

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**«МИРЭА – Российский технологический университет»**

**РТУ МИРЭА**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

**по дисциплине «Химия и физика высокомолекулярных соединений»**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ**

**18.03.01 «Химическая технология»**

**ПРОФИЛЬ**

**«Химия и технология функциональных полимеров»**

**КВАЛИФИКАЦИЯ ВЫПУСКНИКА**

**БАКАЛАВР**

**Москва 2021**

УДК 541.64

ББК 24.72

О75

**Основы лабораторного синтеза полимеров** [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие – М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2019. –

1 электрон. опт. диск (CD-ROM)

В пособии представлены методики получения полимеров в лабораторных условиях цепной полимеризацией, ступенчатой полимеризацией и полимер аналогичными превращениями.

Предназначено для студентов бакалавриата 18.03.01 «Химическая технология», профили«Технология и переработка полимеров», «Химия и технология функциональных полимеров»и бакалавриата 04.03.01 «Химия», профили«Химия высокомолекулярных соединений», «Медицинская и фармацевтическая химия».

Учебно-методическое пособие издается в авторской редакции.

Авторский коллектив: Гервальд Александр Юрьевич, Томс Роман Владимирович, Серхачева Наталья Сергеевна, Лобанова Надежда Александровна

Рецензенты:

Лобанов Андрей Николаевич, к.х.н., доцент, Институт биохимической технологии и нанотехнологии ФАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

Погорелый Антон Михайлович, к.т.н., доцент, кафедра экологической и промышленной безопасности ИТХТ имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

Системные требования:

Наличие операционной системы Windows, поддерживаемой производителем.

Наличие свободного места в оперативной памяти не менее 128 Мб.

Наличие свободного места в памяти постоянного хранения (на жестком диске) не менее 30 Мб.

Наличие интерфейса ввода информации.

Дополнительные программные средства: программа для чтения pdf-файлов (Adobe Reader). Подписано к использованию по решению Редакционно-издательского совета МИРЭА — Российский технологический университет.

Обьем: 1 мб Тираж: 10

© МИРЭА – Российский технологический университет, 2019

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

[**ПРЕДИСЛОВИЕ** 5](#_Toc48328)

[**ГЛАВА 1. Лабораторное оборудование для проведения реакций**](#_Toc48329)

[**полимеризации** 6](#_Toc48330)

[1.1 Полимеризация в ампулах 6](#_Toc48331)

[1.2 Полимеризация в круглодонных колбах 7](#_Toc48332)

[1.3 Полимеризация в химических реакторах 9](#_Toc48333)

[**ГЛАВА 2. Методы определения зависимости конверсии от времени в процессах полимеризации** 12](#_Toc48334)

[2.1 Гравиметрический метод 13](#_Toc48335)

[2.1.1 Гравиметрический метод в гетерофазной полимеризации 13](#_Toc48336)

[2.1.2 Гравиметрический метод в растворной полимеризации 14](#_Toc48337)

[2.1.3 Гравиметрический метод при полимеризации в ампулах 15](#_Toc48338)

[2.2 Дилатометрический метод 16](#_Toc48339)

[2.3 Титриметрический метод 18](#_Toc48340)

[2.3.1 Определение кислотного числа 19](#_Toc48341)

[2.3.2 Бромид-броматное титрование двойных связей 20](#_Toc48342)

[2.4 Рефрактометрический метод 22](#_Toc48343)

[**ГЛАВА 3. Синтез полимеров цепной полимеризацией** 23](#_Toc48344)

[3.1 Получение полистирола 24](#_Toc48345)

[3.1.1 Блочная полимеризация стирола 24](#_Toc48346)

[3.1.2 Суспензионная полимеризация стирола 24](#_Toc48347)

[3.1.3 Эмульсионная полимеризация стирола 26](#_Toc48348)

[3.1.4 Низкотемпературная катионная полимеризация стирола 27](#_Toc48349)

[3.2 Получение полиакрилонитрила 28](#_Toc48350)

[3.2.1 Полимеризация акрилонитрила в органических растворителях 28](#_Toc48351)

[3.2.2 Полимеризация акрилонитрила по механизму ОПЦ 30](#_Toc48352)

[3.2.3 Полимеризация акрилонитрила в растворах неорганических солей 31](#_Toc48353)

[3.2.4 Осадительная полимеризация акрилонитрила в воде 32](#_Toc48354)

[3.2.5 Эмульсионная полимеризация акрилонитрила 33](#_Toc48355)

[3.3 Получение полиметилметакрилата 34](#_Toc48356)

[3.3.1 Блочная полимеризация метилметакрилата 34](#_Toc48357)

[3.3.2 Суспензионная полимеризация метилметакрилата 35](#_Toc48358)

[3.4 Получение полиакриловой кислоты 36](#_Toc48359)

[3.4.1 Полимеризация акриловой кислоты в воде 36](#_Toc48360)

[3.4.2 Полимеризация акриловой кислоты в органических средах 37](#_Toc48361)

[3.4.3 ОПЦ полимеризация акриловой кислоты в 1,4-диоксане 38](#_Toc48362)

[3.5 Получение поливинилацетата 39](#_Toc48363)

[3.5.1 Эмульсионная полимеризация винилацетата 39](#_Toc48364)

[3.5.2 Растворная полимеризация винилацетата 40](#_Toc48365)

[3.6 Получение сополимеров 41](#_Toc48366)

[3.6.1 Сополимеризация метилметакрилата со стиролом 41](#_Toc48367)

[3.6.2 Получение сополимера стирола и малеинового ангидрида 42](#_Toc48368)

[3.6.3 Анионная сополимеризация метилметакрилата со стиролом 43](#_Toc48369)

[3.6.4 Блок сополимеризация метилметакрилата со стиролом 44](#_Toc48370)

[**ГЛАВА 4. Синтез полимеров ступенчатой полимеризацией** 45](#_Toc48371)

[4.1 Получение линейных полиэфиров в расплаве 46](#_Toc48372)

[4.2 Получение резольной фенолформальдегидной смолы 47](#_Toc48373)

[4.3 Получение новолачной фенолформальдегидной смолы 48](#_Toc48374)

[4.4 Получение полиэтилентерефталата 49](#_Toc48375)

[4.5 Получение и отверждение эпоксидных смол 49](#_Toc48376)

[4.6 Получение эластичного пенополиуретана 50](#_Toc48377)

[**ГЛАВА 5. Синтез полимеров полимераналогичными превращениями** 52](#_Toc48378)

[5.1 Кислотный гидролиз поливинилацетата 53](#_Toc48379)

[5.2 Получение поливинилформаля 54](#_Toc48380)

[5.3 Получение карбоксиметилцеллюлозы 55](#_Toc48381)

[5.4 Получение полиакрилата натрия гидролизом полиакрилонитрила 56](#_Toc48382)

[5.5 Метилирование полиакриловой кислоты 56](#_Toc48383)

[**ГЛАВА 6. Техника безопасности в лаборатории синтеза полимеров** 58](#_Toc48384)

[**ГЛАВА 7. Рекомендации к содержанию и оформлению отчета** 64](#_Toc48385)

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие «Основы лабораторного синтеза полимеров» представляет собой коллективный труд преподавателей кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий. Пособие содержит прописи по лабораторному синтезу полимеров, причем все работы проверены составителями в условиях университетской лаборатории.

Первая группа работ посвящена получению полимеров цепной полимеризацией, вторая – получению полимеров ступенчатой полимеризацией (поликонденсация и реакция полиприсоединения), третья – получению полимеров полимераналогичными превращениями.

В пособии помимо разделов, посвященных синтезу полимеров, также есть разделы, которые содержат информацию о лабораторном оборудовании для проведения реакций полимеризации, о технике безопасности при работе в химической лаборатории.

При подборе работ сказалось влияние специализации авторов. Так, сравнительно меньше уделено внимание процессам получения полимеров ступенчатой полимеризации, нежели получению полимеров цепной полимеризацией и полимераналогичными превращениями.

Пособие будет полезно для проведения студенческих практикумов в технических университетах и колледжах, а некоторые его разделы представят интерес и для работников химической отрасли.

# ГЛАВА 1. Лабораторное оборудование для проведения реакций

# полимеризации

Для синтеза многих полимеров в лабораторных условиях вполне достаточно обычного химического стакана и нагревательной плитки. Однако такие условия проведения реакции полимеризации нельзя назвать контролируемыми ввиду, например, таких факторов, как летучесть мономеров, высокая вязкость растворов полимеров и, конечно же, экзотермическая природа реакции полимеризации. Отсутствие контролируемых условий проведения реакции позволит получить полимер, но скорее всего он не будет представлять никакого интереса ни для научных исследований, ни для прикладного применения.

Поэтому в настоящее время для проведения реакций полимеризации с целью изучения различных закономерностей процесса и получения полимеров с заданными свойствами используют специально адаптированное лабораторное оборудование.

К такому оборудованию можно отнести ампулы или герметично закрывающиеся емкости небольшого объема, круглодонные колбы и химические реактора. Многие реакции полимеризации в лабораторных условиях можно провести во всех перечисленных типах оборудования. Выбор аппаратуры для проведения реакции полимеризации обусловлен поставленной целью и условиями проведения синтеза. Далее рассмотрим основные преимущества и недостатки оборудования для синтеза полимеров в лабораторных условиях и определим критерии его выбора.

## 1.1 Полимеризация в ампулах

При проведении реакции полимеризации в ампулах обычно используют их в количестве нескольких штук. Каждая ампула соответствует определенной степени конверсии. В необходимый момент времени извлекают ампулу, охлаждают ее, тем самым останавливая реакцию полимеризации. Таким образом, ампульный способ проведения полимеризации можно использовать для изучения зависимости конверсии процесса полимеризации от времени, а также для изучения свойств полимера, полученного на определенной стадии конверсии. Преимуществом способа является отсутствие пробоотбора из реакционной системы, и как следствие отсутствие контакта полимеризационной системы с атмосферой и приспособлениями для отбора проб. Недостатком способа является малый объем получаемого полимера, так как объем ампул обычно не превышает 100 мл. Ограничение по объему связано с тем, что полимеризация является экзотермической реакцией и поддерживать одинаковую температуру во всей массе при образовании полимера в больших ампулах невозможно. Вторым недостатком является относительная сложность заполнения ампул реакционной массой, ее дегазация на специальной установке с использованием жидкого азота, и запайка ампулы газовой горелкой. Замена ампул на герметично закрывающие стеклянные емкости аналогичного объема устраняет этот недостаток, но качество дегазации при этом будет ниже.

Хорошо себя зарекомендовал ампульный способ при проведении полимеризации в массе таких мономеров, как стирол и метилметакрилат, так как отвод тепла от небольших объемов полимеризационной системы гораздо эффективнее. Однако слишком высокая скорость полимеризации вследствие недостаточного отвода тепла может вызвать повышение давления и разрыв колбы. В таком случае необходимо или уменьшить объем реакционного пространства, или интенсифицировать теплоотвод, также возможна замена стеклянных ампул на металлические или фторопластовые емкости.

## 1.2 Полимеризация в круглодонных колбах

Для увеличения количества получаемых полимеров следует уже использовать реакционное пространство большего объема, например, круглодонные колбы, которые погружают или в водяную или масляную бани. Круглодонные колбы имеют как минимум одну центральную горловину и несколько боковых (обычно от 1 до 3). Центральная горловина служит для ввода в колбу верхнеприводной мешалки. При этом на мешалку накладывается ряд ограничений: диаметр перемешивающего элемента мешалки должен быть меньше диаметра центральной горловины или перемешивающий элемент должен быть лепесткового типа. Использовать верхнеприводные мешалки имеет смыл в случае высокой вязкости реакционной системы (растворная или блочная полимеризация, поликонденсация в расплаве) или в случае необходимости в интенсивном перемешивании системы (суспензионная полимеризация). В процессах, где вязкость системы низкая, достаточно перемешивание магнитным мешальником эллиптической формы подходящего размера (эмульсионная полимеризация). В последнем случае центральную горловину можно использовать для монтажа, например, капельной воронки или обратного холодильника. В других случаях монтаж дополнительного оборудования осуществляют через боковые горловины колбы.

Объем колб для синтеза обычно не превышает 2-3 литров. Ограничение связано с низкой прочностью тонкостенных изделий больших габаритов, необходимостью применения жидкостных бань больших размеров, невозможностью равномерного перемешивания в колбах больших объемов вязких сред вернеприводными мешалками. Очевидно, что использование круглодонных колб большого объема от 500 до 2000 мл оправдано только для целей наработки большого количества полимеров. В свою очередь использование колб объемом от 50 до 250 мл подходит для изучения конверсии процесса полимеризации от времени. Для этого необходимо предусмотреть возможность пробоотбора из колб через одну из имеющихся свободных горловин. Часто такой пробоотбор негативно влияет на процесс полимеризации в целом. Для некоторых процессов можно наблюдать существенное снижение максимальной конверсии и уменьшение скорости реакции полимеризации.

Другим ограничением использования колб для проведения реакций полимеризации является невозможность проведения процессов под повышенным давлением и температурах ниже комнатной (по крайней мере, контролируемо). Таких недостатков лишены химические реактора.

## 1.3 Полимеризация в химических реакторах

Химический реактор от круглодонной колбы по внешнему виду отличает три признака:

‒ наличие у реактора теплообменной рубашки;

‒ химических реактор обычно имеет разборную конструкцию и как минимум состоит из емкости реактора и крышки реактора;

‒ если речь идет о стеклянном реакторе, то толщина стекла реактора больше, чем толщина стекла колбы.

В настоящее время выпускают лабораторные химические реактора объемом от 100 мл до нескольких десятков литров. При этом материал, из которого выполнен реактор, может быть, как стекло, так и сталь различных марок. В случае стального реактора возможно проведение процессов под высоким давлением. Температурный режим проведения процессов, который можно обеспечить в химических реакторах независимо от материала их исполнения, очень широк и составляет от – 50 до 300 °С. Единственным недостатком химических реакторов является их высокая стоимость и сложность в обслуживании.

На рисунке 1.1 представлены комплектующие классического химического ректора емкостного типа.



1 – емкость реактора, 2 – фланцы GL14, 3 – уплотнительное кольцо, 4 – мешалка якорного типа, 5 – крышка реактора, 6 – крепежное кольцо, 7 газоплотная втулка, 8 - верхнеприводное перемешивающее устройство, 9 – муфта, 10 - обратный холодильник

Рисунок 1.1 – Элементы реактора полимеризации

Монтаж реактора полимеризации осуществляют в следующей последовательности: рубашку емкости реактора (**1**) подключают к жидкостному циркуляционному термостату, для этого используют фланцы GL14 (**2**) и гибкие силиконовые трубки. Далее монтируют уплотнительное кольцо (**3**) в паз плоского шлифа емкости реактора (**1**) и помещают в реактор стеклянную мешалку якорного типа (**4**). Затем совмещают емкость реактора (**1**) и стеклянную крышку реактора (**5**), центрируют их относительно оси вала мешалки и скрепляют между собой крепежным кольцом (**6**). В центральную горловину крышки реактора монтируют газоплотную втулку (**7**), пропуская через нее вал мешалки (**4**). Вал мешалки (**4**) соединяют при помощи муфты (**9**) с валом верхнеприводного перемешивающего устройства (**8**). Обратный холодильник (**10**) подключают к линии водопровода и монтируют в одну из боковых горловин крышки реактора (**5**).

Затем реактор в сборе подключают к системе продувки инертным газом, состоящей из азотного баллона, газового редуктора и склянки Дрекселя. К верхней части обратного холодильника, смонтированного к одной из боковых горловин крышки реактора, присоединяют склянку Дрекселя - для этого используют гибкую силиконовую трубку и выходной патрубок, представляющий собой трубку с керном 10/14. К свободной боковой горловине крышки реактора монтируют входной патрубок системы подачи инертного газа. Входной патрубок представляет собой стеклянную трубку с керном 10/14, патрубок с помощью гибкой трубки соединен с газовым редуктором.

Третью боковую горловину реактора используют для загрузки компонентов, применяемых в рецептуре синтеза, а также для отбора проб в процессе полимеризации.

# ГЛАВА 2. Методы определения зависимости конверсии от времени в процессах полимеризации

## 2.1 Гравиметрический метод

Гравиметрический метод определения зависимости конверсии от времени процесса полимеризации основан на измерении массы полимера, выделенного из полимеризационной системы. Метод основан на законе сохранения массы вещества в химических реакциях. Для выделения полимера удаляют растворитель или дисперсионную среду или же осаждают полимер из раствора или дисперсии с последующим фильтрованием или центрифугированием и сушкой выделенного полимера.

### 2.1.1 Гравиметрический метод в гетерофазной полимеризации

Гравиметрический метод определения выхода полимера в процессах гетерофазной полимеризации, в которой мономер находится в коллоидно-диспергированном состоянии, основан на выделении полимера из реакционной среды путем удаления нагреванием из нее воды и мономера.

Для этого в чистую, предварительно взвешенную с точностью до 0,1 мг фарфоровую чашку помещают около 500 мкл полимерной суспензии и 0,200 мкл раствора гидрохинона в воде с концентрацией 4,3 % масс., размешивают смесь стеклянной палочкой, снова взвешивают и определяют точный вес навески полимерной суспензии. Далее чашку помещают на нагревательную плитку, выпаривают жидкость досуха при температуре от 100 до 110 °С и снова взвешивают. Массовую долю полимера (сухой остаток) в массовых процентах по отношению к взятому количеству полимерной суспензии вычисляют по следующей формуле (2.1)

*Mчв* − *Mингиб* − *Мпуст*

 *Х* = *р*−*р* ⋅100 (2.1)

*Мчс* − *Mингиб* − *Мпуст*

где *Мпуст*, *Мчс* , *Mчв* , *Mингиб* , *Mингибр*−*р*– масса пустой чашечки, чашечки с суспензией и после выпаривания, масса ингибитора и масса раствора ингибитора, соответственно.

Отбор проб желательно осуществлять через равные промежутки времени. Результаты записывают в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Форма записи результатов

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № п/п  | Время, мин  | *Мпуст*, г  | *Мчс* , г  | *Mчв* , г  | X, %  | Конверсия (Y), %  |
| 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  |
|   |   |   |   |   |   |   |

**Обработка результатов.** На основании данных из таблицы 1.2 и рецептуры полимеризации рассчитывают теоретически возможный сухой остаток при 0 и 100 % конверсии. Сухой остаток при 0% конверсии ( *X*0%) не содержит полимера, при 100 % конверсии ( *Х*100%) масса полученного полимера равна массе затраченного мономера. Значения ( *X*0%) и ( *Х*100%) рассчитывают по формулам (2.2) и (2.3) соответственно.

*Mэмульг* + *Миниц*

 *X*0% = ⋅100 (2.2)

*Мобщ*

*Mэмульг* + *Миниц* + *M моном*

 *Х*100% = ⋅100 (2.3)

*Мобщ*

На основании рассчитанных данных строят график зависимости конверсии мономера от времени, например, как показано на рисунке

2.1.



Рисунок 2.1 – Классический вид зависимости конверсии мономера от времени процесса полимеризации

### 2.1.2 Гравиметрический метод в растворной полимеризации

Гравиметрический метод определения выхода полимера в растворной полимеризации основан на выделении полимера из полимеризационной системы высаждением его в нерастворитель.

Например, при полимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде полимер выделяют в виде пленки, которую промывают и сушат.

Для этого с помощью автоматической пипетки отбирают 0,4-0,5 г реакционной массы (раствор полимера и мономера в диметилсульфоксиде). Пробу помещают на заранее взвешенное стоматологическое стекло, затем накрывают вторым таким же стеклом известной массы и, сдвигая стекла относительно друг друга, получают тонкую пленку раствора на поверхности стекла. Стекло с пробой взвешивают, фиксируют массы и переносят в кристаллизатор с дистиллированной водой для осаждения. Спустя 5 минут пленку извлекают и сушат вначале в потоке горячего воздуха при температуре 70 °С, для этого используют промышленный фен, а затем сушат в инфракрасной сушилке при температуре 90 °С до постоянной массы.

Высушенные пленки взвешивают. Результаты вносят в таблицу 2.2.

Отбор проб осуществляют через равные промежутки времени.

Таблица 2.2 – Форма записи результатов

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № п/п  | Время полимеризации, τ  | Масса стекла, г  | Масса стекла с пробой, г  | Масса пробы, г  | Масса сухой пленки, г  | Средние значение концентрации полимера в системе, %  | Конверсия, %  |
| 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
|  |   |   |   |   |   |   |   |

### 2.1.3 Гравиметрический метод при полимеризации в ампулах

Если по каким-то причинам не возможен отбор проб полимеризационной системы по времени из реакционной емкости, то для изучения зависимости конверсии от времени методом гравиметрии такие процессы проводят в запаянных ампулах или герметично закрывающихся емкостях объемом от 20 до 100 мл.

Первоначально в емкости большого объема готовят полимеризационную смесь согласно рецептуре. Далее смесь разливают в ампулы, количество которых выбирают в зависимости от продолжительности процесса и точности изучения зависимости конверсии от времени. Далее ампулы дегазируют на вакуумной установке до остаточного давления 5×10-3 мм рт.ст и запаивают. В случае использования закрывающихся емкостей через содержимое каждой емкости барботируют инертный газ. Ампулы помещают в термостат, разогретый до температуры процесса полимеризации, и отмечают время начала полимеризации. По окончании полимеризации ампулы охлаждают жидким азотом и вскрывают. Далее, если система однородна (растворная полимеризация), то реакционную смесь по каплям выливают в 10-20-кратный избыток нерастворителя при перемешивании, полимер выделяется в отельную фазу, его отделяют фильтрованием, тщательно промывают полимер на фильтре растворителем, который не растворяет полимер, осадок собирают и сушат в вакууме до постоянной массы. В том случае, если система неоднородна (гетерогенная), то сразу переходят к процессу фильтрования и сушки.

 Для выделения полимера из гетерогенных систем и дальнейшей его промывки наиболее удобным является применение метода фильтрации под вакуумом с использованием колбы Бунзена и воронки Бюхнера. Для этого воронку Бюхнера вставляют в колбу Бунзена, которую подключают к линии вакуума. Бумажный фильтр в воронке Бюхнера должен закрывать всю поверхность дна воронки и не прилегать к её стенкам. Перед фильтрованием фильтр смачивают растворителем, включают вакуум, чтобы фильтр плотно придавить к воронке, а затем начинают фильтрование. Далее частицы полимера промывают растворителем, который не растворяет полимер. Для этого предварительно отключают вакуум, а затем снова включают вакуум и отжимают осадок частиц полимера стеклянной пробкой. Выделенный полимер сушат в сушильном шкафу при температуре.

## 2.2 Дилатометрический метод

Метод основан на уменьшении объема полимеризационной системы во время реакции, которое происходит вследствие того, что плотность мономера меньше плотности полимера.

В дилатометрическом методе используют стеклянный разборный дилатометр на соединении шлиф-керн. Первоначально заполняют его на вакуумной установке (рисунок 2.2). Для этого в реторту (4) заливают рассчитанное количество мономеров, в реторту (5) заливают или дисперсионную среду или растворитель в зависимости от способа проведения процесса полимеризации. Катализатор взвешивают в широкой части дилатометра (1). Далее проводят дегазацию мономера и раствора инициатора посредством трёх циклов: замораживание – откачивание – размораживание. Установку откачивают до остаточного давления р = 10-3÷10-4 мм. рт. ст. После удаления растворенного воздуха мономер через поворотные шлифы (7,8) сливают в дилатометр, затем сливают реакционную среду.

После заполнения дилатометра компонентами рецептуры его отделяют от установки в токе азота и помещают в термостат, в котором поддерживают постоянную температуру. Колебания температуры в термостате должны быть минимальными и не превышать ± 0.1 °С.

Перемешивание полимеризационной системы в дилатометре осуществляют с помощью магнитного мешальника (3) и магнитной мешалки. Дилатометр термостатируют в течение 5 минут, открывают пробку и пипеткой отбирают избыток реакционной массы из дилатометра так, чтобы её уровень находился непосредственно в капилляре. После этого начинают измерение уровня жидкости в капилляре, замеряя его через определенные промежутки времени в зависимости от скорости опускания столбика жидкости. Глубину полимеризации, то есть отношение количества заполимеризовавшегося мономера к исходному количеству, рассчитывают по формуле (2.4):

 P=(ΔH/ΔHmax)·100%, (2.4)

где P – степень полимеризации, %; ΔH - текущее изменение уровня в капилляре дилатометра, см; ΔHmax – изменение уровня в капилляре дилатометра, соответствующее 100%-ной конверсии, см, рассчитанное по формуле (2.5).

 Hmax=Vm· (ρn-ρm)/(S·ρn), (2.5)

где Vm – объем мономера, см3; ρm – плотность мономера, г/см3; ρn – плотность полимера, г/см3; S – площадь сечения капилляра, см2.

Строят зависимость конверсии от времени.



1 – широкая часть дилатометра, 2 – капилляр, 3 – мешалка, 4, 5 – реторты, 6 – ловушка, 7, 8 – шлифы, 9, 10, 11 – краны

Рисунок 2.2 - Вакуумная установка загрузки дилатометра

## 2.3 Титриметрический метод

Не всегда возможно выделить полимер из полимеризационной системы и определить его массу. В таких случаях можно использовать титриметрические методы. При этом такие методы позволяют определить напрямую не концентрацию полимера, а концентрацию остаточного мономера и соответственно, его конверсию. Такой метод актуален, например, при определении зависимости конверсии от времени процессов поликонденсации, где возможно титрование функциональных групп мономеров, а также процессов цепной полимеризации, в этом случае титруют двойные связи участвующих в процессе полимеризации мономеров.

### 2.3.1 Определение кислотного числа

На примере поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем в расплаве метод определения остаточного мономера титрованием выглядит следующим образом.

Первую пробу отбирают сразу же после образования гомогенного расплава. Для этого в реакционную смесь вводят стеклянный стержень для отбора проб, прогревают его в течение нескольких секунд, а затем отбирают около 0.2-0.3 мл реакционной массы. Далее быстро вынимают стержень с пробой из колбы и переносят пробу в предварительно взвешенный на весах стакан для титрования. Стакан охлаждают на воздухе и взвешивают. Затем в стакан добавляют с помощью дистемперов 10 мл спирта и 10 мл хлороформа, растворяют полимер при перемешивании с помощью магнитного мешальника и магнитной мешалки и проводят титрование в присутствии тимолфталеина спиртовым раствором KOH до нейтральной реакции – устойчивой синей окраски, не пропадающей в течение 20 секунд при интенсивном перемешивании. Через 10 минут после начала реакции отбирают вторую пробу и далее через каждые 10 минут еще пять проб, которые титруют аналогичным образом.

Результаты титрования записывают в таблицу 4.1.

Таблица 3.1 - Форма записи результатов

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробы  | Время, мин  | Масса пустого стакана, г  | Масса стакана с пробой, г  | Масса пробы  | KOH, мл  | *КЧ* , мг/г  | *q* , %  |
| 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
|   |   |   |   |   |   |   |   |

**Обработка результатов.** После проведения титрования можно рассчитать кислотное число (КЧ) каждой пробы, определяемое как количество г KOH, необходимое для титрования 1 г реакционной массы по формуле (2.6).

𝛼𝛼×𝐶𝐶×𝑀𝑀

 КЧ=, (2.6)

𝑚𝑚

где α - количество раствора щелочи, пошедшее на титрование, л; 𝐶𝐶 - концентрация раствора щелочи, моль/л; 𝑀𝑀- молярная масса KOH, г/моль; 𝑚𝑚 - вес титруемой навески, г.

Определив кислотные числа, рассчитывают конверсию процесса поликонденсации по функциональным группам согласно формуле

(2.7)

 *q*=*КЧ*0 −*КЧ* ×100% , (2.7)

*КЧ*0

где *КЧ*0 – кислотное число реакционной смеси в начальный момент процесса поликонденсации; *КЧ* – кислотное число реакционной смеси в данный момент времени.

### 2.3.2 Бромид-броматное титрование двойных связей

Другим методом, который позволяет определять конверсию процесса полимеризации, если невозможно выделить полимер из реакционной системы, является бромид-броматное титрование двойных связей.

Броматометрия основана на способности свободного брома вступать в реакцию с некоторыми органическими соединениями по точному стехиометрическому уравнению без образования каких-либо побочных продуктов. В связи с чем наиболее точно определяется остаточная доля мономера при гомополимеризациях. В реакции участвует свободный бром, выделяющийся при взаимодействии бромата с бромидом.

Например, такой метод определения зависимости конверсии от времени актуален при полимеризации N,N-диметил-N,Nдиаллиламмонийхлорида (ДАДМАХ) в воде. Сам мономер и образующейся из него полимер являются твердыми веществами растворимыми в воде, поэтому их разделение видится невозможным.

Далее приведен пример реализации методики определения остаточного содержания мономера в продукте полимеризации ДАДМАХ.

На аналитических весах с точностью до четвертого знака в коническую колбу помещают навеску полимера в количестве 0,4902 г. Добавляют 25 см3 дистиллированной воды. Перемешивают до полного растворения навески.

В коническую колбу с помощью пипетки приливают 10 см3 0,1 Н водного раствора калия бромид-бромата, затем 25 см3 10% водного раствора соляной кислоты. При этом наблюдают изменение окраски раствора с бесцветной до насыщенной желтой, что свидетельствует о протекании реакции. Колбу помещают на магнитную мешалку на 3-5 мин, далее оставляют отстаиваться на 8-10 мин.

В коническую колбу присыпают 6,0 г калия йодида. При этом наблюдают окрашивание желтого раствора в бурый цвет. Колбу помещают на магнитную мешалку на 3-5 мин, далее оставляют отстаиваться на 8-10 мин в темноте.

В коническую колбу добавляют по 10-12 капель 0,5 % водного раствора крахмала. Далее титруют при постоянном перемешивании 0,1н раствором тиосульфата натрия.

Производят расчет остаточной доли мономера.

Для V(Na2S2O3) = 6,3 мл получаем:



и



Для определения поправки для раствора тиосульфата натрия проводят операции по пунктам 1-5 без навески анализируемого субстрата (холостой опыт). Для 10 мл 0,1н водного раствора калия бромид-бромата получаем: Cн(Na2S2O3) = 10/V(Na2S2O3).

## 2.4 Рефрактометрический метод

Другим методом, который позволяет изучать зависимость конверсии от времени в системах, в которых затруднено выделение полимера, является рефрактометрический метод. Такой метод, например, удобен для изучения процессов блочной полимеризации таких мономеров, как стирол и метилметакрилат, полимеры которых являются оптически прозрачными пластиками.

Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси nD20 в ходе полимеризации, различающегося для мономера и полимера. Перед началом измерений показателя преломления рефрактометр термостатируют при 20 °С в течение 10-15 мин. Измеряя показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют выход полимера к моменту отбора проб.

# ГЛАВА 3. Синтез полимеров цепной полимеризацией

## 3.1 Получение полистирола

### 3.1.1 Блочная полимеризация стирола

**Реактивы и материалы.** Стирол, перекись бензоила.

**Лабораторная посуда и оборудование**. Стакан химический объемом 100 мл, пробирка с крышкой объемом 20 мл (10 шт.), часовое стекло, шпатель, весы аналитические, жидкостной термостат, рефрактометр.

**Порядок работы.** В химический стакан помещают 0,5 г перекиси бензоила (0,2 % масс. в расчете на мономер) и добавляют 25 г стирола. Навеску инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленный раствор инициатора в мономере разливают в пробирки примерно по 2,5 г. Плотно закрытые пробирки погружают в ванну жидкостного термостата, теплоноситель которого предварительно нагревают до 70 оС. Отмечают время начала реакции. Через 10 мин извлекают первую пробирку и определяют выход полимера рефрактометрическим методом. Последующие пробы отбирают из пробирок через каждые 10 мин. Показатель преломления определяют при 20 °С. Измеряя показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют выход полимера к моменту отбора проб.

### 3.1.2 Суспензионная полимеризация стирола

**Реактивы и материалы.** Стирол, перекись бензоила, поливиниловый спирт, вода дистиллированная, инертный газ, фильтровальная бумага.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Химический реактор объемом 100 мл, жидкостной циркуляционный термостат, верхнеприводное перемешивающее устройство, система дегазации, аналитические весы, химический стакан объемом 100 мл (2 шт), шпатель, химическая воронка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, вакуумный насос, сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Суспензионную полимеризацию стирола проводят в реакторе объемом 100 мл. Процесс ведут при 80 оС.

Температуру в реакторе поддерживают с помощью жидкостного циркуляционного термостата. Перемешивание реакционной смеси осуществляют мешалкой якорного типа со скоростью 300 об/мин.

В химическом стакане объемом 100 мл готовят раствор поливинилового спирта в воде. Для этого в стакан загружают 0,34 г поливинилового спирта, добавляют 60 г дистиллированной воды и перемешивают смесь на магнитной мешалке при 60 оС до полного растворения ПВС.

В другом химическом стакане объемом 100 мл готовят раствор инициатора в мономере. Для этого в стакан загружают 0,2 г перекиси бензоила, добавляют 10 г стирола и перемешивают смесь в стакане круговыми движениями.

Далее раствор поливинилового спирта в воде заливают в химический реактор через боковую горловину крышки реактора с помощью химической воронки и включают перемешивание смеси. Из реакционного пространства удаляют кислород, пропуская через него инертный газ.

Затем в реактор вводят раствор инициатора в мономере аналогичным образом. Продувку инертным газом продолжают еще в течение 5 мин, после чего герметично закрывают все горловины крышки реактора.

Установленную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская остановки мешалки во избежание слипания капель мономера и образования коагулюма. Процесс проводят в течение 3-4 ч.

Полученный в виде мелкого бисера полистирол извлекают из реактора, фильтруют, промывают водой на воронке Бюхнера и сушат при температуре 50 оС в сушильном шкафу. Далее продукт взвешивают и определяют выход полимера в процентах по отношению к стиролу, взятому для полимеризации.

### 3.1.3 Эмульсионная полимеризация стирола

**Реактивы и материалы.** Стирол, персульфат калия (ПК), дистиллированная вода, олеат натрия, инертный газ, муравьиная кислота, гидроксид натрия, фильтровальная бумага.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Круглодонная трехгорлая колба, масляная баня, система дегазации, аналитические весы, набор магнитных мешальников, магнитная мешалка, химический стакан объемом 150 мл, химическая воронка, автоматическая пипетка, фарфоровые чашки, нагревательная плитка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, вакуумный насос, сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Эмульсионную полимеризацию стирола проводят в круглодонной трехгорлой колбе объемом 100 мл, подключенной к системе дегазации. Процесс ведут при 70 °С. Для контроля температурного режима используют масляную баню. Перемешивание реакционной системы осуществляют магнитным мешальником эллиптической формы.

Реакционную смесь готовят в химическом стакане объемом 150 мл. Для этого в стакан последовательно загружают 0,4 г персульфата калия, 0,6 г олеата натрия и добавляют 80 г воды. Далее систему перемешивают до гомогенного состояния, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку.

Далее продувают реакционную колбу инертным газом в течение 2 минут. Полученный раствор эмульгатора и инициатора в воде переносят из химического стакана в колбу через боковую горловину, используя химическую воронку, а затем вводят с помощью автоматической пипетки 20 г стирола, ранее отмеренного с помощью весов. Продувают колбу с полимеризационной смесью инертным газом в течение 10 минут и отмечают время начала полимеризации. Полимеризацию проводят в течение 120 минут, отбирая пробы каждые

15 минут для определения конверсии мономера методом гравиметрии.

По окончании полимеризации в колбу с латексом добавляют 25 мл концентрированной муравьиной кислоты для разрушения эмульсии и коагуляции полимера. Эмульсию разрушают в течение 3040 мин при перемешивании, после чего смесь оставляют на время от 3 до 4 ч. После осаждения частиц полимера его отделяют от водной фазы, промывают на воронке Бюхнера 10 %-ным раствором гидроксида натрия, а затем дистиллированной водой с температурой 50-60 °С, и сушат в сушильном шкафу при 60-65 °С.

### 3.1.4 Низкотемпературная катионная полимеризация стирола

**Реактивы и материалы.** Стирол, четыреххлористый титан, дихлорэтан, изобутиловый спирт, инертный газ.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Химический реактор объемом 100 мл, верхнеприводное перемешивающее устройство, низкотемпературный циркуляционный жидкостной термостат, система дегазации, набор силиконовых трубок, перистальтический насос, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан, химическая воронка, автоматическая пипетка, капельная воронка, часовые стекла, нагревательная плитка, чашка Петри.

**Порядок работы.** Низкотемпературную катионную полимеризацию стирола проводят в дихлорэтане в присутствии четыреххлористого титанав качестве катализатора. Для этого используют стеклянный реактор объемом 100 мл цилиндрической формы с рубашкой. Для контроля температурного режима процесса используют жидкостной циркуляционный термостат и термопару.

Реактор подключен к системе дегазации.

Вначале включают питание термостата, устанавливают значение температуры, равное -5 °С и запускают циркуляцию хладагента в рубашке реактора.

Далее в реактор полимеризации через боковую горловину крышки реактора, используя химическую воронку, загружают 90 г дихлорэтана. Продувают реактор с полимеризационной смесью инертным газом в течение 5 минут. При достижении температуры реакционной системы значения, равного минус 5 °С, добавляют к системе 0,1 г четыреххлористого титана с помощью автоматической пипетки. Далее в капельную воронку, установленную в боковой горловине крышки ректора, загружают 10 г стирола. Осторожно открывают кран капельной воронки и дозируют мономер в полимеризационную систему со скоростью 1 капля стирола в секунду. Контроль температуры в реакторе осуществляют с помощью термопары, корректировку температуры реакционной среды осуществляют скоростью подачи стирола.

После введения всего количества мономера из реактора отбирают пробу и определяют концентрацию полимера в системе и конверсию мономера. Затем берут химический стакан на 500 мл и вносят в него 250-300 мл изо-бутанола. Ставят стакан на магнитную мешалку и помещают в него магнитный мешальник для перемешивания. С помощью перельстатического насоса перекачивают содержимое реактора в стакан с изобутиловым спиртом. После перекачивания содержимого реактора ожидают еще 5-10 мин до максимально полного осаждения полистирола в смеси осадитель-растворитель. Полученный осадок полимера выделяют, перемещают на чашку Петри и сушат при комнатной температуре.

## 3.2 Получение полиакрилонитрила

### 3.2.1 Полимеризация акрилонитрила в органических растворителях

**Реактивы и материалы.** Акрилонитрил, персульфат калия, диметилсульфоксид, дистиллированная вода, инертный газ.

**Оборудование и лабораторная посуда.** Круглодонная трехгорлая колба, масляная баня, система дегазации, верхнеприводное перемешивающее устройство, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан, химическая воронка, автоматическая пипетка, кристаллизатор, стеклянные пластины, полипропиленовая трубка, промышленный фен, ИК сушилка.

**Порядок работы.** Для проведения радикальной полимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде в присутствии персульфата калия используют круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл.

Температурный режим процесса поддерживают с помощью масляной бани и термопары. Перемешивание осуществляют лепестковой мешалкой якорного типа, приводимой во вращение с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства.

Первоначально готовят раствор инициатора в растворителе. Для этого в химический стаканам объемом 100 мл загружают 0,4 г персульфат калия и добавляют 20 г диметилсульфоксида. Далее смесь перемешивают, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку. Систему перемешивают до исчезновения твердых частиц персульфата калия.

Затем продувают пустую колбу инертным газом в течение 2 минут. Далее в колбу через боковую горловину, используя химическую воронку, загружают 60 г диметилсульфоксида, а затем 20 г акрилонитрила. Продувают колбу с полимеризационной смесью инертным газом в течение 5 минут. Как только температура полимеризационной системы достигнет 50 °С, вводят весь объем ранее приготовленного раствора инициатора и отмечают время начала полимеризации. Полимеризацию ведут при 50 °С.

Процесс проводят в течение 180 минут. Отбор проб осуществляют каждые 15 минут для определения конверсии мономера гравиметрическим методом. Для этого отбирают по 0,3—0,5 г полимеризационной массы с помощью автоматической пипетки или стеклянной палочки (в зависимости от вязкости среды) и размазывают на двух ранее взвешенных стоматологических стеклах, создавая тонкие пленки. Стекла с образцами взвешивают и погружают в кристаллизатор с дистиллированной водой. После того как образуются твердые пленки их переносят в стакан с кипящей дистиллированной водой в течение 15-30 минут. Затем пленки сушат до постоянной массы и взвешивают, определяя сухой остаток полимеризационной массы.

 По окончании полимеризации вязкую реакционную массу тонкой струей высаждают в дистиллированной воде. В результате образуется белое волокно. Полученный продукт несколько раз промывают в горячей дистиллированной воде, сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60—65 °С и определяют выход.

### 3.2.2 Полимеризация акрилонитрила по механизму ОПЦ

**Реактивы и материалы.** Акрилонитрил, персульфат калия, диметилсульфоксид, дибензилтритиокарбонат, инертный газ.

**Оборудование и лабораторная посуда.** Круглодонная трехгорлая колба, масляная баня, система дегазации, верхнеприводное перемешивающее устройство, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан, химическая воронка, автоматическая пипетка, кристаллизатор, стеклянные пластины, полипропиленовая трубка, промышленный фен, ИК сушилка.

**Порядок работы.** Для проведения радикальной полимеризации акрилонитрила по механизму ОПЦ в диметилсульфоксиде в присутствии персульфата калия используют круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл. Полимеризацию проводят при температуре 55 °С. Температурный режим процесса поддерживают с помощью масляной бани и термопары. Перемешивание осуществляют лепестковой мешалкой якорного типа, приводимой во вращение с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства.

Первоначально готовят раствор инициатора в растворителе. Для этого в химический стаканам объемом 100 мл загружают 0,08 г персульфат калия и 20 г диметилсульфоксида. Далее смесь перемешивают, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку. Систему перемешивают до исчезновения твердых частиц персульфата калия.

Затем продувают пустую колбу инертным газом в течение 2 минут. В химическом стакане на 100 мл готовят раствор 0,06 г дибензилтритиокарбоната в 40 г диметилсульфоксида, к которому далее добавляют 40 г акрилонитрила. В колбу через боковую горловину с помощью химической воронки загружают этот раствор. Продувают колбу с полимеризационной смесью инертным газом в течение 5 минут. Как только температура полимеризационной системы достигнет 55 оС, вводят весь объем ранее приготовленного раствора инициатора и отмечают время начала полимеризации.

Полимеризацию ведут при 55 °С.

Процесс проводят в течение 3—4 ч. Отбор проб осуществляют каждые 30 минут для определения конверсии мономера гравиметрическим методом.

### 3.2.3 Полимеризация акрилонитрила в растворах неорганических солей

**Реактивы и материалы.** Акрилонитрил (АН), азобисизобутиронитрил (ДАК), роданистый натрий (NaSCN), дистиллированная вода, инертный газ.

**Оборудование и лабораторная посуда.** Круглодонная трехгорлая колба, масляная баня, система дегазации, верхнеприводное перемешивающее устройство, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан, химическая воронка, автоматическая пипетка, кристаллизатор, стеклянные пластины, полипропиленовая трубка, промышленный фен, ИК сушилка.

**Порядок работы.** Полимеризацию акрилонитрила в водном растворе роданистого натрия проводят в круглодонной трехгорлой колбе объемом 100 мл. Температурный режим процесса поддерживают с помощью масляной бани и термопары. Перемешивание осуществляют лепестковой мешалкой якорного типа, приводимой во вращение с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства.

Первоначально готовят раствор неорганической соли в воде. Для этого в химический стакан объемом 140 мл загружают 44,2 г роданистого натрия и добавляют 40,8 г дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивают до гомогенного состояния, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку.

Далее полученный раствор соли в воде переносят в реакционную колбу и включают нагрев полимеризационной системы.

Одновременно с нагревом продувают полимеризационную систему инертным газом.

Параллельно с процессом продувки готовят раствор инициатора в мономере. В химический стакан объемом 100 мл загружают 0,1 г инициатора и добавляют 15 г акрилонитрила, круговыми движениями растворяют инициатор в мономере. Далее полученный раствор переносят в реакционную колбу при достижении температуры среды 70 °С и отмечают начало полимеризации.

Полимеризацию проводят в течение 2 ч до конверсии не более 70 %. Отбор проб осуществляют каждые 15 минут для определения конверсии мономера гравиметрическим методом.

### 3.2.4 Осадительная полимеризация акрилонитрила в воде

**Реактивы и материалы.** Акрилонитрил (АН), персульфат калия (ПК), аскорбиновая кислота, дистиллированная вода.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Стеклянная емкость объемом 10 мл (10 шт), водяная баня, магнитная мешалка, химический стакан объемом 150 мл, автоматическая пипетка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, вакуумный насос, сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Осадительную полимеризацию акрилонитрила проводят в стеклянных герметично закрывающихся емкостях объемом 10 мл в количестве 10 штук. Процесс проводят при 50 °С, используя жидкостной термостат. Перемешивание осуществляют магнитными мешальниками в каждой отдельной реакционной емкости.

Первоначально готовят общий объем раствора инициирующей системы в воде. Для этого в химический стакан объемом 150 мл последовательно загружают 0,4 г персульфата калия, 0,4 г аскорбиновой кислоты и добавляют 90 г дистиллированной воды. Далее полученную смесь перемешивали до гомогенного прозрачного состояния, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку. Затем раствор инициирующей системы в воде в равных объемах разливают по отдельным емкостям.

Далее в каждую емкость добавляют по 1 г акрилонитрила, плотно закрывают емкости крышками. Все 10 емкостей с полимеризационной системой погружают в водяную баню, предварительно нагретую до 50 °С и отмечают начало полимеризации.

Каждые 10 минут достают по одной реакционной емкости, выделяют из нее полимер. Для этого суспензию из емкости переносят на воронку Бюхнера, подсоединенную к колбе Бунзена, которая в свою очередь подключена к вакуумному насосу. Полученный полимер промывают дистиллированной водой от остаточного мономера, переносят на часовое стекло и сушат в сушильном шкафу при температуре 70 °С. По массе полученного полимера определяют конверсию мономеров.

### 3.2.5 Эмульсионная полимеризация акрилонитрила

**Реактивы и материалы.** Акрилонитрил, персульфат калия, дистиллированная вода, олеат натрия, инертный газ.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Круглодонная трехгорлая колба, водяная баня, система дегазации, аналитические весы, набор магнитных мешальников, магнитная мешалка, химический стакан объемом 150 мл, химическая воронка, автоматическая пипетка, фарфоровые чашки, нагревательная плитка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, вакуумный насос, сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Эмульсионную полимеризацию акрилонитрила проводят в круглодонной трехгорлой колбе объемом 100 мл, подключенной к системе дегазации. Процесс ведут при температуре 70 °С. Для контроля температурного режима используют масляную баню. Перемешивание реакционной системы осуществляют магнитным мешальником эллиптической формы.

Реакционную смесь готовят в химическом стакане объемом 150 мл. Для этого в стакан последовательно загружают 0,4 г персульфата калия, 0,6 г олеата натрия и добавляют 80 г воды. Далее систему перемешивают до гомогенного состояния, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку.

Затем продувают реакционную колбу инертным газом в течение 2 минут. Полученный раствор эмульгатора и инициатора в воде переносят из химического стакана в колбу через боковую горловину, используя химическую воронку, а затем вводят с помощью автоматической пипетки 20 г акрилонитрила, ранее отмеренного с помощью весов. Продувают колбу с полимеризационной смесью инертным газом в течение 10 минут и отмечают время начала полимеризации. Полимеризацию проводят в течение 120 минут, отбирая пробы каждые 15 минут для определения конверсии мономера методом гравиметрии.

По окончании полимеризации частицы полимера отделяют от водной фазы, промывают на воронке Бюхнера дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 60-65 °С.

## 3.3 Получение полиметилметакрилата

### 3.3.1 Блочная полимеризация метилметакрилата

**Реактивы и материалы.** Метилметакрилат, пероксид бензоила, дибутилфталат.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником, термометром; водяная баня; стеклянные формы; термошкаф.

**Порядок работы.** В трехгорлую колбу загружают метилметакрилат, растворяют в нем при перемешивании инициатор и пластификатор (дибутилфталат). Нагревают содержимое колбы на водяной бане до 80—85 оС, выдерживают при этой температуре до образования густого сиропообразного продукта. Полученный продукт охлаждают, разливают в формы и помещают формы в термошкаф, нагретый до температуры 40—50 оС. Окончательная полимеризация производится при длительной выдержке в течение 7-8 ч в термошкафу при постепенном подъеме температуры до 55—65 оС до получения твердых образцов органического стекла. Для извлечения органического стекла формы замачивают в воде при 40-60 оС в течение 0,5—1 ч и разнимают. Вместо плоских стеклянных форм могут быть использованы пробирки небольшого диаметра. После заливки форполимера пробирки необходимо герметично закрыть пробкой. При выдержке в термошкафу температуру следует понизить, а продолжительность выдержки увеличить.

Для получения окрашенного органического стекла перед началом полимеризации в мономере растворяют около 0,07 г красителя (судановый красный или судановый оранжевый). Для получения молочно-белого органического стекла в рецептуру форполимера вводят 3,5 (1,5) г эмульсионного полистирола; количество инициатора при этом увеличивают до 0,5 (0,15-0,2) г.

### 3.3.2 Суспензионная полимеризация метилметакрилата

**Реактивы и материалы.** Метилметакрилат, перекись бензоила, поливинилпирролидон (К-90), вода дистиллированная, инертный газ, фильтровальная бумага.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Химический реактор объемом 100 мл, жидкостной циркуляционный термостат, верхнеприводное перемешивающее устройство, система дегазации, аналитические весы, химический стакан объемом 100 мл, химическая воронка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, вакуумный насос, сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Суспензионную полимеризацию метилметакрилата проводят в реакторе объемом 100 мл. Процесс ведут при 80 оС. Температуру в реакторе поддерживают с помощью жидкостного циркуляционного термостата. Перемешивание реакционной смеси осуществляют мешалкой якорного типа со скоростью 300-400 об/мин.

В химическом стакане объемом 100 мл готовят раствор поливинилпирролидона в воде. Для этого в стакан загружают 0,5 г поливинилпирролидона, добавляют 60 г дистиллированной воды и перемешивают смесь на магнитной мешалке при 60 оС до полного растворения поливинилпирролидона.

В другом химическом стакане объемом 100 мл готовят раствор инициатора в мономере. Для этого в стакан загружают 0,2 г перекиси бензоила, добавляют 10 г метилметакрилата и перемешивают смесь в стакане круговыми движениями.

Далее раствор поливинилпирролидона в воде заливают в химический реактор через боковую горловину крышки реактора с помощью химической воронки и включают перемешивание смеси. Из реакционного пространства удаляют кислород, пропуская через него инертный газ.

Затем аналогичным образом в реактор вводят раствор инициатора в мономере. Продувку инертным газом продолжают еще в течение 5 мин, после чего герметично закрывают все горловины крышки реактора.

Установленную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская остановки мешалки во избежание слипания капель мономера и образования коагулюма. Процесс проводят в течение 3-4 ч.

Полученный в виде мелкого бисера полиметилметарилат извлекают из реактора, фильтруют, промывают водой на воронке Бюхнера и сушат при температуре 50 оС в сушильном шкафу. Далее продукт взвешивают и определяют выход полимера в процентах по отношению к метилметакрилату, взятому для полимеризации.

## 3.4 Получение полиакриловой кислоты

### 3.4.1 Полимеризация акриловой кислоты в воде

**Реактивы и материалы.** Акриловая кислота, персульфат аммония, пиросульфит натрия, дистиллированная вода.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Химический реактор объемом 100 мл, верхнеприводное перемешивающее устройство, циркуляционный охлаждающий термостат, система дегазации, набор силиконовых трубок, обратный холодильник, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан на 50 и 100 мл, химическая воронка, автоматическая пипетка.

**Порядок работы.** Полимеризацию акриловой кислоты в водных растворах проводят в стеклянном реакторе объемом 100 мл с рубашкой. Процесс проводят при комнатной температуре 20-25 оС, используя жидкостной термостат с охлаждением.

В химическом стакане на 100 мл готовят раствор 15 г акриловой кислоты и 25 г дистиллированной воды. Полученную смесь вливают в химический реактор, снабженный обратным холодильником, и продувают инертным газом.

 В отдельном химическом стакане на 50 мл готовят раствор 0,35 г персульфата аммония и 0,34 г пиросульфита натрия в 6 г дистиллированной воды. Далее полученную смесь перемешивают до гомогенного прозрачного состояния, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку. Затем раствор инициирующей системы в воде загружают химический реактор.

Практически сразу возрастает вязкость реакционной смеси и поднимается температура. Процесс ведут в течение 1—1,5 ч.

### 3.4.2 Полимеризация акриловой кислоты в органических средах

**Реактивы и материалы.** Акриловая кислота, 2,2-азобис(2,4диметил)валеронитрил (АДВН), толуол.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Химический реактор объемом 100 мл, верхнеприводное перемешивающее устройство, циркуляционный жидкостной термостат, система дегазации, набор силиконовых трубок, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан, химическая воронка, автоматическая пипетка, часовые стекла, нагревательная плитка.

**Порядок работы.** В стеклянный стакан объемом 50 мл налили объем толуола равный 30% от общего объема толуола в системе полимеризации, затем добавили навеску АДВН для получения раствора с необходимой концентрацией инициатора. Далее стакан ставили на перемешивание. Перемешивание проводилось с помощью магнитной мешалки до полного растворения АДВН в толуоле. В стеклянный стакан объемом 100 мл налили объем толуола равный 70 % от общего объема толуола в системе полимеризации, затем добавили необходимое количество акриловой кислоты. Поставили на перемешивание. В цилиндрический реактор, объемом 100 мл, снабженный рубашкой и верхнеприводным перемешивающим устройством, заранее продутым инертным газом – азотом в течение 10 минут для удаления кислорода из системы полимеризации, сначала внесли раствор акриловой кислоты в толуоле. Спустя 10 минут, вносили раствор инициатора в толуоле. Отбор проб осуществляли с помощью полуавтоматической пипетки каждые 10 минут.

Полимеризацию вели в течение 120 минут.

### 3.4.3 ОПЦ полимеризация акриловой кислоты в 1,4-диоксане

**Реактивы и материалы.** Акриловая кислота, азобисизобутиронитрил, 1,4-диоксан, дибензилтритиокарбонат, инертный газ.

**Оборудование и лабораторная посуда.** Круглодонная трехгорлая колба, масляная баня, система дегазации, верхнеприводное перемешивающее устройство, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан, химическая воронка, автоматическая пипетка.

**Порядок работы.** Для проведения радикальной полимеризации акриловой кислоты по механизму ОПЦ в 1,4-диоксане в присутствии азобисизобутиронитрила и дибензилтритиокарбоната используют круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл. Полимеризацию проводят при температуре 80 оС. Температурный режим процесса поддерживают с помощью масляной бани и термопары.

Перемешивание осуществляют лепестковой мешалкой якорного типа, приводимой во вращение с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства.

В химический стаканам объемом 100 мл загружают 0,06 г азобисизобутиронитрил, 0,28 г дибензилтритиокарбоната, 75 г 1,4диоксана и 25 г акриловой кислоты. Далее смесь перемешивают, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку. Систему перемешивают до исчезновения твердых частиц азобисизобутиронитрила и дибензилтритиокарбоната.

Затем продувают пустую колбу инертным газом в течение 2 минут. В колбу через боковую горловину с помощью химической воронки загружают приготовленный раствор. Продувают колбу с полимеризационной смесью инертным газом в течение 5 минут.

Полимеризацию ведут при температуре 80 °С.

Процесс проводят в течение 3—4 ч. Отбор проб осуществляют каждые 30 минут для определения конверсии мономера гравиметрическим методом.

## 3.5 Получение поливинилацетата

### 3.5.1 Эмульсионная полимеризация винилацетата

**Реактивы и материалы.** Винилацетат, вода дистиллированная, поливиниловый спирт, кислота уксусная концентрированная, пероксид водорода (30 %-ный водный раствор), сульфат двухвалентного железа, аммиачная вода (25 %-ная) – универсальный индикатор

**Лабораторная посуда и оборудование.** Трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником, термометром; водяная баня, снабженная контактным термометром; рН-метр (универсальный индикатор).

**Порядок работы.** Заранее растворяют в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании до 60 °С 3,3 г поливинилового спирта, раствор охлаждают и профильтровывают. Охлажденный раствор поливинилового спирта загружают в колбу и при включенной мешалке вводят уксусную кислоту 0,63 г (содержание ее в растворе должно составлять 1,45—1,55 %), проверяют величину рН раствора, она должна быть в пределах 2,5—3. Включают холодильник и при быстро работающей мешалке из капельной воронки вводят винилацетат 50 г. Затем вводят 0,8 мл раствора пероксида водорода и 0,0058 г сульфата двухвалентного железа в виде водного раствора с концентрацией 7-8 %.

Температуру во время полимеризации поддерживают 60 °С в течение 2 ч., затем 70 °С в течение 2—2,5 ч. Общая продолжительность реакции – 4—5 ч. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают до 30 °С и полученный продукт нейтрализуют аммиачной водой до величины рН 5—6. Нейтрализацию ведут при тщательном перемешивании. Определяют выход продукта в массовых единицах и в процентах по отношению к теоретически возможному.

Для точности дозирования сульфата железа предварительно следует приготовить 7-8 %-ный раствор его в дистиллированной воде и рассчитать необходимое для введения в реакционную смесь количество раствора.

### 3.5.2 Растворная полимеризация винилацетата

**Реактивы и материалы.** Винилацетат, этилацетат, азобисизобутиронитрил, инертный газ.

**Оборудование и лабораторная посуда.** Круглодонная трехгорлая колба, масляная баня, система дегазации, верхнеприводное перемешивающее устройство, лабораторные весы, магнитная мешалка с набором мешальников, химический стакан, химическая воронка, автоматическая пипетка, нагревательная плитка, стеклянные часовые стекла или фарфоровые чашки.

**Порядок работы.** Для проведения радикальной полимеризации винилацетат в этилацетате в присутствии азобисизобутиронитрила используют круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл. Температурный режим процесса поддерживают с помощью масляной бани и термопары. Перемешивание осуществляют лепестковой мешалкой якорного типа, приводимой во вращение с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства.

Готовят раствор инициатора и мономера в растворителе. Для этого в химический стаканам объемом 100 мл загружают 0,05 г азобисизобутиронитрила, 10 г винилацетата и добавляют 40 г этилацетата. Далее смесь перемешивают, используя магнитный мешальник и магнитную мешалку. Систему перемешивают до исчезновения твердых частиц азобисизобутиронитрила.

Затем продувают пустую колбу инертным газом в течение 2 минут. Далее в колбу через боковую горловину, используя химическую воронку, загружают приготовленный раствор. Продувают колбу с полимеризационной смесью инертным газом в течение 5 минут. Колбу погружают в масляную баню и ведут полимеризацию при 60 °С в течение 3 часов.

Отбор проб осуществляют каждые 30 минут для определения конверсии мономера гравиметрическим методом. Для этого отбирают по 0,3—0,5 г полимеризационной массы с помощью автоматической пипетки или стеклянной палочки (в зависимости от вязкости среды) и помещают на ранее взвешенные часовые стекла. Стекла с образцами взвешивают, переносят на нагревательную плитку при температуре 100—110 оС. Образцы сушат до постоянной массы и взвешивают, определяя сухой остаток полимеризационной массы.

## 3.6 Получение сополимеров

### 3.6.1 Сополимеризация метилметакрилата со стиролом

**Реактивы и материалы**. Стирол, метилметакрилат, азобисизобутиронитрил, толуол, петролейный эфир, гексан.

**Лабораторная посуда и оборудование**. Колба Шленка на 50 мл, магнитная мешалка с мешальником, набор силиконовых трубок, баллон с азотом, химические стаканы, водяная или масляная баня, термометр, колба Бунзена, воронка Бюхнера, вакуумный насос, чашка Петри, вакуум-сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Реакцию проводят в колбе Шленка объемом 50 мл, снабженной магнитным мешальником. В колбу загружают 8 г стирола, 7,68 г метилметакрилата и 0,055 г азобисизобутиронитрила. Продувают колбу инертным газом. Закрывают колбу септой и оставляют небольшой ток азота.

Реакцию проводят при температуре 60 оС на водяной или масляной бане. Через 4 ч колбу охлаждают до 0 оС и реакционную массу разбавляют 25 мл толуола. Осаждают полимер в 200 мл петролейного эфира.

Затем высадившийся полимер фильтруют на воронке Бюхнера, промывают гексаном и сушат при температуре 70 оС под вакуумом сутки. Взвешивают полученный продукт, определяют выход и состав.

### 3.6.2 Получение сополимера стирола и малеинового ангидрида

**Реактивы и материалы:** стирол, перегнанный нестабилизированный – 5,2 г (0,05 моль); малеиновый ангидрид – 4,9 г (0,05 моль); перекись бензоила – 0,05‒0,1 г; бензол – 100‒150 мл; фильтровальная бумага

**Лабораторная посуда и оборудование.** Колба трехгорлая на 250‒ 500 мл с мешалкой, гидрозатвором и обратным холодильником, цилиндр мерный на 100‒200 мл, цилиндр мерный на 10 мл, воронка стеклянная, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, шпатель, ёмкость стеклянная с плотно подогнанной пробкой на 150 мл, весы лабораторные с дискретностью 0,01 г, верхнеприводное перемешивающее устройство с мешалкой, плитка электрическая, баня водяная, вакуумный насос водоструйный.

**Порядок работы.** Через боковую горловину трехгорлой колбы с помощью воронки вводят реагенты в следующей последовательности: 4,9 г малеинового ангидрида, затем – 5,2 г (5,75 мл) стирола. Остатки мономеров со стенок воронки смывают в колбу 60−70 мл бензола. Массу перемешивают до получения прозрачного раствора. Если в течение 15−20 минут малеиновый ангидрид не растворился, содержимое подогревают вплоть до кипения массы. Затем загружают навеску перекиси бензоила, растворенную в 5−10 мл бензола. Следы со стенок смывают остатками от 100 мл бензола, сливая их в колбу. В случае недостаточной растворимости к содержимому колбы добавляют 20‒50 мл бензола.

Реакционную массу нагревают на водяной бане при перемешивании до кипения растворителя и поддерживают в таком состоянии в течение 1‒1,5 ч. При этом наблюдается образование белого осадка полимера. Затем содержимое колбы охлаждают и фильтруют на воронке Бюхнера. Маточник переносят в ёмкость, плотно закрывают и сдают лаборанту. Продукт сушат тонким слоем на листе фильтровальной бумаги: сначала под вытяжкой, а затем в термошкафу при 60 °С до постоянной массы. Определяют выход.

### 3.6.3 Анионная сополимеризация метилметакрилата со стиролом

**Реактивы и материалы**. Стирол, метилметакрилат, фенилмагнийбромид 1М в ТГФ, метанол, соляная кислота 2М, спирт и сухой лед.

**Лабораторная посуда и оборудование**. Колба Шленка на 50 мл, магнитная мешалка с мешальником, набор силиконовых трубок, баллон с азотом, химические стаканы на 50 и 500 мл, термометр, чашка Петри, вакуум-сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Все операции проводят в тщательно промытой посуде в отсутствие влаги и кислорода!Реакцию проводят в колбе Шленка объемом 50 мл, снабженной магнитным мешальником. Начисто удаляют влагу из колбы и продувают ее азотом. Далее загружают 5 г мономерной смеси (2,5 г метилакрилата и 2,5 г стирола) и 10 мл высушенного толуола. Закрывают колбу септой и оставляют небольшой ток азота. Охлаждают смесь до –50 оС, используя смесь спирта и сухого льда. Далее к охлажденной смеси шприцом вводят 2 мл фенилмагнийбромида (1М в ТГФ). Через 90 мин колбу извлекают из охлаждающей ванны. Реакцию останавливают переносом реакционной массы в смесь 200 мл метанола и 10 мл 2М соляной кислоты при перемешивании. Затем высадившийся полимер фильтруют на сите, промывают гексаном и сушат при температуре 50 оС под вакуумом сутки.

### 3.6.4 Блок сополимеризация метилметакрилата со стиролом

**Реактивы и материалы**. Стирол, метилметакрилат, толуол, диметоксиэтан, 1,1-дифенилэтилен, н-бутиллитий 1.6 М в гексане, метанол, этанол, сухой лед.

**Оборудование и лабораторная посуда**. Колба Шленка на 50 мл, магнитная мешалка с мешальником, набор силиконовых трубок, баллон с азотом, лабораторные весы, химические стаканы, термометр, колба Бунзена, воронка Бюхнера, мембранный вакуумный насос или водоструйный насос, чашка Петри, вакуум-сушильный шкаф.

**Порядок работы.** Все операции проводят в тщательно промытой посуде в отсутствие влаги и кислорода!Реакцию проводят в колбе Шленка объемом 50 мл, снабженной магнитным мешальником. Колбу продувают азотом. Загружают 10 мл высушенного толуола. Закрывают колбу септой и оставляют небольшой ток азота. Колбу охлаждают до – 78 оС в бане со смесью этанола и сухого льда. Далее шприцом вводят 9,09 г (8,73х10-3 моль) стирола. При интенсивном перемешивании полимеризацию начинают быстрым введением 5 мол% н-бутиллития и 4 мл диметоксиэтана. Через 30 мин вводят 1.5 мольную часть (относительно катализатора) 1,1-дифенилэтилен. Через 10 мин интенсивного перемешивания шприцом вводят 8,74 г (8,73х10-3 моль) метилметакрилата.

 Через 60 мин реакцию останавливают введением 3.94х10-4 моль триметилсилилхлорида. Затем полимер высаживают в 150 мл метанола, фильтруют на воронке Бюхнера, промывают метанолом. Полимер сушат при температуре 50 оС под вакуумом сутки. Рассчитывают выход полимера.

Если осадок полимера достаточно мелкий и отфильтровать его не получается, для разделения фаз следует использовать центрифугирование.

# ГЛАВА 4. Синтез полимеров ступенчатой полимеризацией

## 4.1 Получение линейных полиэфиров в расплаве

**Реактивы и материалы.** Адипиновая кислота, этиленгликоль, птолуолсульфокислота, раствор KOH в изопропаноле (2г/100мл), хлороформ, изобутиловый спирт, тимолфталеин.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Трехгорлая круглодонная колба на 250 мл, верхнеприводное перемешивающее устройство с мешалкой, колбонагреватель, холодильник Либиха, мерная пробирка, вакуумный аллонж, лабораторные весы, химические стаканы, стеклянный стержень, бюретка, автоматическая пипетка, дистемпер, воронка, магнитная мешалка, термопара, вакуумный мембранный насос, часовое стекло.

**Порядок работы.** Реакционную колбу ставят на лабораторные весы, для этого используют подставку для круглодонных колб, тарируют весы и помещают в колбу 50 г адипиновой кислоты. Химический стакан на 50 мл ставят на лабораторные весы, тарируют и помещают 21 г этиленгликоля. Часовое стекло ставят на лабораторные весы, тарируют и помещают 0,15 г п-толуолсульфокислоты. Колбу помещают в колбонагреватель. В колбу помещают перемешивающий элемент (мешалка лопастного типа). В центральную горловину колбы монтируют газоплотную втулку, пропуская через нее вал перемешивающего элемента. Вал перемешивающего элемента соединяют при помощи муфты с валом верхнеприводного перемешивающего устройства. В одну из боковых горловин колбы монтируют через изгиб типа керн-керн холодильник Либиха для отвода образующейся воды и подключают его к линии водопровода. На выходе холодильника через вакуумный аллонж монтируют мерную пробирку для сбора образующейся в процессе поликонденсации воды. Присоединяют отвод вакуумного аллонжа к вакуумному мембранному насосу.

Во вторую боковую горловину монтируют термопару, эта же горловина служит и для внесения этиленгликоля и катализатора, а также отбора проб.

Поликонденсацию проводят при 150°С. По достижении данной температуры и перехода адипиновой кислоты в расплав через воронку вносят заранее отмеренное количество этиленгликоля, ждут 2—3 минуты, затем загружают п-толуолсульфокислоту и начинают отсчет времени. В процессе поликонденсации после плавления массы через определенные промежутки времени отбирают пробы для титрования раствором щелочи.

## 4.2 Получение резольной фенолформальдегидной смолы

**Реактивы и материалы.** Фенол, формалин 40 %-ный раствор, аммиак 25 %-ный раствор (плотность 0,905 г/см3), дистиллированная вода.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Коническая колба объемом 250 мл, снабженная обратным холодильником; водяная баня; электрическая нагревательная плитка; весы лабораторные не ниже 4го класса точности с НПВ 500 г.

**Порядок работы.** Коническую колбу предварительно взвешивают на технических весах. Загружают в колбу 25 г фенола, 26,2 г формалина и 1,25 г 25 % водного раствора аммиака, собирают установку с обратным холодильником, в водяную баню заливают воду. Реакционную смесь нагревают до температуры около 100 оС (кипящая водяная баня) и оставляют в течение 20—40 мин (в случае бурного кипения водяной бани нагрев временно приостанавливают).

В результате реакции жидкость в колбе мутнеет и разделяется на два слоя: верхний – водный слой молочного цвета и нижний – олигомерный слой светло-коричневого цвета, который увеличивается в объеме по мере прохождения реакции. При появлении четкой границы между слоями нагрев прекращают, колбу снимают с установки. В колбу заливают дистиллированную воду, промывают смолу, водный слой осторожно сливают. Содержимое колбы еще раз промывают холодной водой и воду осторожно сливают для удаления непрореагировавших мономеров и достижения нейтральной реакции среды. Далее взвешивают колбу со смолой, определяют выход смолы в массовых единицах и в процентах от теоретически возможного выхода.

## 4.3 Получение новолачной фенолформальдегидной смолы

**Реактивы и материалы.** Фенол, 40% формалин, 40 %-ный, кислота соляная с плотностью 1,19 г/см3.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Трехгорлая колба объемом 250 мл, снабженная термометром, мешалкой, обратным холодильником; водяная баня, снабженная контактным термометром, весы лабораторные не ниже 4-го класса точности с НПВ 500 г; фарфоровая чашка, термометр (термопара) на 200 оС, жестяной противень.

**Порядок работы.** В трехгорлую колбу загружают 40 г формалина и при перемешивании растворяют фенол в количестве 63,8 г. Затем вводят катализатор 0,638 г (1 % от массы фенола) соляной кислоты. Затем содержимое колбы нагревают со скоростью 1 оС/мин на водяной бане до температуры 60-70 оС. Реакция экзотермическая; как только смесь закипит, нагревание прекращают, баню удаляют и реакция продолжается без дальнейшего нагревания. По окончании экзотермической реакции колбу снова ставят на горячую водяную баню и продолжают нагревание до тех пор, пока смесь не разделится на два слоя: верхний – водный и нижний – смоляной (густой светложелтого цвета). Содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку. После охлаждения верхний водный слой сливают, а нижний смоляной нагревают на масляной или воздушной бане, постепенно доводя температуру до 200 оС, смолообразный продукт выливают на жестяной противень и охлаждают. Получается светло-желтая твердая и легкоплавкая смола, хорошо растворимая в спирте и спиртобензольной смеси. Определяют выход продукта.

Так как количество катализатора незначительно, то его удобнее вводить в виде раствора. Например, если пользоваться 1 Н раствором соляной кислоты, то катализатора необходимо ввести 0,638 : 0,0365 = 17,48 см3 . Введение катализатора в нагретую смесь фенола и формалина, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора запрещается, так как это может привести к вспениванию и выбросу реакционной массы.

## 4.4 Получение полиэтилентерефталата

**Реактивы и материалы**. Фталевый ангидрид – 37 г, этиленгликоль – 16 г.

**Лабораторная посуда и оборудование**. Круглодонная трехгорлая колба вместимостью 250 мл с термометром и механической мешалкой, ловушка Дина-Старка с обратным холодильником, электрический колбонагреватель, фарфоровая чашка, лист целлофана.

**Порядок работы.** В колбу помещают 37 г фталевого ангидрида и

16 г этиленгликоля. Смесь нагревают с обратным холодильником до 130 °C в колбонагревателе, изредка помешивая мешалкой, лопасти которой расположены по всей высоте колбы. Через 1–1,5 ч смесь становится совершенно однородной и превращается в клейкий некристаллизующийся сироп. После этого температуру постепенно повышают до 180 °С и поддерживают на этом уровне приблизительно в течение 4 часов. Сиропообразная масса по мере дальнейшего нагревания начинает постепенно превращаться в вязкую смолу, которая при охлаждении отвердевает. Выделившаяся вода собирается в ловушке. Количество воды фиксируется. Примерно за час до конца реакции через небольшие промежутки времени отбирают стеклянной палочкой пробы расплава и переносят их на лист жести. Когда взятая проба при остывании затвердевает, реакцию считают оконченной. Затем расплав в горячем состоянии выливают в фарфоровую чашку, покрытую листом целлофана. После охлаждения определяют массу полученного продукта.

## 4.5 Получение и отверждение эпоксидных смол

**Реактивы и материалы.** Дифенилолпропан, эпихлоргидрин, 10%-ный водный раствор NaOH, толуол.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Четырехгорлая колба емкостью 250 мл с обратным холодильником, водяная баня, электрическая нагревательная плитка, верхнеприводное перемешивающее устройство с мешалкой, капельная воронка, термометр, мембранный или водоструйный насос, фарфоровая чашка, вакуумный сушильный шкаф.

**Порядок работы.** В четырехгорлую колбу помещают 20 г дифенилолпропана, а через капельную воронку в течение 30 минут заливают раствор щелочи (10%-ный водный раствор NaOH) в количестве 54,5 г. Затем добавляют 17 г толуола и начинают нагревать реакционную смесь при перемешивании до 35 °С. При этой температуре загружают 12,2 г эпихлоргидрина. С момента загрузки эпихлоргидрина начинается конденсация. Реакция экзотермична, нельзя допускать подъема температуры выше 65—70 °С. Через 2 ч повышают температуру до 80—85 °С и продолжают реакцию при перемешивании еще 1 ч при этой температуре.

Образовавшийся толуольный раствор олигомера промывают водой для удаления соли и органических примесей. Отделяют в делительной воронке органическую часть от водной; из органической части частично отгоняют толуол в вакууме 500-600 мм рт. ст. Остаток переносят в фарфоровую чашку, помещают в вакуумный сушильный шкаф и сушат до постоянной массы. Готовый продукт должен иметь плотность 1,21 г/см3; молекулярную массу 780—1070 г/моль; температуру размягчения 40—60 °С.

## 4.6 Получение эластичного пенополиуретана

**Реактивы и материалы.** Полиол ПП 4003, толуилендиизоцианат ТДИ Т-80, аминный катализатор, силикон Sil 594+, вода дистиллированная, октоат олова T-9.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Одноразовые пластиковые стаканы объемом 100, 200 и 500 мл, чаша полиэтиленовая с ручкой объемом 180-250 мл, химическая воронка, мерный цилиндр 100 и 100 мл, шприцы 1, 5 и 10 мл, верхнеприводное перемешивающее устройство с мешалкой, шкаф сушильный, автоматическая пипетка, лабораторные весы с точностью 0,1 мг, нож канцелярский, секундомер.

**Порядок работы.** В пластиковый контейнервносят 6,8 г ТДИ. В стакан 100 мл вносят 12,5 г полиола, 0,0165 г аминного катализатора, 0,0903 г силикона, 0,572 г дистиллированной воды и 0,0260 г октоата олова. Приготовленную смесь перемешивают с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства в течение 10—15 с. Далее вводят приготовленную порцию ТДИ, включают секундомер и повышаю скорость вращения мешалки до 1500—2000 об/мин. Интенсивное перемешивание проводят в течение 10 с. После этого переносят содержимое в пластиковый стакан на 500 мл. Наблюдают подъем пены. Фиксируют этапы поднятия пены. После прекращения подъема пены выключают секундомер, помещают форму в сушильный шкаф при температуре 115—125 оС в течение 30 мин для дозревания пены до того момента, пока корка образца не перестанет быть липкой. Далее образец достают из шкафа, освобождают от формы и оставляют при комнатной температуре до полного остывания.

Затем определяют плотность пены. Взвешивают пену на весах и определяют ее объем с помощью воды, которая будет соответствовать объему пены (воду заливают в стакан до отметки высоты пены, объем которой определяют с помощью мерного цилиндра).

# ГЛАВА 5. Синтез полимеров полимераналогичными превращениями

## 5.1 Кислотный гидролиз поливинилацетата

**Реактивы и материалы**. Поливинилацетат, этиловый спирт, 20%ный спиртовый раствор NаОН, ацетон, тетрахлорид углерода, фенолфталеин.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Трехгорлая колба, обратный холодильник, капельная воронка, термометр на 100 °С, водяная баня, воронка Бюхнера, колба Бунзена, стаканы емкостью 500 мл (2 шт.), колба коническая емкостью 250 мл.

**Порядок работы.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 5 г поливинилацетата в 30 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при 60—70 °С. Полученный раствор охлаждают до 30—35 °С и постепенно при интенсивном перемешивании добавляют 20 % спиртовой раствор гидроксида натрия. Количество щелочи рассчитывают в мольном отношении к поливинилацетату 1:5. По мере омыления поливинилацетата образующийся сополимер осаждается из раствора в виде геля. Продолжительность реакции 2—3 часа. Гелеобразный продукт разрушают интенсивным перемешиванием и добавлением 10 мл холодного этилового спирта, в результате чего образуется порошкообразный продукт. После этого смесь нагревают до кипения и реакцию омыления продолжают при кипении в течение 20—30 минут. Полученный полимер фильтруют на воронке Бюхнера, промывают несколько раз небольшими порциями ацетона или этилового спирта до нейтральной реакции по фенолфталеину, фильтруют и сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50—60 °С. Для более тщательной очистки отфильтрованный полимер растворяют в горячей дистиллированной воде (60—70 °С) и осаждают при перемешивании в 5—7 кратный (по объему) избыток ацетона или спирта. Высажденный полимер фильтруют и сушат до постоянной массы.

Определяют выход поливинилового спирта в массовых единицах и в процентах от теоретически возможного выхода.

## 5.2 Получение поливинилформаля

**Реактивы и материалы.** Поливиниловый спирт, формалин (вода, формальдегид, метанол), дистиллированная вода, серная кислота.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Химический реактор с рубашкой, верхнеприводное перемешивающее устройство, циркуляционный жидкостной термостат, набор силиконовых трубок, лабораторные весы, химический стакан, измерительный цилиндр, химическая воронка, автоматическая пипетка.

**Порядок работы.** Для проведения реакции ацеталирования поливинилового спирта формальдегидом в воде используют стеклянный реактор объемом 100 мл цилиндрической формы с рубашкой. Для поддержания постоянной температуры процесса используют жидкостной циркуляционный термостат.

Включают питание термостата, устанавливают значение температуры 80 °С и запускают циркуляцию теплоносителя в рубашке реактора.

Через боковую горловину крышки реактора с помощью химической воронки и стеклянной палочки в реактор загружают 2,5 г поливинилового спирта, заранее взвешенного в химическом стакане. Далее с помощью лабораторных весов в химический стаканчик отмеряют 100 г воды и загружают ее через химическую воронку в реактор.

Смесь поливинилового спирта и воды перемешивают в течение 30 минут при 80 °С до полного растворения поливинилового спирта в воде. Затем с помощью автоматической пипетки через боковую горловину крышки реактора к раствору поливинилового спирта в воде добавляют 2 г серной кислоты и перемешивают систему в течение 5 минут.

В капельную воронку загружают 7 г формалина, открывают кран капельной воронки и начинают дозировать в реактор по каплям формалин. После введения в систему всей массы формалина перемешивают реакционную смесь в течение 10 минут.

Полученный поливинилформаль выгружают из реактора, промывают под струей холодной воды и сушат в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 10 ч. и затем при 100 °С в течение 2 ч. Далее определяют массу полученного полимера и выход от теоретического.

## 5.3 Получение карбоксиметилцеллюлозы

**Реактивы и материалы.** Целлюлоза порошкообразная, гидроксид натрия, вода дистиллированная, изопропиловый спирт, монохлорацетат натрия, соляная кислота, этанол.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Круглодонная колба на 250 мл, магнитная мешалка, магнитный мешальник, водяная баня, лабораторные весы, химический стакан, измерительный цилиндр, химическая воронка, автоматическая пипетка.

**Порядок работы.** Для проведения реакции используют круглодонную колбу объемом 250 мл с магнитной мешалкой. Для контролирования температуры используют водяную баню.

Через боковую горловину загружают 5 г порошкообразной целлюлозы, 20 мл 5 % масc. водного раствора гидроксида натрия и 100 мл изопропанола. Алколизацию целлюлозы проводят при комнатной температуре в течение часа при перемешивании.

После этого в колбу загружают 7 г монохлорацетата натрия, поднимают температуру до 55 °С и оставляют в течение 3 ч.

Далее реакционную массу переводят в кислую форму, используя подкисленный соляной кислотой изопропиловый спирт. От избытка кислоты избавляются промывкой 70 % масc. водным раствором этанола до нейтрального pH.

Полученный продукт отделяют от раствора, фильтруют, сушат и определяют выход.

## 5.4 Получение полиакрилата натрия гидролизом полиакрилонитрила

**Реактивы и материалы.** Полиакрилонитрил, 10%-ый раствор гидроксида натрия, метанол.

**Лабораторная посуда и оборудование.** Колба круглодонная емкостью 300 мл; холодильник обратный;стакан емкостью 500мл; баня масляная;

**Порядок работы.** В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником, вливают 110 мл (0,22 моль) 10%-ого раствора едкого натра и всыпают 10 г (0,2 моль) тонко измельченного полиакрилонитрила. Смесь нагревают на бане до кипения (температура бани около 100-110°С) и выдерживают примерно 13 часов. Когда раствор становится бесцветным и прозрачным, нагревание прекращают, раствор охлаждают и выливают в стакан емкостью 500 мл, нейтрализуют 0,5 Н раствором соляной кислоты до рН=8-8,2 по универсальному индикатору.

Полиакрилат натрия осаждают из раствора добавлением 150 мл метанола. Полученный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают метанолом до исчезновения следов хлоридов в маточном растворе. Очищенный полиакрилат натрия сушат на воздухе в течение 48 часов. Выход полимера составляет около 15,6 г.

## 5.5 Метилирование полиакриловой кислоты

**Реактивы и материалы.** Полиакриловая кислота, гидразина гидрат, хлороформ, гидроксид натрия, этиловый спирт, изоропиловый спирт, диметилформамид

**Лабораторная посуда и оборудование.** Колба круглодонная четырехгорлая емкостью 200 мл; капельная воронка емкостью 100 мл; баня масляная; верхнеприводное перемешивающее устройство, якорная мешалка, водяная баня, лабораторные весы, химический стакан, измерительный цилиндр, холодильник Либиха.

**Порядок работы.** Первоначально в четырехгорлой колбе объемом 200 мл готовят смесь, состоящую из 35,72 г гидроксида натрия (или калия), 60 мл этилового спирта и 60 мл изопропилового спирта, смесь перемешивают в течение 3 часов при 60 °С. Далее приливают 17 мл этилового спирта, 17 мл изопропилового спирта и 10 мл гидрата гидразина. В капельную воронку загружают смесь из 21 мл хлороформа, 17 мл этилового спирта и 17 мл изопропилового спирта, которую начинают подавать в четырехгорлую колбу. Выделяющийся в ходе реакции диазометан пропускают через заранее приготовленные охлажденные растворы образцов полимеров в ДМФА.

# ГЛАВА 6. Техника безопасности в лаборатории синтеза полимеров

При работе в химической лаборатории необходимо строго соблюдать технику безопасности (ТБ). Химическая лаборатория - помещение высокой категории опасности. Неосмотрительность при работе приводит к тяжелым последствиям. Необходимо помнить, что несоблюдение методик, непродуманное использование химической аппаратуры, лабораторной посуды и химических реактивов, поспешность приводят к отрицательным результатам эксперимента и несчастным случаям.

1. **Общие правила работы в химической лаборатории**
	1. К работе в лаборатории допускают только лиц, прошедших вводный инструктаж по ТБ. Перед началом экспериментальной работы необходимо усвоить основные правила ТБ и пожарной безопасности, характерные для выполнения конкретного эксперимента.
	2. К работе не допускают лиц, находящихся в состоянии алкогольного и/или наркотического опьянения, а также находящихся под действием лекарственных препаратов, угнетающих или возбуждающих центральную нервную систему. Запрещено работать в лаборатории с признаками повышенной температуры, пониженного или повышенного артериального давления.
	3. Запрещено в лаборатории работать одному. В лаборатории запрещено присутствие посторонних лиц.
	4. Категорически запрещено принимать пищу и напитки. При необходимости принятия пищи или лекарственных препаратов по медицинским показаниям необходимо покинуть лабораторию с разрешения ведущего преподавателя или лаборанта.
	5. При работе в химической лаборатории запрещено использование каких-либо электронных устройств, в том числе сотовых телефонов. Запрещена фото- и видеосъемка.
	6. В помещении лаборатории необходимо быть в защитном халате. Защитный халат необходимо снимать перед выходом из лаборатории. Запрещено быть в лаборатории в верхней одежде и головном уборе. При работе в лаборатории необходимо использовать защитные очки и одноразовые перчатки. Защитные очки не снимают даже, если не проводят эксперимент.
	7. Запрещено носить обувь на высоких каблуках или шпильках, а также находиться и работать в лаборатории в грязной обуви.
	8. Запрещено приступать к выполнению работы без разрешения преподавателя или лаборанта. Отсутствие в лаборатории во время выполнения работы должно быть согласовано с ведущим преподавателем или лаборантом.
	9. Необходимо содержать в чистоте рабочее место. Не следует вести записи в лабораторном журнале непосредственно в рабочей зоне вытяжного шкафа или рядом с аппаратурой для проведения синтеза или выделения продуктов.
	10. Приступая к работе с химической посудой, необходимо убедиться, что она является чистой и сухой. После выполнения синтеза посуда должна быть вымыта и высушена.
	11. Во время работы в химической лаборатории необходимо соблюдать дисциплину, тишину, порядок, чистоту, рационально планировать порядок своих действий, аккуратно и осторожно обращаться с химической посудой, приборами и реактивами.
	12. Приборы, содержащие движущиеся или нагревающиеся части, а также работающие под давлением отличным от атмосферного, должны быть предварительно проверены «вхолостую». Электрический ток, а также ток воды первоначально подают при проведении «холостого» эксперимента.
	13. При получении реактивов и проведении синтеза необходимо следить за тем, чтобы емкости с химическими веществами и продуктами синтеза были подписаны; не путать крышки от разных емкостей. Емкости, предназначенные для промежуточных и конечных продуктов синтеза, должны быть подписаны и взвешены. Запрещено использовать реактивы из емкостей, не имеющих этикеток.
	14. Запрещено набирать жидкости ртом с использованием пипетки или трубки; для этого следует использовать различные вспомогательные приспособления или автоматические пипетки. Запрещено заглядывать сверху в любые открытые емкости с химическими веществами.
	15. Запрещено оставлять работающие лабораторные установки и включенные приборы без присмотра.
	16. Запрещено выливать в раковины остатки агрессивных неорганических реагентов и любые органические вещества. Для этих целей используют специальные сливные емкости.
2. **Правила противопожарной безопасности**
	1. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. Запрещено работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещено использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией.
	2. Не держать ЛВЖ вблизи огня, в теплом месте или вблизи нагревательных приборов.
	3. В случае воспламенения горючих веществ быстро выключите вентиляцию вытяжного шкафа, обесточьте электронагревательные приборы, уберите сосуды с огнеопасными веществами и тушите пожар при помощи углекислотного огнетушителя.
	4. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную охрану и спасателей с помощью экстренного вызова с мобильного телефона на номер «**112**» или сообщите о пожаре по внутреннему телефону «**102**», и, не ожидая прибытия спасателей, примите все меры к ликвидации пожара собственными силами и имеющимися средствами.
	5. В случае воспламенения одежды ни в коем случае не следует бежать. Следует быстро отойти от очага возгорания и лечь на пол, чтобы дать возможность находящимся в лаборатории сотрудникам набросить на себя асбестовое одеяло.
3. **Меры первой медицинской помощи при несчастных случаях**
	1. При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.
	2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью − 1%ным раствором уксусной кислотой, в случае ожога кислотой − 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой.

Одежду, соприкасавшуюся с реактивами, следует снять.

* 1. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в течение 5-10 мин. Затем пострадавшего следует немедленно доставить в ближайшее лечебное учреждение.
	2. При попадании химического вещества в глаза их необходимо обильно промыть в течение 10–15 мин струей холодной воды. Веки пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно развернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить в клинику.
	3. При поражении электрическим током необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии общим рубильником. Вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца. Немедленно вызвать скорую помощь.

# ГЛАВА 7. Рекомендации к содержанию и оформлению отчета

**Общие требования**. Отчёт о выполнении лабораторной работы (далее - отчёт) является обязательным заключительным этапом выполнения работы. Отчет представляет собой научно-техническую документацию, которую следует оформлять согласно ГОСТ 7.32-2001 - Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

 **Структура отчёта.** Отчет должен состоять из следующих обязательных элементов:

ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ

АННОТАЦИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Глава 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Характеристика используемых реагентов и материалов

1.2 Характеристика используемого оборудования и лабораторной посуды

1.2 Методы синтеза и исследований

Глава 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВЫВОДЫ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ПРИЛОЖЕНИЕ А. ……….

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ……….

**Рекомендации к оформлению.** Отчёт следует оформлять на листах формата А4 машинописным текстом. Отчет состоит из таких элементов, как текст, математические и химические формулы, таблицы, рисунки.

Текст печатают через 1,5 интервал шрифтом Times New Roman размером 14 пунктов со следующими параметрами страницы: правый отступ 3 см, левый – 1 см, верхний и нижний – 2 см, отступ первой строки от 1,0 до 1,25 см.

Для создания математические формул следует использовать программы, предназначенные для создания и редактирования математических формул, а для создания химических формул следует использовать химические редакторы. Такие программы и редакторы бывают как в виде отдельного программного обеспечения, так и могут быть в составе офисных пакетов приложений, а также могут быть доступны online.

Рисунки следует оформлять с помощью графических редакторов предпочтительнее векторного типа. В случае, если на рисунке изображены графики зависимостей, то такие зависимости необходимо создавать с помощью пакетов программ или программ для численного анализа данных и научной графики. Графики следует оформлять в соответствии с правилами, предусмотренными для рисунков в текстовых документах. На осях следует указывать откладываемые параметры с указанием их размерности. Не допускается дублирование графических и табличных данных.

Таблицы оформляют с соблюдением правил, установленных для составления текстовых документов. Каждая таблица должна иметь: название, указывающее на характер и содержание приводимой в ней информации. В таблицах допускают уменьшение размера шрифта с 14 пунктов до 10-12 пунктов.

В **выводах** следует указать, какие положения химии ВМС продемонстрированы при выполнении работы, дать сжатую характеристику результата (выход и свойства продукта), анализ причин полученного результата, соображения относительно эффективности и целесообразности использованных в работе приёмов и операций.

Кроме соблюдения основных требований к отчёту на оценку влияет:

− аккуратность, орфография и лексика изложения текстовой части;

− удачность компоновки отчёта, выбора формата и масштаба

(наглядность) таблиц и графиков;

− чёткость и неординарность формулировок выводов.

**Сведения об авторах:**

**Гервальд Александр Юрьевич,** кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С. (ХТВМС) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

**Томс Роман Владимирович,** кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С. (ХТВМС) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

**Серхачева Наталья Сергеевна,** кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С. (ХТВМС) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

**Лобанова Надежда Александровна,** кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С. (ХТВМС) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА