это состояние наблюдается при довольно низкой температуре, которая называется **температурой стеклования** (у каждого полимера она своя).

Высокоэластичное состояние (2) проявляется в способности полимера сильно вытягиваться. При снятии деформирующей нагрузки полимер принимает прежние (или близкие к нему) размеры. Это состояние наблюдается между температурой стеклования и **температурой текучести**; в нем полимер выдерживает наибольшие механические нагрузки и способен к упругоэластичным деформациям.

Вязкотекучее состояние (3) характеризуется тем, что данный полимер при воздействии сравнительно небольших внешних сил проявляет склонность легко деформироваться необратимо, то есть течь. При нагревании до температуры выше температуры текучести полимер разрушается. Температура разрушения называется **температурой деструкции**.

Для каждого полимера в определенных границах температур принципиально возможны все три указанных состояния. Обобщенную зависимость механических свойств и физических состояний можно представить **термомеханической кривой**

Температуры стеклования и текучести зависят от строения макромолекул. Поэтому полимеры, обладающие сложной цепью, могут и не переходить в вязкотекучее состояние, так как температура текучести для них оказывается выше температуры деструкции, то есть термохимического распада.

По характеру воздействия температуры полимеры можно разделить на две группы:

1. **термореактивные** – это полимеры, которые необратимо изменяются от воздействия температуры, переходя от линейного строения к сетчатому вследствие сшивания нитевидных молекул мостиками из групп $-\text{CH}_2-$ (на примере образования резины). Эти полимеры обладают большой прочностью и меньшей растворимостью в органических растворителях по сравнению с линейными; они не могут подвергаться вторичной обработке.

2. **термопластичные** – это полимеры, которые при воздействии повышенной температуры могут переходить в вязкотекучее состояние, а после снятия температурного воздействия возвращаться в исходное состояние без химического разрушения, поэтому возможно их повторное использование.

Примером первых могут служить фенолформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы, резина, эбонит. Примером вторых – полихлорвинил, полиэтилен и др. Из физико-механических свойств полимеров следует отметить **гибкость, эластичность, пластичность**. Эти свойства обусловлены различными видами движения отдельных частей в цепи полимера при его нагревании

Гибкость обуславливается колебаниями отдельных частей макромолекулы по валентным связям $-\text{C}-\text{C}-$, по углу и по длине связи. Этот вид движения может создавать упругие деформации в полимере и обладает малой энергией активации.

Эластичность обусловлена колебаниями всей цепи полимера (её удлинением и сжатием), то есть изменением шага спирали. Этот вид движения обладает значительной энергией активации и приводит к новому виду деформации – упруго-эластичной, величина которой может достигать больших значений (например, у резины – 200 %).

Пластичность обусловлена смещением отдельных макромолекул относительно друг друга. Этот вид колебаний имеет высокую энергию активации и может заметно развиваться только при высоких температурах. При этом полимер переходит в вязкотекучее состояние и подвержен пластическим деформациям.

Практическая часть

Опыт 1. Определение температур размягчения и текучести

Полоски пластмассы длиной 5 см и шириной 1 см поместить в железный или фарфоровый тигель, заполненный сухим песком. В песок поместить термометр. Тигель постепенно нагреть на спиртовке, горелке или плитке. Когда полоски согнутся, зафиксировать температуру размягчения и занести в табл. 3. Продолжая нагревать тигель, определите интервал температур, в котором полимер начинает течь. В каком физическом состоянии будет находиться полимер и какому виду деформации может быть подвергнут?

Опыт 2. Проба на сгорание

Тигельными щипцами взять образец пластмассы и поместить его на 1-2 мин в верхнюю часть пламени. Вынуть пластмассу из пламени и посмотреть, будет ли она гореть дальше. При этом отметить цвет пламени, наличие или отсутствия копоти и дыма, потрескивания огня, плавления полимера. Результаты занести в табл. 3.

Опыт 3. Исследование продуктов разложения

В небольшие пробирки поместить измельчённые пробы различных пластмасс. Нагреть их в пламени. Обратит внимание на запах (осторожно!), цвет и реакцию на индикаторную бумагу образующихся продуктов разложения. Все полученные данные записать в табл. 3.

Сравнить полученные экспериментальные данные по свойствам полимеров с табличными данными, приведенными в приложении. По возможности определить полимер.

Таблица 3

Температура размягчения	Температура текучести	Проба на сгорание	Свойства продуктов разложения		
			цвет	запах	pH

Опыт 4. Исследование пробивного напряжения (сопротивления изоляции) различных полимерных материалов

Получить у преподавателя образцы различных электроизоляционных материалов. Измерить сопротивление изоляции с помощью мегомметра М 501. данные записать в таблицу 4.

Таблица 4

Материал	Сопротивление изоляции, Ом

Контрольные вопросы и задания

1. Полимеры. Классификация полимеров.
2. Источники сырья и основные мономеры для получения полимеров.

3. Строение полимеров. Определение цепи, звена, степени полимеризации.
4. Структура макромолекул. Линейные, разветвленные, сетчатые полимеры.
5. Физико-механические свойства полимеров: гибкость, пластичность, эластичность.
6. Методы получения полимеров. Механизм, виды полимеризации и поликонденсации. Примеры.
7. Состояния линейных полимеров. Термомеханическая кривая.
8. Составьте схему получения изопренового каучука, резины на его основе. Какому составу соответствует натуральный каучук?
9. Составьте схему получения резины из хлоропренового каучука.
10. Укажите различие между резиной, эбонитом и эскапоном?
11. Волокно нейлон получают реакцией поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Составьте уравнение реакции получения этого волокна, имея в виду, что от молекулы гексаметилендиамина в реакции участвует водород, а от адипиновой кислоты – гидроксильная группа с образованием побочного продукта – воды.
12. Волокно лавсан получают реакцией поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. Составьте уравнение реакции, учитывая, что вода образуется при взаимодействии гидроксильной группы терефталевой кислоты и водорода гидроксильной группы этиленгликоля.

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл–пресс, 2002.
2. Курс общей химии /под ред. Коровина Н.В./ – М.: Высшая школа, 1990.
3. Зубрев Н.И. Инженерная химия на железнодорожном транспорте. – М.: 1999.