

ІНСТРУКТИВНО-МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ

обов'язкової освітньої компоненти

ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

**для підготовки здобувачів
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти**

Галузь знань	10 Природничі науки
Спеціальність	102 Хімія
Предметна спеціальність	-
Спеціалізація	-
Освітня програма	Хімія з основами викладання
Факультет / ННІ	Природничий

Автори: кандидат хімічних наук, доцент **Листван Віталій**

доктор хімічних наук, доцент **Віленський Володимир**

кандидат хімічних наук **Янович Ірина**

Розглянуто та схвалено на засіданні кафедри хімії

Протокол від «28» листопада 2022 р. № 08

Завідувач кафедри _____ Олена АНІЧКІНА

Житомир 2022

*Рекомендовано до друку вченою радою
Житомирського державного університету імені Івана Франка
(протокол № 22 від 27 грудня 2022 р.)*

Рецензенти:

Ірина Шелюк – кандидат хімічних наук, голова циклової комісії хімічних дисциплін Житомирського базового фармацевтичного коледжу Житомирської обласної ради.

Віктор Дорохов – кандидат хімічних наук, доцент кафедри ґрунтознавства та землеробства Поліського національного університету;

Наталія Кусяк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету ім.Івана Франка.

Л63 Листван В.В., Віленський В.О., Янович І.В.

Інструктивно-методичні матеріали до лабораторних занять обов'язкової освітньої компоненти «Хімія полімерів» для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти / В.В.Листван, В.О.Віленський, І.В.Янович – Житомир: Вид-во ЖДУ ім.І. Франка, 2022. – 30 с.

У інструктивно-методичних матеріалах наведені перелік запитань і завдань для підготовки до лабораторних робіт з хімії полімерів, задачі для самостійної роботи та інструкції до виконання дослідів відповідно до програми. Підготовленні форми для запису даних результатів виконання дослідів та вправ.

УДК 547 (075.8)

ЗМІСТ

Вступ	4
Правила роботи в лабораторії та надання першої медичної допомоги.	4
Критерії оцінювання	5
Лабораторне заняття № 1. Дослідження впливу природи розчинника на полімеризацію вінілацетату.	6
Лабораторне заняття № 2. Дослідження впливу інгібітора на перебіг реакції полімеризації вінілацетату в розчиннику.	8
Лабораторне заняття № 3. Полімеризація метилметакрилату в суспензії.	10
Лабораторне заняття № 4. Полімеризація стирену в емульсії.	12
Лабораторне заняття № 5. Одержання карбамідної смоли гарячим способом.	14
Лабораторне заняття № 6. Поліконденсація фенолів з формальдегідом в кислому середовищі.	18
Лабораторне заняття № 7. Виготовлення та дослідження плівкоутворюючих речовин..	22
Лабораторне заняття № 8. Одержання карбамідоформальдегідних олігомерів.	26
Рекомендована література	30

ВСТУП

Навчальний курс «Хімія полімерів» передбачає ознайомлення студентів з основними класами полімерів, їх властивостями і галузями застосування, методами синтезу та хімічними процесами, що лежать в основі виробництва полімерів, а також основними питаннями фізичної хімії високомолекулярних сполук.

Початкове уявлення про синтетичні і природні високомолекулярні сполуки, а також фундаментальні поняття хімії ВМС (мономер, ступінь полімеризації тощо) студенти отримують у процесі вивчення курсу органічної хімії. Однак особливості методів одержання, і, особливо, специфіка фізико-хімічних властивостей високомолекулярних речовин зумовлюють доцільність їх вивчення у межах окремого спецкурсу. До цього спонукає також надзвичайно широке застосування полімерів у всіх галузях людської діяльності.

Інструктивно-методичні матеріали містять перелік контрольних питань для самопідготовки, методики виконання лабораторних робіт і перелік рекомендованої літератури. Окрім того, тут наведено тексти задач для домашнього розв'язування, питання для самоперевірки з усіх тем, що вивчаються протягом семестру.

ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ ТА НАДАННЯ ПЕРШОЇ МЕДИЧНОЇ ДОПОМОГИ

1. Приступати до виконання завдання тільки після ознайомлення з його детальним описом.
2. Уважно прочитати написи на етикетках, перш ніж узяти потрібний реактив.
3. Не дозволяється визначати хімічні речовини на смак.
4. Усі реакції, що супроводжуються виділенням диму або газів (випарювання, кип'ятіння), концентрованими розчинами кислот і лугів виконувати тільки у витяжній шафі.
5. Визначаючи запах легкої речовини або газу, що виділяється, спрямовувати випари чи газ до носа легким рухом долоні.
6. Під час перемішування розчинів у пробірках або колбах не закривати їх пальцем, а лише корками.
7. Під час розведення концентрованих кислот водою обережно наливати *кислоту у воду, а не навпаки*.
8. Концентровані кислоти, а також концентрований розчин амоніаку потрібно розливати у витяжній шафі.
9. Економно використовувати газ, електричну енергію, дистильовану воду.
11. Працювати в лабораторії обов'язково в присутності іншої особи для надання працюючому допомоги в разі нещасного випадку, пожежі тощо.
12. Не дозволяється висипати чи виливати невикористані реактиви в реактивну склянку з метою дотримання чистоти реактивів.
13. Сухі речовини зі склянки потрібно брати спеціально призначеним для цього шпателем.
14. Не залишати на тривалий час реактиви відкритими. Корки від склянок класти верхнім кінцем донизу.
15. Особливу увагу в аналітичних дослідженнях слід приділяти чистоті посуду.
16. Потрібно чітко дотримуватись умов виконання аналітичної реакції, звертати увагу на кількість і концентрацію реактивів, зазначених у методиці.
17. Після закінчення роботи впорядкувати своє робоче місце і старанно вмити руки з милом.

Правила надання першої медичної допомоги

1. У випадку опіку (полум'ям пальника або нагрітих предметів) обпалене місце змочити концентрованим розчином калій перманганату, ще краще протерти це місце кристаликами калій перманганату так, щоб шкіра побуріла, або ж прикласти ватку, змочену рідиною від опіків (з аптечки). При сильних опіках негайно звертатися до лікаря.

2. При отруєнні гідроген сульфідом, хлором, парами бром, нітроген оксидами, карбон (II) оксидом негайно вивести постраждалого на свіже повітря і терміново викликати лікаря.

3. Якщо на обличчя або руки потраплять бризки кислоти, треба негайно змити їх водою, після чого промити уражене місце розведеним розчином соди. Луги змивають водою до тих пір, поки постраждала ділянка шкіри не перестане бути слизькою. Потім промити її 2%-ним розчином оцтової кислоти.

4. При попаданні шкідливих речовин в очі слід негайно промити їх великою кількістю води, після чого звернутися до лікаря.

КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ

Оцінювання здобувачів вищої освіти здійснюється відповідно до «Положення про критерії та порядок оцінювання навчальних досягнень здобувачів вищої освіти Житомирського державного університету імені Івана Франка згідно з Європейською кредитною трансфернонакопичувальною системою» https://zu.edu.ua/offic/ocinjuvannya_zvo.pdf.

Оцінювання навчальних досягнень здобувачів вищої освіти за всіма видами навчальних робіт проводиться за поточним, модульним та підсумковим контролем. Кожен здобувач вищої освіти має виконати обов'язкові завдання, передбачені інструктивно-методичними матеріалами до лабораторних занять, методичними рекомендаціями до організації самостійної та індивідуальної роботи здобувачів вищої освіти, силабусом, навчальною та робочою програмою освітньої компоненти.

Здобувач вищої освіти повинен виконати завдання, передбачені інструктивно-методичними матеріалами до лабораторних занять:

Критерії оцінювання навчальних досягнень здобувачів на лабораторному занятті освітньої компоненти "Хімія полімерів"

№ лабораторного заняття:	Вид роботи:					Сумарна кількість балів
	ТП/З	ЕД	ТЗ/ХД	П	УО	
1	40		30	20	10	100
2	30	30	10	20	10	100
3	30	30	10	20	10	100
4	30	30	10	20	10	100
5	30	30	10	20	10	100
6	40		20	20	10	100
7	30	30	10	20	10	100
8	30	30	10	20	10	100
9	30	30	10	20	10	100
10	30	30	10	20	10	100
11	30	30	10	20	10	100
12	30	30	10	20	10	100
13	40		20	20	10	100

ТП/З – відповідь на теоретичні питання/розв'язування задач;

ЕД – виконання експериментальних дослідів;

ТЗ/ХД – виконання тестових завдань/хімічний диктант;

П – презентація;

УО – участь в обговоренні.

МОДУЛЬ 1

Ароматичні вуглеводні та їх похідні.

Лабораторна робота №1

4 год.

ТЕМА: ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ ВІНІЛАЦЕТАТУ.

МЕТА: Виявити активність різних розчинників в процесі полімеризації вінілацетату.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

1. Опрацювання теоретичних питань.
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

1. Вихідні продукти:

- | | |
|--------------------------------------|--------|
| 1.1. Вінілацетат (свіжоперегнаний) - | 40 г. |
| 1.2. Ацетон (чистий) - | 10 г. |
| 1.3. Бензол (чистий) - | 10 г. |
| 1.4. Толуол (чистий) - | 10 г. |
| 1.5. Етилацетат (чистий) - | 10 г. |
| 1.6. Пероксид бензоїлу - | 0,4 г. |
| 1.7. Бензин - | 700 г. |

2. Устаткування:

- | | |
|--|-------|
| 2.1. Колба круглодонна (на 500 см) - | 4 шт. |
| 2.2. Зворотний холодильник - | 4 шт. |
| 2.3. Термометр до 150°C. | |
| 2.4. Лійка Бюхнера. | |
| 2.5. Кристалізатор - | 4 шт. |
| 2.6. Мірний циліндр (на 100 см ³). | |
| 2.7. Чотиримісна водяна лазня. | |

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

Для полімеризації в розчині використовують такі компоненти:

- 1) мономер;
- 2) ініціатор;
- 3) розчинник.

Присутність розчинника полегшує перемішування реакційної маси і відведення теплоти із системи. Залежно від природи розчинника розрізняють два методи полімеризації в розчині:

- 1) полімеризація в гомогенному середовищі, при якій розчинник однаково розчиняє як мономер, так і отримуваний полімер;
- 2) полімеризація в гетерогенному середовищі, при якій розчинник розчиняє тільки мономер, але не розчиняє полімер. Полімер, що отримується під час реакції, випадає в осад.

Під час гомогенної полімеризації збільшується в'язкість системи. Отриманий продукт є розчином полімеру в розчиннику. Його можна використовувати безпосередньо (наприклад, як лаки і клеї), або виділяти полімер осаджуванням.

Під час гетерогенної полімеризації полімер відділяється в процесі реакції у вигляді порошку, який можна легко осадити. Недоліком даного процесу є трудність повного усунення з полімеру залишків розчинника.

Полімеризація в розчині має меншу швидкість реакції порівняно з іншими методами. Результатом цього, в даному випадку, є більша можливість дезактивації радикалів ініціатора через їх зіткнення, а також, так званого, "явища оточення". Суть останнього полягає у гальмуванні процесу ініціювання полімеризації в результаті оточення радикалів ініціатора молекулами розчинника.

Молекулярна маса полімеру залежить від природи розчинника, а також концентрації мономеру.

Розчинники з огляду їх поведінку під час реакції полімеризації поділяють на активні і неактивні. Активні розчинники беруть участь в реакціях закінчення полімерного ланцюга і в їх присутності отримують полімери з невисокою молекулярною масою. До них належать чотирьохлористий вуглець, хлороформ, хлорбензол, етанол, ацетон і циклогексанон. Неактивні розчинники не беруть участі в процесі полімеризації. При їх використанні отримують полімери з більшою молекулярною масою, ніж у разі застосування активних розчинників. Неактивними розчинниками є петролейний ефір і бензол.

Конверсія мономеру, а також молекулярна маса полімеру зростає із збільшенням концентрації мономеру.

Метод полімеризації в розчині з погляду використання розчинника є значно дорожчим від попереднього. Він вимагає також безпечних методів проведення полімеризації. Отримані полімери мають значно меншу молекулярну масу, ніж продукти, одержані іншими методами.

Під час полімеризації у розчині важливим чинником впливу на швидкість полімеризації є природа розчинника та його властивості, визначальною серед яких є діелектрична проникність ϵ . Як показали дослідження, швидкість полімеризації композицій ГЕМА-ПВП зменшується в ряду вода ($\epsilon=78,3$) > диметилсульфоксид (ДМСО) ($\epsilon=46,6$) > етиленгліколь (ЕГ) ($\epsilon=37,7$) > бутанол ($\epsilon=17,7$).

Основною причиною зміни швидкості радикальної полімеризації в залежності від природи розчинника є специфічна сольватація за рахунок комплексоутворення мономеру або полімерного радикала з розчинником. Саме така сольватація робить основний вплив на протікання гемолітичних реакцій в розчинах. Найбільш поширеним типом цієї сольватації є утворення комплексів за допомогою водневого зв'язку. Комплекси мономер - розчинник звичайно виходять за рахунок атомів, не знаходяться в безпосередній близькості до реакційного центру.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У чотири круглодонні колби вносять відповідно:

Номер зразка	Вініл-ацетат, г	Ацетон, г	Бензол, г	Толуол, г	Етилацетат, г	Пероксид бензоїлу, г
1	10	10	-	-	-	0,1
2	10	-	10	-	-	0,1
3	10	-	-	10	-	0,1
4	10	-	-	-	10	0,1

Колби із зворотним холодильником нагрівають при 65 °С на водяній лазні протягом 5 годин. Після закінчення реакції суміш охолоджують до кімнатної температури. Розчин полімеру з чотирьох колб виливають постійно перемішуючи в окремі склянки, що містять по 100 см³ бензину, осаджений полімер декантують або фільтрують на лійці Бюхнера, промивають декілька разів невеликою кількістю (по 100 см³) бензину і висушують при 40 °С у вакуумній шафі до постійної маси.

Визначити вихід і молекулярну масу полімеру. Розмістити розчинники залежно від їх активності в процесі полімеризації.

Обережно! Пероксид бензоїлу вибухонебезпечний!

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Для чого використовують розчинники в процесах полімеризації?
2. Які є методи полімеризації в розчині?
3. Яка швидкість полімеризації в розчині в порівнянні з іншими методами і чому?
4. Типи розчинників для полімеризації.
5. Від яких чинників залежить молекулярна маса полімеру при полімеризації в розчині?
6. Фізичні властивості полівінілацетату, його використання.
7. Правила техніки безпеки при виконанні цієї роботи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / Михайло Братичак, Збігнев Бжозовський, Анжей Буковський і ін. / Під редакцією Ірени Словіковської. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 1999.
2. <http://techtrend.com.ua>.
3. Скорохода В.Й. Теоретичні основи технологій одержання функціонально активних кополімерів полівінілпіролідону. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук: 05.17.06. – Львів: Національний університет “Львівська політехніка”, 2007.

Дата

Підпис викладача

Лабораторна робота № 2

4 год.

ТЕМА: ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІНГІБІТОРА НА ПЕРЕБІГ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛАЦЕТАТУ В РОЗЧИННИКУ.

МЕТА: Виявити вплив інгібітора на молекулярну масу полімеру.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

1. Опрацювання теоретичних питань:
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

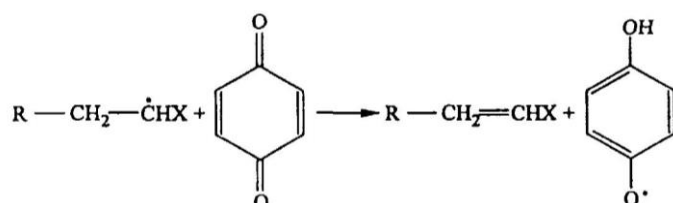
РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

1. Вихідні продукти:
 - 1.1. Вінілацетат (свіжоперегнаний) - 40 г.
 - 1.2. Пероксид бензоїлу - 1,2 г.
 - 1.3. Бензин - 700 г.
 - 1.4. Гідрохінон - 0,9 г.
 - 1.5. Етилацетат - 40 г.
2. Устаткування:
 - 2.1. Колба круглодонна (на 500 см³) - 4 шт.
 - 2.2. Зворотний холодильник - 4 шт.
 - 2.3. Термометр до 100°C.
 - 2.4. Лійка Бюхнера.
 - 2.5. Кристалізатор - 4 шт.
 - 2.6. Мірний циліндр (на 100 см³).
 - 2.7. Чотиримісна водяна лазня.
 - 2.8. Колба (на 300 см³) - 4 шт.

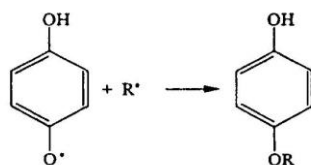
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Інгібіторами називають низькомолекулярні сполуки, здатні гальмувати процес полімеризації. До них належать багатоатомні феноли (гідрохінон, пірокатехін, пірогалол), ароматичні аміни (М-феніл-2-нафтіламін, 4-аміно-1-нафтол), ароматичні нітросполуки (тринітробензол, пікринова кислота, 2,4-динітроанілін), а також сірка, йод, мідні, залізні і хромові солі оцтової, саліцилової, акрилової і метакрилової кислот.

З усіх інгібіторів найчастіше використовують гідрохінон, який під впливом кисню повітря окислюється до хінону. Хінон реагує з утвореним в системі радикалом, дезактивує його через відщеплення атому водню і перетворюється при цьому в семіхінон згідно з такою схемою:



Семіхінон має спарену систему подвійних зв'язків, являє собою стабільну сполуку і не здатний до ініціювання полімерного ланцюга. Надалі він може вступати в реакцію з наступним радикалом, дезактивуючи його:



Інгібітори відіграють велику роль у зберіганні та перевезенні мономерів і захищають їх від довільної полімеризації. Вміст інгібітора становить 0,001...0,01% ваг. відносно мономеру.

Мономери перед використанням їх у процесах полімеризації очищують від інгібітора розгонкою при пониженому тиску або промиванням розчином NaOH.

ЗМІСТ РОБОТИ

У чотири колби вносять свіжоперегнаний вінілацетат, етилацетат, а також пероксид бензоїлу і гідрохінон в таких кількостях:

Номер зразка	Вінілацетат, г	Етилацетат, г	Пероксид бензоїлу, г	Гідрохінон, г
1	10	10	0,3	0,00
2	10	10	0,3	0,01
3	10	10	0,3	0,02
4	10	10	0,3	0,03

Колби, що містять зворотні холодильники, нагрівають при 65°C на водяній лазні протягом 4 годин. Після охолодження розчин повільно виливають в колби, в яких мітиться по 100 см³ бензину. Осад фільтрують на лійці Бюхнера, промивають невеликими порціями бензину і висушують при 40°C у вакуумній шафі до постійної маси.

Визначають вихід і молекулярну масу полімеру.

Обережно! Пероксид бензоїлу вибухонебезпечний!

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що таке інгібітори?
2. Наведіть приклади інгібіторів, які є найпоширенішими.
3. З якою метою використовують інгібітори?
4. Як відділити інгібітор від мономера?

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / Михайло Братичак, Збігнев Бжозовський, Анжей Буковський і ін. / Під редакцією Ірени Словіковської. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 1999.

Дата

Підпис викладача

Лабораторна робота № 3

2 год.

ТЕМА: ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ В СУСПЕНЗІЇ.

МЕТА: Виявити основні закономірності полімеризації в суспензії та вирахувати вихід полімеру.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

1. Опрацювання теоретичних питань:
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

1. Вихідні продукти:

- 1.1. Метилметакрилат (свіжоперегнаний) - 20 г.
- 1.2. Пероксид бензоїлу - 0,5 г.
- 1.3. Полівініловий спирт - 0,2 г.
- 1.4. Етанол - 80 см³.

2. Устаткування:

- 2.1. Тригорла колба (на 250 см³).
- 2.2. Зворотний холодильник.
- 2.3. Термометр до 150°C.
- 2.4. Лійка Бюхнера.
- 2.5. Кристалізатор.
- 2.6. Мірний циліндр (на 250 см³).
- 2.7. Водяна лазня.
- 2.8. Мішалка із затвором.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

Для суспензійної полімеризації використовують такі компоненти:

- 1) дисперсійне середовище (найчастіше вода);
- 2) мономер;
- 3) ініціатор;
- 4) стабілізатор суспензії;
- 5) електроліт.

У дисперсійному середовищі, яким, переважно, є вода або водний розчин солі, розчиняють стабілізатор суспензії, а потім додають мономер з розчиненням у ньому ініціатором. Мономер диспергується у воді за допомогою мішалки, і реакційну масу нагрівають при 65...90 °С залежно від природи мономера.

Полімеризація відбувається в краплях диспергованого мономера, і при цьому зростає їх в'язкість. При 20...30 %-й конверсії мономера утворені з краплі гранулки стають в'язкими і мають схильність до склеювання. При досягненні 70% конверсії гранулки стають твердими, і після закінчення реакції їх можна легко відділити осаджуванням.

Процес суспензійної полімеризації протікає за типовим для блочної полімеризації механізмом, причому кожна гранулка ніби є мікроблоком. Як стабілізатори суспензійної полімеризації використовують органічні і неорганічні сполуки, здатні утворювати на поверхні полімеризуючого мономера захисний колоїд. Це дозволяє запобігти агломерації. Органічними стабілізаторами є: желатин, крохмаль, арабська гума, полівініловий спирт, метилцелюлоза, поліметилакрилова кислота та інші. Такі стабілізатори є доволі ефективними, але мають один суттєвий недолік, їх важко відділяти від поверхні отриманого полімеру. Стабілізатори використовують в кількості 0,5%. Друга група стабілізаторів - неорганічні сполуки. Це, головним чином, солі і оксиди, які погано розчинні у воді. До них належать: сульфати, карбонати, силікати і фосфати кальцію, магнію і барію, а також оксид алюмінію і тальк. Неорганічні стабілізатори, на відміну від органічних, можна легше відділити від поверхні полімеру. Однак незначний їх залишок сильно погіршує діелектричні й оптичні властивості полімеру.

Окрім стабілізаторів, процесу склеювання гранул під час полімеризації запобігають й інші чинники, зокрема:

- 1) зростання міжфазного натягу між мономером і водою, яке виникає в результаті добавлення в реакційне середовище електролітів, наприклад, NaCl або Na₂SO₄. Введення електроліту одночасно зменшує розчинність мономера у воді;
- 2) використання дисперсійного середовища, що має густину, яка дорівнює густині гранул на початковій стадії полімеризації (20...30% конверсія мономера). Це запобігає осаджуванню гранул;
- 3) підбирають таку густину реакційного середовища, щоб не відбувалось склеювання гранул;

Величину гранул регулюють, виходячи із:

- 1) різної швидкості перемішування. Чим більша швидкість перемішування, тим менші розміри отримуваних гранул;
- 2) різного співвідношення мономер: дисперсійне середовище; в системах більш розвинених утворюються менші за розмірами гранули;
- 3) природи стабілізатора суспензії.

Звичайний діаметр гранул (зерняток суспензії) дорівнює 15...200 мкм.

Суспензійна полімеризація є зручним, дешевим і безпечним (водне середовище) методом отримання полімерів. Отримані полімери можна легко відділити від рідкої фази. Зогляду на великий об'єм полімеризаційного блоку теплота реакції відводиться за допомогою водної фази, і тому полімер має малу розбіжність за молекулярними масами.

ЗМІСТ РОБОТИ.

До тригорлої колби, що розташована на водяній лазні і містить механічну мішалку, зворотний холодильник і термометр, наливають 120 см³ дистильованої води. Приводять в рух мішалку і при досить інтенсивному перемішуванні вносять 0,2 г полівінілового спирту (перемішування проводять до повного розчинення спирту, якщо необхідно, нагрівають до 60...70 °С). Потім додають 20 г метилметакрилату, в якому попередньо розчинено 0,5 г пероксиду бензоїлу. Перемішування повинно бути інтенсивним і не перериватися протягом 4 годин. Температура процесу 85...90 °С. Після закінчення реакції суміш охолоджують до кімнатної температури постійно перемішуючи. Отримані кульки осаджують, промивають 80

см³ етанолу і висушують в звичайній сушильній шафі при 50°C або у вакуумній шафі при кімнатній температурі. Визначають вихід полімеру.

Обережно! Пероксид бензоїлу вибухонебезпечний!

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Вплив температури на процес полімеризації.
2. Вплив концентрації ініціатора на процес полімеризації.
3. Як проводиться полімеризація в суспензії?
4. Стабілізатори суспензійної полімеризації.
5. Як регулюють величину гранул при суспензійній полімеризації?
6. Які чинники запобігають склеюванню гранул при суспензійній полімеризації?

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / Михайло Братичак, Збігнев Бжозовський, Анжей Буковський і ін. / Під редакцією Ірени Словіковської. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 1999.

Дата

Підпис викладача

Лабораторна робота № 4

2 год.

ТЕМА: ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРОЛУ В ЕМУЛЬСІЇ.

МЕТА: Виявити основні закономірності полімеризації стиролу в емульсії.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

1. Опрацювання теоретичних питань:
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

1. Вихідні продукти:
 - 1.1. Стирол (свіжоперегнаний) - 25 г.
 - 1.2. Вода пергідрольна 3% - 2 г.
 - 1.3. Полівініловий спирт - 0,25 г.
2. Устаткування:
 - 2.1. Тригорла колба (на 500 см³).
 - 2.2. Зворотний холодильник.
 - 2.3. Термометр до 150°C.
 - 2.4. Колба (на 150 см³).
 - 2.5. Мірний циліндр (на 100 см³).
 - 2.6. Водяна лазня.
 - 2.7. Мішалка із затвором.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

Емульсійну полімеризацію аналогічно суспензійній проводять в дисперсійному середовищі, яким найчастіше є вода. Основними компонентами емульсійної полімеризації є:

- 1) дисперсійне середовище;

- 2) мономер;
- 3) емульгатор;
- 4) ініціатор;
- 5) стабілізатор емульсії;
- 6) буфер.

Ініціатори. Для емульсійної полімеризації використовують, головним чином, ініціатори, розчинні у воді, наприклад, персульфати амонію, натрію і калію, пероксид водню або окисно-відновні системи (редокс-системи). Ініціатори застосовують в кількості 0,1... 1,0 % ваг. відносно мономеру

Емульгатори. Емульгатори використовують з метою зменшення поверхневого натягу на межі фаз мономер-вода. Як емульгатори найчастіше застосовують: олеати амонію, натрію або магнію, каніфольне мило, солі лінолевої кислоти, натрію, сульфованого парафіну C14, а також полівініловий спирт, їх використовують в кількості 0,5...3,0 % ваг. Із збільшенням кількості емульгатора зростає ступінь дисперсії, а також конверсія мономеру. Емульгатори впливають на стабільність утвореної емульсії полімеру.

Стабілізатори емульсії. Як стабілізатори емульсії використовують високомолекулярні сполуки, розчинні у воді. До них належить желатин, крохмаль і метилцелюлоза. Кількість стабілізатора емульсії в реакційному середовищі становить 2...5 % ваг.

Буфери. Емульсійну полімеризацію проводять при постійному рН середовища, оскільки воно має значний вплив на швидкість реакції, конверсію мономерів і властивості отриманого полімеру. Із збільшенням рН середовища зростає швидкість розкладу ініціаторів (персульфати, пероксид водню) і тим самим швидкість полімеризації. Мають вони також вплив і на стабільність емульсії.

Механізм емульсійної полімеризації. Розчинність емульгатора у воді є обмеженою. Після критичної концентрації молекули емульгатора утворюють угруповання, що містять десятки або сотні його молекул, які називаються міцели, що мають шарову або сферичну будову (рис. 1).

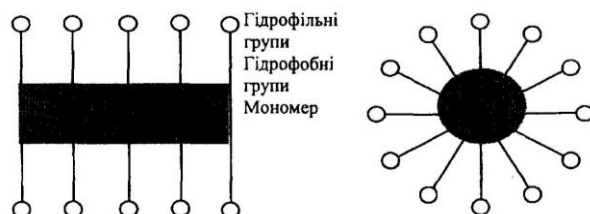


Рис. 1. Будова міцели

Диспергований в розчині емульгатора мономер частково дифундує в середину міцели. Туди потрапляють також радикали ініціатора, які реагують з мономером та ініціюють процес полімеризації. Таким чином, в середині міцели поступово перетворюються на полімер. Отриманий полімер надалі частково абсорбує молекули емульгатора, і в певний час концентрація емульгатора в системі є значно меншою від критичної. Тоді повністю зникає міцела емульгатора. Це відбувається при досягненні 13... 14 % конверсії мономеру. Надалі полімеризація відбувається за рахунок проникнення мономеру з емульгованих крапель в глибину полімеру. Це приводить до набухання полімеру. Після досягнення в системі 60% конверсії мономеру в реакційному середовищі відсутні краплі мономеру. Мономер, в даному випадку, міститься в полімері. Розміри полімеру з мономером при 15 % конверсії мономеру становлять близько 6 нм, тоді як при конверсії 75% - 85 нм.

Емульсійна полімеризація протікає з великою швидкістю. Отримані даним методом полімери мають більшу молекулярну масу і меншу полідисперсність порівняно з продуктами, що одержують полімеризацією в масі.

Отриманий полімер має вигляд емульсії, відомої також як латекс, що може бути використана для виробництва фарб, захисних покриттів, пластмас, клеїв та ін.

Водночас, його можна відділити від емульсії коагуляцією в результаті додавання електроліту (а також соляної або сірчаної кислоти). Існує, крім того, метод висушування емульсії у спеціальних сушарках. При цьому отримують полімер у вигляді порошку із середнім діаметром зерен від 1 до 100 нм.

Метод емульсійної полімеризації має такі переваги: непогане відведення теплоти реакції, можливість регулювання в'язкості системи, велика швидкість реакції, велика молекулярна маса отриманих полімерів.

Недоліками методу слід вважати те, що полімер містить залишки як емульгатора, так й інших добавок, що призводить до погіршення його діелектричних і оптичних властивостей, а також стійкості відносно води і вологи.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У тригорлій колбі, що містить мішалку, зворотний холодильник і термометр, розчиняють 0,25г полівінілового спирту в 62 см³ дистильованої води. При інтенсивному перемішуванні до суміші додають 25 г стиролу і 2 г пергідрольної води. Реакційну масу, постійно перемішуючи, нагрівають при 80°C на водяній лазні упродовж 8 годин.

Полімер отримують у вигляді емульсії, яку охолоджують і переливають до колби на 150 см.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які ініціатори використовують при емульсійній полімеризації?
2. Що таке емульгатори?
3. Як проводиться полімеризація в емульсії?
4. Стабілізатори емульсії.
5. Для чого використовують буфери при полімеризації в емульсії?
6. Механізм емульсійної полімеризації.
7. Недоліки емульсійної полімеризації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / Михайло Братичак, Збігнев Бжозовський, Анжей Буковський і ін. / Під редакцією Ірени Словіковської. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 1999.

Дата

Підпис викладача

Лабораторна робота № 5

4 год.

ТЕМА: ОДЕРЖАННЯ КАРБАМІДНОЇ СМОЛИ ГАРЯЧИМ СПОСОБОМ.

МЕТА: Вивчити процес поліконденсації карбаміду і формальдегіду на прикладі одержання карбамідної смоли, визначити вихід смоли і розрахувати матеріальний баланс.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

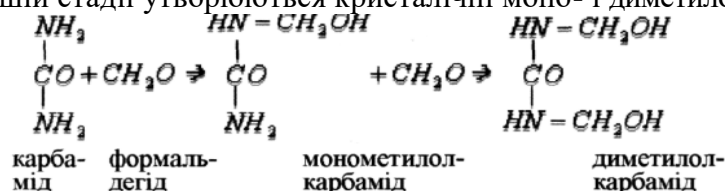
1. Опрацювання теоретичних питань:
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

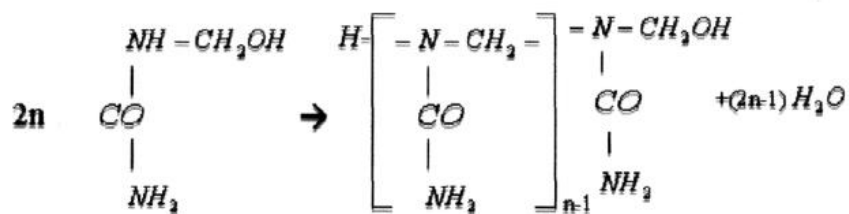
1. Формалін;
2. розчин аміаку;
3. етиловий спирт;
4. установка для синтезу карбамідних смол (рис. 1);
5. фарфорова чашка;
6. термостат;
7. азбестова сітка.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Протікання взаємодії карбаміду з формальдегідом залежить від рН середовища і співвідношення реагентів. В нейтральному або слаболужному середовищі (при рН=7-8) на першій стадії утворюються кристалічні моно- і диметилolkарбаміди

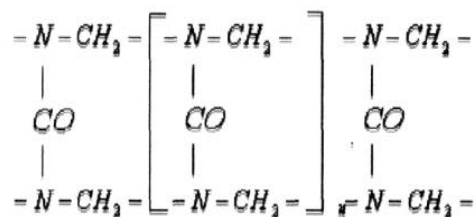


При взаємодії молекул монометилolkарбаміду між собою утворюються поліметилolkарбаміди

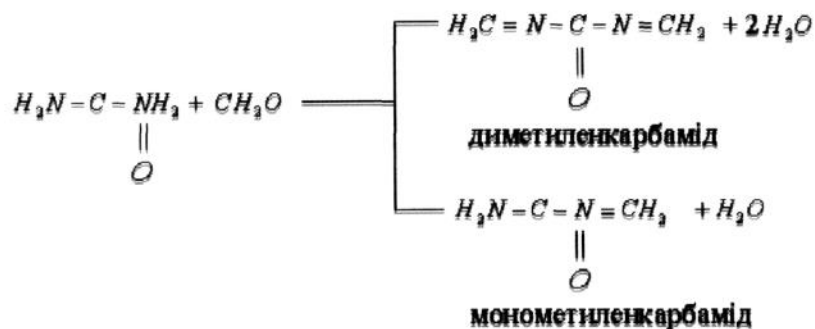


Це розчинні продукти розгалуженої будови, нездатні самостійно переходити в неплавкий і нерозчинний стан.

Диметилolkанні похідні карбаміду, вступаючи в реакцію між собою, утворюють розчинні поліметилolkарбаміди циклолінійного походження



при нагріванні карбаміду з формальдегідом в нейтральному або слабокислому середовищі (рН=5-7) утворюються смолоподібні гідрофільні продукти, які після обезводнення переходять в неплавкий склоподібний стан. Спочатку продукти конденсації можливо мають лінійну будову. В сильноокислому середовищі (при рН=3) карбамід реагує з формальдегідом із утворенням монометилen- і диметилenкарбаміду



При полімеризації цих сполук утворюється нерозчинний у воді, неплавкий, аморфний полімер. Тому утворення метиленкарбамідів небажане. Таким чином при реакції карбаміду з формальдегідом утворюється суміш поліметилол- і поліметиленкарбамідів лінійної, циклічної та просторової будови. В залежності від умов реакції переважає той чи інший тип будови.

Карбамідоформальдегідні смоли, що не затверділи, розчинні у воді і утворюють колоїдні розчини. В процесі твердіння утворюється желатиноподібна маса, яка переходить поступово в тверде склоподібне тіло. Каталізаторами твердіння є органічні кислоти (щавелева, мурашина і ін.), мінеральні кислоти (соляна, фосфорна і ін.), або солі (хлорид амонію, хлорид цинку і ін.).

В промисловості карбамідоформальдегідні смоли одержують на установках періодичної або безперервної дії, при перемішуванні, зі зворотним холодильником, в слаболужному середовищі, з постійним контролем рН у зв'язку з чутливістю реакції до кислотності середовища. Внаслідок здатності карбаміду утворювати солі з кислотами додавання його до розчину формаліну призводить до зниження рН реакційної маси, але при конденсації по мірі затрат карбаміду кислотність середовища підвищується, що необхідно враховувати. Водні конденсаційні розчини стійкі при рН=7. В цих умовах вони можуть витримати порівняно тривале зберігання. При зберіганні з розчину поступово випадають кристалічні метилольні похідні карбаміду. Додавання етилового спирту, полівінілового спирту, простих ефірів целюлози, поліметилвінілового ефіру стабілізують розчини.

Одержання розчинних у воді продуктів конденсації карбаміду з формальдегідом здійснюється при мольному співвідношенні вихідних речовин 1:2,7; рН=7,6-7,8; t=90-95 °С, на протязі 3-4 годин до рН=5,0-4,6. Процес проводять в реакторі зі зворотним холодильником.

Водні розчини олігомерів — початкових продуктів конденсації і полімерів, так званих конденсаційних розчинів, можна використовувати для просочування наповнювачів і виготовлення клею. Для одержання твердих смол конденсаційні розчини випарюють у вакуумі.

Сечовиноформальдегідні смоли використовуються для виготовлення прес-порошку, розшарованих пластиків, клеїв гарячого і холодного твердіння, лаків, пінопластів, апретивів для обробки тканин і паперу з метою надання їм водостійкості, незмивання та інших специфічних властивостей.

Продукти конденсації прозорі і дуже світлостійкі, що дозволяє одержувати на їх основі прозорі або опалесцентні вироби, забарвлені в пастельні тони.

ЗМІСТ РОБОТИ

В тригорлу колбу 1 зі зворотним холодильником 4 установки (Рис. 1) через крапельну лійку 2 вливають формалін і розчин аміаку. Перевіряють рН, який повинен бути в межах 7,6-7,8. Якщо рН менше 7,6, додають ще деяку кількість розчину аміаку і доводять рН до норми.

Колбу з сумішшю нагрівають 30 хв. на киплячій водяній бані 6 при працюючій мішалці 7. Якщо при цьому випадають (утворюються) сполуки гідроксиду заліза(III) (що

відбувається, коли формалін був недостатньо чистим і містив залізо), то розчин в гарячому стані фільтрують через складчастий фільтр.

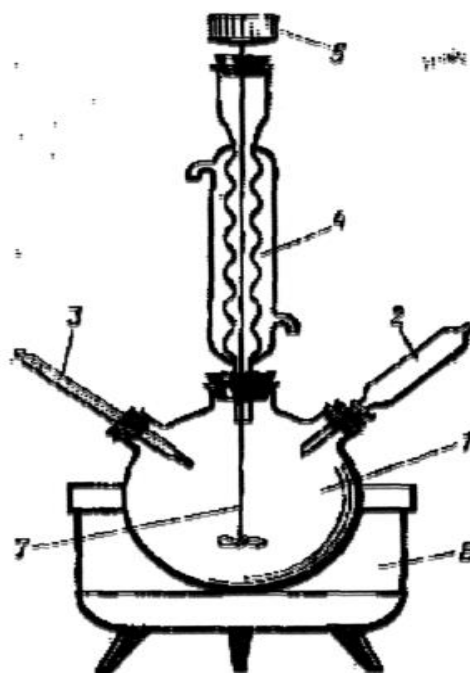


Рис. 1. Установка для синтезу карбамідних смол:

- 1- тригорла колба;
- 2- крапельна лійка;
- 3 - термометр;
- 4 - зворотний холодильник;
- 5 - мотор;
- 6 - водяна баня;
- 7 - мішалка.

До фільтрату додають спочатку біля половини кількості карбаміду і нагрівають суміш 30 хв. на киплячій водяній бані. Потім в колбу доливають етиловий спирт, вносять решту карбаміду і суміш нагрівають 3-4 години, поки значення рН суміші не стане рівним 5,0-4,6. В процесі

реакції заміряють рН середовища. Продукт конденсації повинен мати вигляд прозорого рідкого сиропу. Іноді продукт одержують мутним від присутності більш або менш значної кількості нерозчинених домішок, що можуть утворюватися в процесі реакції, якщо середовище стає слабкокислим. В цьому випадку розчин слід профільтрувати в гарячому стані через складчастий фільтр або через вату.

Профільтрований продукт конденсації випарюють до консистенції густого сиропу у вакуум-сушці при 70-80 °С і тиску 6,7-9,3 кПа або при нормальному тиску і температурі 105-110 °С в фарфоровій чашці на азбестовій сітці при енергійному перемішуванні.

Упарений продукт заливають в скляні пробірки або фторопластові форми і нагрівають на водяній бані або в термостаті спочатку при 40-50 °С на протязі 2-3 год, а потім підвищують температуру до 50-55 °С і підтримують її на цьому рівні до кінця затвердіння. Нагрівання закінчують, коли зразки стануть зовсім твердими і будуть легко відставати від стінок форми.

Одержують безбарвний прозорий склоподібний продукт. Для одержання забарвлених виробів в продукт конденсації перед упарюванням вводять барвник, який розчиняється у воді. Барвник повинен бути стійким до агресивних середовищ (формальдегіду і мурашиної кислоти) та нагрівання вище 100 °С.

Одержаний продукт необхідно зважити, визначити його вихід і скласти матеріальний баланс процесу поліконденсації.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Як залежить перебіг реакцій поліконденсації карбаміду з формальдегідом від рН середовища?
2. Як залежить перебіг реакцій поліконденсації карбаміду з формальдегідом від співвідношення реагентів?
3. Які каталізатори використовують для твердіння карбамідних смол?
4. Яким чином карбамідоформальдегідні смоли одержують в промисловості?
5. Для чого використовують буфери при полімеризації в емульсії?
6. Що таке олігомери?

ЛІТЕРАТУРА:

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів (Під ред. І. Славіковської – Варшава: Вид. Варшавської політехніки, 1999.
2. Охрименко И.С., Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Учебное пособие для вузов - Л.: Химия, 1978.
3. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: Учебник для техникумов - М.: Химия, 1990.
4. Жебровский В.В. Технология синтетических смол, применяемых для производства лаков и красок. - М.: Высшая школа, 1968.

Дата

Підпис викладача

Лабораторна робота № 6

4 год.

ТЕМА: ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ ФЕНОЛІВ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ.

МЕТА: Синтезувати термопластичну (новолачну) фенолформальдегідну смолу способом поліконденсації в розчині, розрахувати її вихід на взяті мономери, визначити швидкість затвердження одержаного новолаку уротропіном.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

1. Опрацювання теоретичних питань:
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

1. Фенол;
2. формалін (37 %-ний розчин формальдегіду у воді);
3. хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$);
4. уротропін (гексаметилентетраамін);
5. установка для синтезу фенолформальдегідної смоли (рис. 1);
6. установка для сушки смоли (рис. 2);
7. фарфорова чашка;
8. секундомір;
9. металічна плита (розміри 1,5 x 10 x 16 см) з отвором з боку для термометра;
10. ступка з товкачиком.

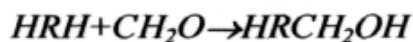
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Фенолоальдегідні смоли належать до групи конденсаційних смол. Вони утворюються в результаті реакції альдегідів з фенолом або його похідними. У промисловості фенолоальдегідні смоли виробляють, головним чином із фенолу, крезолу і ксиленолу. Із альдегідів найбільшого практичного використання набув формальдегід. Поряд з ним можуть застосовуватися фурфурол і оцтовий альдегід. Широке використання мурашиного альдегіду для виробництва конденсаційних смол пов'язане з певними властивостями даної сполуки.

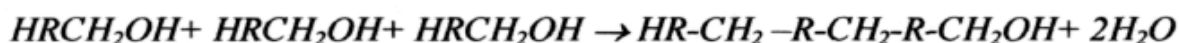
Передусім дана сполука проявляє високу реакційну здатність в реакціях конденсації з фенолами. По-друге формальдегід порівняно з іншими альдегідами, є дешевшим і виробляється в промисловості у великій кількості. Водночас за умов реакції конденсації він не вступає в побічні реакції.

Утворення конденсаційних смол зумовлене присутністю у фенолах активного водню (в орто- і пара- положеннях відносно фенольної *ОН*- групи). При синтезі таких смол відбуваються такі хімічні реакції:

1. Реакція приєднання сполуки, що містить метилольноактивні похідні



2. Реакції поліконденсації



У випадку реакції приєднання залежно від функціональності фенолу (число активних гідрогенів у молекулі), молярного співвідношення вихідних речовин, а також умов проведення реакції, можуть утворюватися одно-, дво- або більше метилольні похідні. Такі похідні отримали назву метилольні похідні та здебільшого можуть бути виділені як окремі продукти.

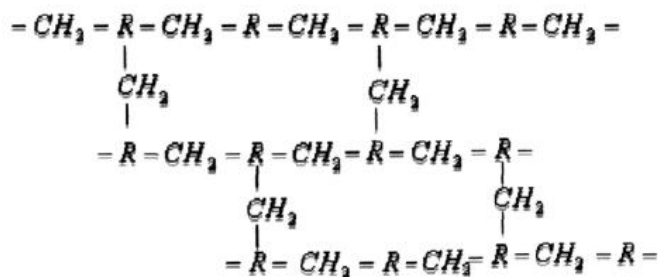
Метилольнопохідні сполуки легко вступають в реакції поліконденсації (або конденсації у випадку монофункціональних сполук), утворюючи смолоподібні речовини. Поліконденсацію проводять до утворення на початку лінійних або розгалужених продуктів невисокої молекулярної маси (800-1000 в. о.) типу олігомерів. Далі отриманий на першій стадії продукт переводять в просторово зшитий стан і при цьому продукт стає нерозчинним в розчинниках. Розгалужені і зшиті полімери отримують у випадку, коли реакційна суміш містить вихідні речовини, які мають функціональність більшу ніж два.

Переважно готові вироби з конденсаційних смол - це зшиті продукти, тобто полімери просторово-зшитої будови. Виробництво конденсаційних виробів складається з двох основних операцій:

1. Отримання смоли;
2. Затвердіння смоли.

Затвердіння смоли настає під впливом подальшого нагрівання або дії відповідного каталізатора, а потім під впливом обох згаданих чинників одночасно. На практиці затвердіння проводять після надання смолі форми відповідного виробу (лакового шару).

Смолу просторово зшитої будови можна подати так:

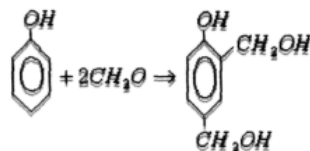


Поряд з так званими метиленовими містками ($-CH_2-$) в деяких смолах можуть знаходитися також двометиленові містки ($-CH_2-O-CH_2-$) що утворюються в процесі реакції поліконденсації. Реакцію поліконденсації прискорюють каталізатори (кислоти або основи). Варто однак, звернути увагу на те, що обидва типи каталізаторів активують тільки реакцію приєднання, тоді як реакцію конденсації, а також затвердіння прискорюють тільки кислі каталізатори. Основні каталізатори використовують для синтезу деяких типів смол.

Залежно від будови і молярного співвідношення вихідних речовин, а також умов проведення процесу, в результаті реакції фенолу з альдегідами можна отримувати два види фенолформальдегідних смол:

- 1) новолачні смоли;
- 2) резольні смоли.

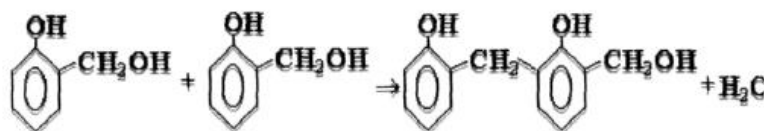
Новолачні смоли (новолаки) належать до термопластичних полімерів, тоді як резольні (резолі) - до термореактивних. Незалежно від типу отримуваних фенолоальдегідних смол першими продуктами реакції фенолу з формальдегідом є метилольні похідні:



В наведеній реакції фенол, завдяки присутності трьох активних атомів водню в орто- і пара- положеннях є трифункціональною сполукою. Залежно від кількості використаного формальдегіду можуть утворюватися одно-, дво- і триметилольні похідні фенолу.

Реакція приєднання мурашиного альдегіду до фенолу має екзотермічний характер і відбувається легко при 80-100 °С під впливом кислих і основних каталізаторів. Швидкість реакції прямо пропорційна концентрації водневих або гідроксильних іонів.

Отримані в результаті реакції приєднання метилольні групи надалі реагують між собою або з активними атомами водню бензольного кільця з утворенням склоподібних продуктів:

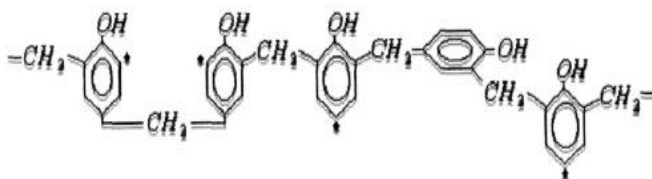


Реакція поліконденсації також є екзотермічною. Вона відбувається в процесі нагрівання системи або при використанні каталізаторів. Каталізаторами даної реакції є продукти, що проявляють властивості кислот.

Процес отримання новолачної смоли проводять в кислому середовищі. При pH=7 швидкість реакції конденсації є значно більшою від швидкості реакції приєднання і тому утворюються продукти, що не містять метилольних груп. Метилольні групи в даному випадку переходять безпосередньо в метиленові містки.

Якщо в реакції конденсації бере участь виключно двофункціональний фенол, наприклад, п-крезол, то незалежно від співвідношення вихідних речовин (фенолу і формальдегіду), завжди утворюється термопластична смола, тобто новолачна. У промисловості отримують новолачні смоли з трифункціонального фенолу при їх значному надлишку. Такі смоли далі переводять у зшитий стан за допомогою уротропіну. Коли використати при синтезі такої смоли надлишок формальдегіду, новолак переходить у термореактивну смолу. Критичним мольним співвідношенням фенолу до формальдегіду в реакційній суміші при отриманні новолаку є 1:0,9 відповідно і не може бути нижчим.

Новолачна смола складається з молекул такої наближеної будови:



Зірочками позначені місця активних атомів водню, які не брали участі в реакції конденсації, але можуть вступати в реакцію з додатковою кількістю альдегіду або з уротропіном. У процесі отримання новолачної смоли можна виділити декілька стадій, кожна з яких впливає на властивості синтезованого продукту. Реакційну суміш, що містить

фенол, формалін і відповідний кислий каталізатор (найчастіше HCl), нагрівають певний час при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і стримують ступінь конденсації, при якому смола виділяється з реакційної маси у вигляді окремого шару. Момент розділення реакційної суміші на два шари умовно вважають закінченням стадії конденсації смоли. Наступною стадією є відгонка при пониженому тиску води. Конденсаційна вода є в даному випадку побічним продуктом. З водяною парою відганяється також і HCl , що застосовується тут як каталізатор.

Кінцевою стадією процесу отримання новолаку є, так звана, теплова обробка його, яка полягає у нагріванні зневодненої смоли при $130\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (інколи навіть при $180\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

ЗМІСТ РОБОТИ

Термопластичну (новолачну) фенолформальдегідну смолу одержують на установці, схема якої представлена на рис. 1.

Зважують $0,15$ моль фенолу, загрузають в реакційну колбу і розчиняють (на холоді при перемішуванні) в такому об'ємі формаліну, який містить $0,125$ моль формальдегіду. Після повного розчинення фенолу у розчин вводять каталізатор (4-5 крапель хлоридної кислоти). Колбу з реакційною сумішшю обережно нагрівають до кипіння (на водяній бані 7) і процес проводять при температурі $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через 20-30 хв. від початку кипіння розчин мутніє і починає розшаровуватися. Перемішування продовжують ще 10-15 хв. По закінченню конденсації виключають мішалку 2, обережно зливають надсмольну воду в спеціальну ємність і, від'єднавши мішалку зі зворотним холодильником 5, збирають установку для сушки смоли (рис. 2).

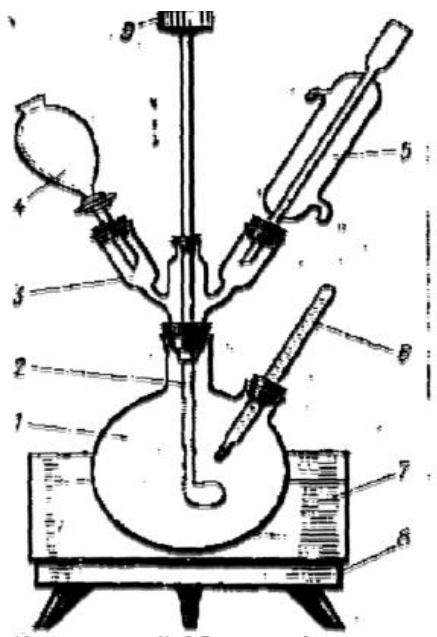


Рис. 1. Установка для синтезу фенолформальдегідної смоли:

- 1 - колба;
- 2 - мішалка;
- 3 - хрестовина;
- 4 - капельна лійка;
- 5 - зворотний холодильник;
- 6 - термометр;
- 7 - водяна баня;
- 8 - електрична плитка;
- 9 - мотор.

1. Сушка смоли.

В реакційній колбі 1 заміняють термометр на капіляр 2, на кінець якого надівають резинову трубку з гвинтовим затискачем. Колбу приєднують до низхідного холодильника 3 і приймача 5 (через алонж з відводом 4). Смолу сушать при температурі $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ і залишковому тиску $39900\text{--}53200\text{ Па}$, до кінця сушки тиск знижують до $5320\text{--}6650\text{ Па}$. Гарячу смолу виливають у фарфорову, попередньо зважену, чашку. Після охолодження чашку з смолою зважують та розраховують вихід смоли на взятий фенол і формальдегід.

2. Визначення швидкості затвердження.

Затвердження новолачних смол проводять на металічній плиті, покладеній на електричну плитку і нагрітої до температури $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. $0,5\text{ г}$ подрібненої в порошок смоли попередньо змішують в ступці з уротропіном $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (15 % від маси смоли), а потім кладуть на плитку так, щоб площа стикання була не більше 1 см^2 . Як тільки порошок перенесений, його починають перемішувати скляною паличкою і засікають час за

секундоміром. За кінець затвердження приймаю той час, коли смола перестане тягнутися за паличкою і утворюється тверда кірка.

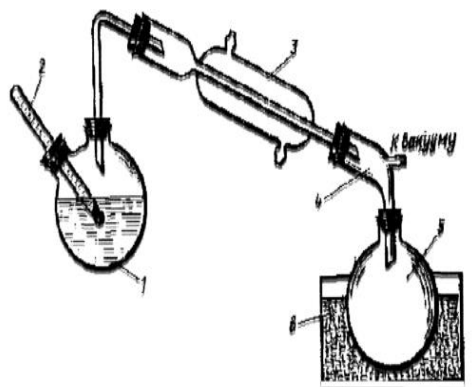


Рис. 2. Установка для сушки смоли:

- 1- колба,
- 2- холодильник,
- 3- алонж з відводом,
- 4- приймач,
- 5- колба,
- 6- баня з льодом

Результати роботи і розрахунків заносять у таблицю:

Маса реагентів		Маса смоли, г	Вихід	
Фенолу, г	Формальдегіду, мл		на фенол, %	На формальдегід, %

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чому формальдегід знайшов найбільше застосування для виробництва фенолоформальдегідних смол? Які ще альдегіди можна застосовувати?
2. В чому різниця між новолачними і резольними фенолоформальдегідними смолами?
3. Які каталізатори застосовуються для виробництва фенолоформальдегідних смол і коли?
4. В чому полягає процес поліконденсації органічних сполук?
5. Завдяки чому відбувається затвердіння фенолформальдегідної смоли?

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів (Під ред. І.Словінської — Варшава, Вид. Варшавської політехніки, 1999.
2. Тихвинская М.Ю., Вольшский В.Е. Практикум по химической технологии - М.: Просвещение, 1984.
3. Практикум по общей химической технологии (Под ред. И.П.Мухленова - М.: Высшая школа, 1973
4. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе - М.-Л.: Химия, 1966.

Дата

Підпис викладача

Лабораторна робота № 7

4 год.

ТЕМА: ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ РЕЧОВИН.

МЕТА: Отримати смолу із фталевого ангідриду та гліцерину і проаналізувати її.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

1. Опрацювання теоретичних питань:
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

1. скляний стакан (200-250 см³);
2. скляна паличка;
3. азбестова сітка;
4. термометр;
5. металічний лист;
6. пробірка з корком, в який вставлена скляна трубочка;
7. конічна колба (250 см³);
8. колба із зворотним холодильником;
9. водяна баня;
10. фталевий ангідрид;
11. гліцерин;
12. етиловий спирт;
13. бензол;
14. індикатор – розчин фенолфталеїну;
15. 0,1 н спиртовий розчин КОН;
16. суміш спирту і бензолу (1:1);
17. 0,2 н розчин HCl (50 см³).

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

До плівкоутворюючих відносяться речовини, які здатні при нанесенні їх на будь-яку поверхню висихати з утворенням твердої еластичної плівки. Вони використовуються для захисту металічних поверхонь від корозії, для фарбування різних предметів та споруд з наданням їм естетичного вигляду, для спеціального запобіжного фарбування підземних та підводних споруд, машин, кораблів, автотранспорту. Плівка повинна бути добре зв'язана з поверхнею матеріалу, володіти високою механічною міцністю, еластичністю, газо- і водонепроникністю, нерозчинністю і не плавкістю.

Утворення плівки із вихідного розчину – це процеси переходу лінійних молекул у трьохмірні (просторові) структури, які в більшості випадків проходять в присутності каталізаторів. Просторові полімери утворюються зв'язуванням (“зшиванням”) лінійних довгих ланцюгів, об'єднаних один з одним хімічними зв'язками у вигляді поперечних містків із атомів або груп атомів. В таких полімерах як правило містки коротші в багато раз від основних ланцюгів. Сполуки з трьохмірною структурою різко відрізняються за властивостями від лінійних і розгалужених полімерів, а за великої кількості містків є твердими, неплавкими і не розчинними в різних розчинниках, стійкими до зовнішнього впливу (температура, світло).

Вихідними матеріалами, які використовуються для отримання лакофарбових покриттів, як правило є високополімерні сполуки з відносно низьким ступенем полімеризації і порівняно невеликою молекулярною масою. Це обумовлено необхідністю отримання розчинів з невеликою в'язкістю. Необхідні механічні, антикорозійні та інші властивості утворюючих плівок досягаються в результаті подальшої полімеризації вихідних високомолекулярних сполук, що проходить безпосередньо на обробленій поверхні. Отже, отримання плівкоутворювача в результаті реакції полімеризації або поліконденсації в більшості випадків є рідко фазний гомогенний процес, що здійснюється в обігріваних реакторах змішування. Використання плівкоутворювачів являє собою складний багатофазний процес, в результаті якого рідка фаза плівкоутворювача перетворюється в гомогенну тверду фазу – при відсутності додаткових компонентів – або в тверду масу із декількох фаз, якщо до плівкоутворювача додати інші інгредієнти – фарби, наповнювачі, пластифікатори. Як плівкоутворювачі найчастіше використовують сполуки, які характеризуються високою полімеризаційною здатністю за звичайних умов. До таких речовин належать висихаючі масла, ефіри целюлози, синтетичні та натуральні каучуки, білки (клеї, желатин, казеїн), штучні та природні смоли, продукти переробки нафти, асфальти,

пеки, каучук. Одними з найпоширеніших плівкоутворюючих речовин є лаки, тобто розчини високомолекулярних сполук в тому чи іншому розчиннику (спирт, ацетон, бензол, ксилол, скіпідар, дихлоретан). Розчинник після нанесення плівки повинен легко і швидко випаровуватися. Залежно від природи плівкоутворювача, а також розчинника розрізняють смоляні або спиртові лаки, целюлозні та масляні. Плівкоутворюючі речовини використовують деколи в чистому вигляді, але частіше у вигляді фарб та емалей. Масляними фарбами називаються розтерті на оліфах суспензії різних мінеральних або органічних барвників (пігментів). Лаковими фарбами, або емалями, називаються пігменти, розтерті в лаках.

Придатність тих чи інших плівкоутворювачів для використання в різних умовах експлуатації виробів встановлюють на основі їх фізичних та хімічних властивостей. З фізичних властивостей найчастіше визначають колір, вологість, густина, в'язкість, розчинність, швидкість висихання, температура пом'якшення і коефіцієнт рефракції. Із хімічних властивостей найважливіше значення мають кислотне число, число омилення, ефірне число.

Гліфталеві та пентафталеві смоли отримують в результаті конденсації фталевої кислоти (або ангідриду) і багатоатомних спиртів: гліцерину, етиленгліколю та ін. Процес утворення смоли проходить через дві стадії:

- 1) утворення складних ефірів;
- 2) полімеризація і конденсація ефірів з утворенням високополімерних сполук (поліефірні смоли).

Реакції між фталевим ангідридом і гліцерином спочатку приводить до утворення кислих ефірів. Ці ефіри містять спиртові і кислотні групи, тому здатні до наступної реакції етерифікації з утворенням лінійних макромолекул (за температури не більше 180 °C)



При більш високій температурі уже на покритій лаком поверхні поліконденсація приводить до просторових структур.

ЗМІСТ РОБОТИ

Технологічний процес отримання гліфталевої смоли лінійної будови складається із сплавлення фталевого ангідриду з гліцерином за 110-130 °C, етерифікація до утворення моноефіру і поліконденсація за 150-160 °C. Стадія хімічних реакцій етерифікації і поліконденсації з утворенням лінійних полімерів відбувається в реакторі, що обігрівается, в розплаві реагентів, а потім в розплаві низькомолекулярних полімерних продуктів реакції. Цей гомогенний процес ускладнений гетерогенною стадією підведення реагентів – розчинення твердого фталевого ангідриду в гліцерині. Кінцева стадія – затвердіння отриманої смоли відбувається в приймачах. Реактор оснащений мішалкою та обігрівается високо киплячим органічним теплоносієм.

Лаки, отримані розчиненням гліфталевої смоли в органічному розчиннику після нанесення на металічну поверхню і термообробки утворюють тверді полімерні плівки просторової структури. Гліфталеві і пентафталеві смоли рідко використовують в чистому вигляді для отримання лаків, тому що вони погано розчиняються в розчинниках і дають крихкі та недостатньо стійкі до корозії плівки. Тому для покриттів використовують гліфталеві і пентафталеві смоли в різних композиціях, тобто модифіковані жирними кислотами рослинних масел, смоляними кислотами каніфолі. Такі покриття в результаті сумісної поліетерифікації і поліконденсації компонентів добре розчинні в органічних розчинниках, сумісні з пластифікаторами і маслами, дають порівняно міцну та еластичну плівку.

В скляний стакан ємністю 150-200 см³ поміщають 23 г гліцерину. Стакан ставлять на азбестову сітку, підвішують термометр так, щоб він був занурений в рідину, і нагрівають до 120-130 °C. Потім при безперервному перемішуванні (мішалкою або скляною паличкою вручну) завантажують в стакан протягом 20-30 хв. окремими порціями 55,5 г фталевого ангідриду. Після цього температуру піднімають до температури 150° C і ведуть процес при цій температурі. Поступово неоднорідна суміш перетворюється в однорідну масу. Через 1,5-

2 год. вся маса перетворюється у густий сироп, що твердне при охолодженні (при подальшому нагріванні протягом 1,5-2 год. ця маса перетворюється в тверду смолу). Процес припиняється в момент початку желатинізації.

Через кожні 30 хв. з реакційної маси відбирають пробу для визначення кислотного числа. Кінець процесу визначають за твердінням смоли в холодному стані. Для цього через 1-1,5 год. від початку досліду кожні 10 хв. відбирають із суміші скляною паличкою краплю смоли і переносять її на холодну поверхню. Якщо проба смоли швидко твердне при охолодженні, утворюючи гладку намистину, відбір проб припиняють і нагрівання ведуть ще 30 хв. Після чого смолу в гарячому стані виливають на металічну поверхню. Отриману після охолодження тверду склоподібну смолу, розчинну в різних розчинниках, аналізують на кислотне число, гідроксильне число і температуру пом'якшення.

Основну масу смоли збирають, зважують і розчиняють в спирто-бензольній суміші для отримання лаку. Розчинення проводять в колбі, оснащій зворотним холодильником, при незначному нагріванні на водяній бані протягом 1 год. Для отримання лаку беруть 30 г смоли і 70 г спирто-бензольної суміші (50 г спирту і 20 г бензолу). Потім визначають час висихання приготовленого лаку.

1 Визначення кислотного числа

Кислотним числом називається кількість мг КОН, яка необхідна для нейтралізації жирних або смоляних кислот, що містяться в 1 г масла чи смоли. Вільні жирні кислоти в смолах появляються в результаті розкладу гліцерину під впливом різних факторів. Присутність вільних жирних кислот обумовлює зниження здатності плівкоутворюючих речовин до висихання. Кислотне число коливається в широкому діапазоні (від 2-3 до 170-190). Для визначення кислотного числа беруть дві паралельні наважки досліджуваної речовини (1,5-2 г). Наважки переносять у конічні колби ємністю 250 см³, куди приливають по 25 см³ спирту і бензолу. Вміст колб добре перемішують до повного розчинення, після чого додають кілька крапель фенолфталеїну і титрують проби 0,1 н спиртовим розчином КОН до рожевого забарвлення. Одночасно проводять холостий дослід. Результати аналізу розраховують за формулою

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

де А-кислотне число, V₁- кількість розчину КОН, витрачений на титрування смоли, см³; V₂- кількість розчину КОН, витрачений на титрування в холостому досліді, см³; Т- титр спиртового розчину КОН; g – наважка смоли, г.

2. Визначення вмісту гідроксильних груп.

Визначення вмісту гідроксильних груп ґрунтується на кількісній естерифікації гідроксильних груп фенолів і спиртів оцтовим ангідритом в присутності піридину. Оцтову кислоту, що при цьому виділяється, відтитровують розчином NaOH в присутності фенолфталеїну. Для визначення в конічну колбу з притертим корком вносять 0,2-0,4 г смоли і 5 см³ суміші, що складається із 3 мас. ч. оцтового ангідриду і 22 мас. ч. піридину. Колбу, закриту корком, нагрівають 30 хв. на водяній бані. При охолодженні в колбу доливають 1 см³ дистильованої води так, щоб вона тонкою плівкою стікала по стінках колби. Потім утворену оцтову кислоту відтитровують 0,5 н розчином NaOH в присутності фенолфталеїну. Паралельно проводять холостий дослід з такою ж кількістю ацетилюючої суміші. Вміст гідроксильних груп у смолі визначають за формулою:

$$B = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}$$

де В - гідроксильне число, V₁- кількість розчину NaOH, витрачений на титрування контрольної проби, см³; V₂- кількість розчину NaOH, витрачений на титрування в досліджуваному розчині, см³; g – наважка смоли, г.

3. Визначення числа омилення

Числом омилення називається кількість мг NaOH, яка нейтралізує всі кислоти, що містяться в 1 г смоли у вільному і зв'язаному вигляді. Для визначення числа омилення наважку 1,5-2 г смоли переносять в конічну колбу (250 см³) і розчиняють в 100-150 см³ суміші рівних об'ємів спирту і бензолу. Спирто-бензольну суміш попередньо нейтралізують. Після розчинення смоли в колбу вливають 25 см³ 0,2 н спиртового розчину KOH, суміш кип'ятять в колбі із зворотним холодильником на водяній бані протягом 30 хв. Після охолодження титрують 0,2 н розчином HCl в присутності фенолфталеїну до обезбарвлення. Число омилення смоли визначають за формулою:

$$B = \frac{(25 - V) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

де V – кількість 0,2 н HCl, витрачена на титрування, см³; T- титр лугу; g- наважка смоли, г.

4. Визначення швидкості висихання лаків

Для визначення швидкості висихання лаку використовують як основу (підкладку) скляну пластинку розміром 90х120 мм і 2-3 мм товщини. Пластинка попередньо добре миється і висушується. На пластинку наливають піпеткою деяку кількість лаку (1-3 см³ або 10-40 крапель) і коливаючи пластинкою, розподіляють його тонким рівномірним шаром по всій поверхні. Потім пластинку встановлюють під кутом 45° для стікання надлишку лаку. Після цього ставлять її в горизонтальному положенні, так щоб на неї не потрапляв порошок і прямі сонячні промені. Другий зразок готують аналогічно і ставлять для висихання у сушильну шафу при підвищеній температурі. Засікають час нанесення шару лаку і час висихання плівки. Повним висихання плівки вважається тоді, коли при натисканні пальцем поверхні не залишається відбитку.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

5. Що таке плівкрутворюючі речовини?
6. В чому суть утворення плівки із вихідного розчину?
7. Які каталізатори застосовуються для виробництва фенолоформальдегідних смол і коли?
8. Що таке кислотне число?
5. Що таке число омилення?

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів (Під ред. І.Словінської — Варшава, Вид. Варшавської політехніки, 1999.
4. Тихвинская М.Ю., Вольшский В.Е. Практикум по химической технологии - М.: Просвещение, 1984.
5. Практикум по общей химической технологии (Под ред. И.П.Мухленова - М.: Высшая школа, 1973
4. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе - М.-Л.: Химия, 1966.

Дата

Підпис викладача

Лабораторна робота № 8

2 год.

ТЕМА: ОДЕРЖАННЯ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ.

МЕТА: отримати карбамідоформальдегідні олігомери різними способами.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ:

1. Опрацювання теоретичних питань;
2. Перевірка домашнього завдання.
3. Виконання лабораторного експерименту.
4. Обговорення результатів експерименту.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

- 1) карбамід;
- 2) розчин формальдегіду ($\omega(\text{НСНО})=35\text{-}40\%$);
- 3) уротропін;
- 4) розчин амоніаку ($\omega(\text{NH}_4\text{ОН})=25\%$);
- 5) щавлева кислота;
- 6) розчин фуксину (барвник);
- 7) індикаторний папір;
- 8) сухий спирт, сірники;
- 9) пробірки; пробіркотримачі;
- 10) фарфорові чашки; шпателі;
- 11) водяна лазня;
- 12) електроплитка
- 13) технічні ваги
- 14) пластикові форми.

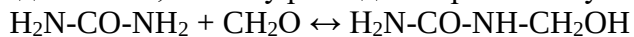
ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Карбамідоформальдегідні олігомери (смоли) – продукти конденсації карбаміду (сечовини) NH_2CONH_2 з формальдегідом CH_2O . Взаємодія формальдегіду з карбамідом протікає в декілька стадій, напрям яких і властивості отриманого високомолекулярного продукту залежать від співвідношення вихідних мономерів, температури, значення рН, тривалості конденсації. В залежності від умов проведення реакції поліконденсації можуть бути отримані водорозчинні індивідуальні речовини, розчинні олігомерні продукти і аморфні нерозчинні полімери.

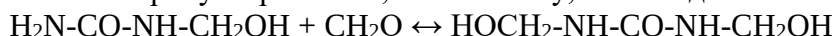
Першою стадією реакції поліконденсації є приєднання формальдегіду до амідної групи карбаміду з утворенням метилольних похідних. Карбамід має чотири реакційноздатні атоми водню, і теоретично може приєднати чотири молекули CH_2O , утворюючи від моно- до тетраметилолкарбаміду. Ці реакції у водному розчині зворотні і протікають до встановлення рівноваги. Кількість триметилолкарбаміду і тетраметилолкарбаміду незначна навіть при великому надлишку формальдегіду. Зменшення частки формальдегіда погіршує клеючі властивості КФС, а збільшення його частки призводить до збільшення токсичності за рахунок зростання кількості вільного формальдегіду в смолі. Тому в промисловості при синтезі КФС оптимальним вважається мольної співвідношення карбаміда з формальдегідом в межах 1:1,3 - 1:1,8. У зв'язку з цим практичне значення мають реакції утворення моно-і диметилолкарбаміду.

Істотний вплив на процес синтезу надає кислотність або лужність конденсаційного розчину, що виражається концентрацією водневих іонів. При поліконденсації в кислому середовищі (рН 1-4) утворені метилольні похідні карбаміду – метилолкарбаміди – швидко відщеплюють воду і утворюють нестійкі метиленкарбаміди – неплавкі і нерозчинні полімери нерегулярної будови, які майже не мають практичного застосування.

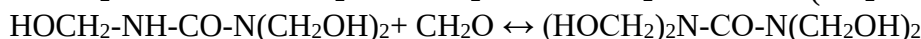
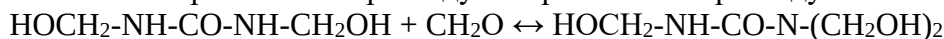
У сильнолужному середовищі (рН 11-13) з карбаміду і формальдегіду, незалежно від їх співвідношення, навіть у розведених розчинах утворюється монометилолкарбамід:



У нейтральному і слаболужному середовищі в залежності від співвідношення вихідних мономерів утворюються, в основному, моно- і диметилолкарбаміди:



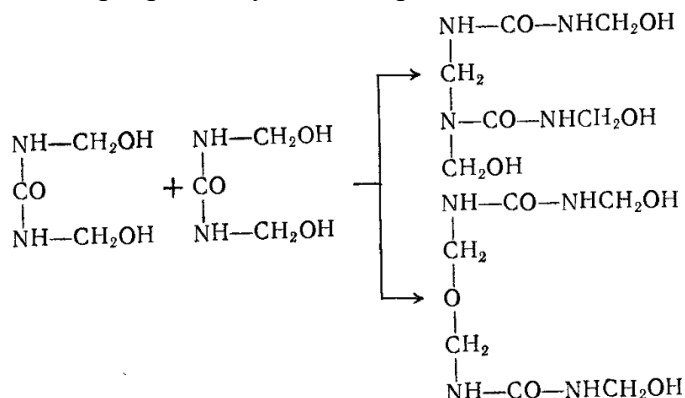
При мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду більше 2:1 утворюється невелика кількість триметилкарбаміду і тетраметилкарбаміду:



Надалі молекули метилкарбамідів вступають у взаємодію між собою з утворенням розчинного низькомолекулярного полімеру (олігомеру) лінійної будови з метиленовими зв'язками ($-\text{CH}_2-$).

Моно- і диметилкарбаміди – білі кристалічні продукти, розчинні у воді та метанолі. При $\text{pH} \geq 7$ і при кімнатній температурі моно- і диметилкарбамід можна виділити у вигляді чистих кристалічних сполук.

В умовах виробництва смол метилкарбаміди з розчинів не вилучають і олігомеризують при підвищеній температурі і $\text{pH} = 5,5-6,2$ з виділенням води та утворенням суміші олігомерів різної будови, наприклад:

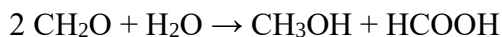


При підвищенні температури або зміні pH , або одночасній зміні цих факторів, може відбуватися подальша поліконденсація, що призводить до виникнення просторових структур, тобто до зшивання, желатинізації та затверднення.

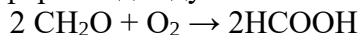
ЗМІСТ РОБОТИ

1. Одержання карбамідоформальдегідної смоли у кислому середовищі

Процес розчинення карбаміду – ендотермічний, і він супроводжується незначним підвищенням pH (карбамід здатний утворювати з мурашиною кислотою, яка завжди міститься формаліні, нестійкі солі). Однак в міру використання карбаміду кислота вивільняється і pH знижується. При температурі кипіння pH лужного розчину карбаміду в формаліні знижується дуже швидко до 6. Це викликано головним чином протіканням реакції Канніццаро:



а також частково окисненням формальдегіду киснем повітря:



Коли починається кипіння, проходить швидке зв'язування формальдегіду карбамідом, причому утворюються головним чином метилкарбаміди.

При швидкій витраті метилольних груп в результаті реакції конденсації, яка перевищує швидкість їх виникнення в результаті реакції приєднання (зокрема, при занадто низькому pH), відбудеться *осадження* гідрофобного полімера – метилкарбаміду, повністю або частково вільного від гідрофільних груп. Осадженню сприяє також наявність в розчині непрореагованого карбаміду, аміногрупи якого в реакції конденсації найбільш реакційноздатні.

Виконання дослідів.

В пробірку помістити 2 г карбаміду і додати 3 см³ розчину формаліну, суміш нагрівати в полум'ї впродовж 1-2 хв. Вийняти пробірку з полум'я і спостерігати поступове помутніння розчину і утворення порошку білого кольору.

2. Одержання карбамідоформальдегідної смоли у присутності амоніаку

Перша стадія конденсації карбаміду з формальдегідом проводиться в нейтральному або близькому до нейтрального середовищі. В процесі реакції число метилольних груп швидко зростає, одночасно збільшується число міжмолекулярних зв'язків і повільно росте в'язкість смоли. Коли утворюється необхідна кількість метилольних груп, конденсацію потрібно прискорити, що досягається зниженням рН (підкисленням) реакційної суміші.

Зниження рН смоли підкисленням на *другій стадії* реакції значно збільшує швидкість конденсації (приблизно 50–100 % на кожні 0,1 рН). В кислому середовищі реакція може протікати до бажаного ступеня поліконденсації. Реакцію отримання смоли можна затримати на потрібному етапі шляхом охолодження реакційної суміші і доведення її рН до такого значення (звичайно ≈ 7), при якому реакція протікає значно повільніше.

Виконання дослідів.

В фарфорову чашку помістити 2 г карбаміду, додати 10–12 см³ розчину формаліну і 1 см³ розчину амоніаку. Після розмішування суміш нагрівати 10–15 хв (слідкуючи, щоб було лужне середовище). До в'язкої рідини додати барвник. Барвник можна додати до суміші перед її нагріванням або під час нагрівання.

Для створення слабокислого середовища додати 20–25 мг щавлевої кислоти (кислота – каталізатор). Після розмішування суміші нагрівання припинити. Розчин поступово стає в'язким. Одержану липку масу вилити в певні форми. Твердіння протікає повільно. Для прискорення цього процесу необхідна температура 50–70°C. Одержується склоподібна маса різної форми та відтінків в залежності від барвника, який використовується.

3. Одержання карбамідоформальдегідної смоли у присутності уротропіну

Якщо частину формаліну замінити уротропіном, то виникають усі необхідні умови для більш швидкого протікання реакції. В даному випадку немає необхідності слідкувати в процесі одержання смоли за лужним або кислим характером реакції.

При нагріванні карбаміду і формальдегіду в присутності уротропіну розчин з часом набуває тої кислотності, яку він мав до додавання уротропіну.

Уротропін є нейтралізуючим агентом для мурашиної кислоти, що міститься у формаліні. При взаємодії уротропіну і мурашиної кислоти утворюється нестійка сіль, яка при нагріванні розкладається з виділенням мурашиної кислоти. Таким чином, уротропін є регулятором кислотності, причому звільнення мурашиної кислоти каталізатором конденсації метилолкарбамідів відбувається поступово з підвищенням температури.

Виконання дослідів.

Змішати 2 г карбаміду та 1 г уротропіну в фарфоровій чашці. До суміші додати 2 см³ розчину формаліну і нагрівати її 1,5–2 хв. Періодично брати пробу скляною паличкою. Коли на паличці залишиться густа, липуча маса, зупинити нагрівання. Рідку смолу вилити на скло або у форму. Якщо при синтезі смоли (на початку або у процесі) додати барвник, то одержується смола відповідного кольору. В результаті реакції утворюється крихка склоподібна смола, яка дуже легко перетворюється в порошок при її розтиранні.

4. Одержання карбамідоформальдегідної смоли з карбаміду та уротропіну

У водному підкисленому розчині уротропін нестійкий і гідролізує з утворенням формальдегіду і амоніаку:



Виконання дослідів.

Змішати 2,0–2,5 г карбаміду та 1 г уротропіну і помістити у пробірку. Додати 1 см³ води. Суміш підкислити додаванням щавлевої кислоти і не сильно нагрівати. Через 6–8 хв одержується прозора в'язка рідина, яка при подальшому нагріванні перетворюється в тверду, жовту, крихку смолу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Властивості і застосування карбаміду і формальдегіду.

2. Властивості і застосування уротропіну.
3. Умови одержання метилольних похідних карбаміду різного ступеня заміщення та метиленкарбамідів.
4. Умови олігомеризації метилолкарбамідів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо- і мелаїноформальдегідні олігомери. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ Прикарпатського університету імені В. Стефаника, 2011. – 156 с.
2. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів /Братичак М., Бжозовський З., Буковський А. і ін. / Під ред. І Словіковської. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
3. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласти.- М.: Химия, 1973.- 342 с.
4. Технология пластических масс /Коршак В.В., Кутепов Д.Ф., Цейтлинг Г.М. / Под ред. В.В.Коршака. – М.: Химия, 1985. – 560 с. 6

Рекомендована література

Основна:

1. Хімія полімерів : навч. посіб. / М. І. Захарченко, В. В. Середенко, І. М. Тараненко ; М-во освіти і науки України, Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського "Харків. авіац. ін-т". - Харків. - Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського "Харк. авіац. ін-т", 2008. - 47 с.
2. Масленнікова Л.Д. та ін. Фізико-хімія полімерів. Київ, 2009.
3. Мельник, Л. І. Хімія і фізика полімерів: навчальний посібник / Мельник Л. І. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 162 с.
4. Скляр А.М. Вступ до хімії полімерів. Суми, 2010.
5. Хорошилова Т.І. та ін. Високомолекулярні сполуки. Мелітополь, 2013.

Додаткова:

6. 1. Askeland Donald R. The science and engineering of materials // Donald R Askeland, Wendelin J. Wright. Boston: Cengage Learning, Inc., Seventh Edition. 2015. 875 p.
7. 2. Shishonok. M. Computer literacy of students and teachers in natural science education process / M. Shishonok, V. Vasilevizki, K. Petrashkc // Information & communication technology in natural science education — 2008. Proceedings of International Scientific Practical Conference. - Siauliai, Lithuania. 2008. - P. 96 - 102.
8. 3. Stuart B. Polimer analysis. Chichester, 2003.
9. 4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук.: Навч. посібник — Івано - Франківськ: Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національнi університету імені Василя Стефаника, 2010. - 291 с.
10. 5. Тхір І.Г., Гуменецький Т.В. Фізико-хімія полімерів: Навч. посібник – Львів, Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. - 240 с.
11. 6. Фізико-хімія полімерів: підруч. / Л. Д. Масленнікова, С. В, Іванов, Ф. Г. Фабупяк. В. Грушак. - К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. - 312 с.

Інтернет ресурси:

1. Бібліотека Житомирського державного університету імені Івана Франка[Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://irbis.zu.edu.ua/cgi-bin/irbis64r_11/cgiirbis_64.exe
2. Бібліотека українських підручників [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://pidruchniki.ws/>.
3. Державна науково-педагогічна бібліотека України ім. В. О. Сухомлинського. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: 6. www.dnpu.gov.ua.
4. Національна бібліотека України імені В.І.Вернадського: режим доступу: <http://nbuv.gov.ua>