

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

З КУРСУ

**"ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ
У ВИРОБНИЦТВІ ДЕРЕВНИХ ПЛИТ ТА ПЛАСТИКІВ"
ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІІІ-ІV КУРСІВ З НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ
051301 "ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ"
СПЕЦІАЛЬНОСТІ "ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ДЕРЕВИНИ
ТА РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ"**

Затверджено на засіданні
кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук.
Протокол №1 від 02.09.2010.

Дніпропетровськ ДВНЗ УДХТУ 2011

Лабораторний практикум з курсу "Технологія та застосування полімерів у виробництві деревних плит та пластиків" для студентів III-IV курсів з напрямку підготовки 051301 "Хімічна технологія" спеціальності "Технологія переробки деревини та рослинної сировини" / Укл.: М.Я. Кузьменко, І.В. Суха, К.О. Герасименко, С.М. Кузьменко. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2011. – 35 с.

Укладачі: М.Я. Кузьменко, д-р хім. наук
І. В. Суха, канд. техн. наук
К.О. Герасименко
С.М. Кузьменко, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск: О.В. Черваков, канд. хім. наук

Навчальне видання

Лабораторний практикум з курсу "Технологія та застосування полімерів у виробництві деревних плит та пластиків" для студентів III-IV курсів з напрямку підготовки 051301 "Хімічна технологія" спеціальності "Технологія переробки деревини та рослинної сировини"

Укладачі: КУЗЬМЕНКО Микола Якович
СУХА Ірина Валеріївна
ГЕРАСИМЕНКО Костянтин Олегович
КУЗЬМЕНКО Світлана Миколаївна

Редактор Л. М. Тонкошкур
Коректор Л. Я. Гоцуцова

Підписано до друку 18.04.11. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов.-друк. арк. 1,64. Облік.-вид. арк. 1,7. Тираж 50 прим. Замовлення № 159. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

1 Загальна частина.....	5
2 Синтез олігомерних смол реакцією поліконденсації.....	6
2.1 Синтез аміноальдегідних смол.....	8
2.1.1 Лабораторна робота 1 Синтез карбамідоформальдегідної смоли холодним способом.....	8
2.1.2 Лабораторна робота 2 Синтез карбамідоформальдегідної смоли гарячим способом.....	9
2.2 Синтез фенолоформальдегідних смол.....	11
2.2.1 Лабораторна робота 3 Синтез новолачної фенолоформальдегідної смоли.....	11
2.2.2 Лабораторна робота 4 Синтез резольної фенолоформальдегідної смоли.....	12
2.3 Синтез складних поліефірів.....	13
2.3.1 Визначення кислотного числа.....	13
2.3.2 Визначення ефірного числа.....	14
2.3.3 Лабораторна робота 5. Синтез складних насичених поліефірів.....	15
2.3.4 Лабораторна робота 6. Синтез складних ненасичених поліефірів.....	16
2.4 Синтез епоксидних смол.....	18
2.4.1 Загальні відомості.....	18
2.4.2 Лабораторна робота 7. Синтез епоксидної смоли марки "ЕД-20".....	19
2.4.3 Лабораторна робота 8. Синтез епоксидної смоли марки "Л".....	19
2.5 Синтез поліамідів.....	20
2.5.1 Загальні відомості.....	20
2.5.2 Лабораторна робота 9. Синтез поліаміду 66 із солі "АГ".....	21
2.5.3 Лабораторна робота 10. Синтез поліаміду 610 із солі "СГ".....	21
3 Синтез олігомерних смол, одержаних за реакцією поліприєднання.....	22
3.1 Загальні відомості.....	22
3.1.1 Лабораторна робота 11. Синтез олігодіуретандіізоціанатів.....	23
3.1.2 Лабораторна робота 12. Синтез поліуретану на основі бутиленгліколю та суміші ізомерів толуїлендіізоціанатів.....	24
4 Полімери, що отримують за реакцією полімеризації і співполімеризації.....	25
4.1 Радикальна полімеризація.....	25
4.2 Іонна полімеризація.....	29

4.2.1. Лабораторна робота 13.	
Полімеризація метилметакрилату в масі.....	30
4.2.2. Лабораторна робота 14.	
Полімеризація стиролу в суспензії.....	30
4.3 Хімічні перетворення полімерів	31
4.3.1. Лабораторна робота 15.	
Отримання полівінілового спирту.....	32
4.3.2. Лабораторна робота 16.	
Отримання полівінілбутиралу.....	33
Список літератури.....	35

1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

Дисципліна "Технологія та застосування полімерів у виробництві деревних плит та пластиків" викладається студентам спеціальності "Хімічна технологія переробки деревини та рослинної сировини" на 3-му та 4-му році навчання після вивчення таких дисциплін як: органічна, аналітична, фізична хімія, хімія і фізика полімерів та хімія деревини, які є базовими для цієї дисципліни.

Для успішного вивчення курсу та вміння застосовувати отримані знання на практиці, зокрема при роботі у цехах з виробництва смол, для проведення науково-дослідних дипломних робіт і в практичній діяльності на виробництві і передбачений наступний лабораторний практикум.

Основною метою практикуму є формування у майбутнього спеціаліста поняття про специфіку методів синтезу і дослідження конкретних олігомерних смол, які можуть бути використані у деревопереробці, про реалізацію в умовах експериментального відтворення технологічного процесу теоретичних закономірностей і законів, сприяння засвоєнню методів контролю процесів на проміжних стадіях виробництва, якості та властивостей отриманих олігомерних смол.

Перш ніж приступити до виконання експерименту, студент повинен добре засвоїти теоретичний матеріал з даної теми, методику виконання конкретної лабораторної роботи та техніку безпеки її виконання.

Після закінчення лабораторної роботи студент повинен показати викладачеві свої результати, оформлені у лабораторному журналі. Записи повинні бути зроблені охайно і мати такі розділи:

- назва роботи;
- мета роботи;
- хід виконання роботи з таблицею реагентів і методикою проведення експерименту:
- результати експерименту з таблицею властивостей і виходу цільового продукту);
- висновки.

Після оформлення роботи проводиться співбесіда викладача з студентом, у результаті якої оцінюються теоретичні знання студента і техніка виконання роботи.

Зразок оформлення роботи:

Лабораторна робота №2

Синтез карбамідоформальдегідної смоли гарячим способом

Мета роботи: освоїти методику синтезу карбамідоформальдегідної смоли гарячим способом; вивчити закономірності реакції, властивості отриманої смоли.

Хід виконання роботи: (див. опис до роботи №2).

Випишується порядок виконання роботи, наводиться рівняння реакції, таблиця завантаження вихідних реагентів (таблиця 1.1) як у вигляді 100% продуктів, так і у вигляді товарних – відповідної концентрації у розчинниках, а також вихід цільового продукту та деякі його характеристики.

Таблиця 1.1 – Дані про завантаження вихідних речовин та отриманого цільового продукту

№ п/п	Вихідна сполука	М.М	Кількість у молях	Завантаження, г		Густина, г/см ³	T _{кип} °C	T _{пл} °C	С.З., % мас.	n _D ²⁰	Вихід, % мас.
1	Карбамід	60	1	60	60		133				
2	Формалін: 100% 42% водний розчин	30	1,3	39	93						
3											
4											
5	Карбамідо-формальдегідна смола		1	153					62,5		

Результати експерименту

У цьому розділі вказується, що у процесі синтезу карбамідоформальдегідної смоли отриманий водорозчинний рідкий прозорий смолоподібний продукт з сухим залишком.....% мас, n_D²⁰ =....., виходом% мас. від теоретичного. Властивості отриманого олігомерного продукту наведені у таблиці 1.1.

Висновки:

В процесі виконання лабораторної роботи освоєна методика синтезу карбамідоформальдегідної смоли гарячим способом; вивчені особливості реакції, а також властивості цільового продукту, такі як: показник рефракції, сухий залишок, вихід від теоретичного (% мас).

2 СИНТЕЗ ОЛІГОМЕРНИХ СМОЛ РЕАКЦІЄЮ ПОЛІКОНДЕНСАЦІ

Олігомери, які одержують реакцією поліконденсації, практично повністю домінують у деревопереробці при отриманні ДСтП, ДВП, фанери та інших плитних матеріалів. Це обумовлено їх невеликою вартістю, доступністю та

високим комплексом фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів. Вони широко використовуються у вигляді зв'язуючих, компонентів клейових сумішей, захисних лакових та лакофарбових покриттів, а також як просочувальні агенти при виготовленні штучного шпону, ламінату та ін. Тому, у цьому лабораторному практикуму основною метою є навчити майбутнього спеціаліста загальним прийомам синтезу олігомерних смол, дати можливість освоїти методики синтезу деяких із них; ознайомити з методиками визначення деяких характеристик властивостей таких олігомерів.

Поліконденсаційні олігомери та полімери одержують поліконденсацією мономерів, які містять функціональні групи або активні атоми (наприклад, у фенолах), що здатні до взаємодії з утворенням високомолекулярних речовин і що супроводжуються обов'язковим виділенням низькомолекулярного побічного продукту (вода, спирт, аміак тощо). При наявності у молекулі мономеру двох функціональних груп, які здатні реагувати між собою, утворюються гомополімери лінійної будови, а реакція називається "реакцією гомополіконденсації". Збільшення числа функціональних груп до трьох веде до утворення полімеру просторової будови. Спільна конденсація суміші різних мономерів називається "співполіконденсацією", а одержані полімери-співполіконденсати відрізняються вже комплексом нових властивостей.

Поліконденсація буває:

- рівноважною (одержання поліамідів, поліефірів тощо). В цьому випадку винятково велике значення має своєчасне відведення із зони реакції низькомолекулярного побічного продукту, який виділяється;

- нерівноважною (коли низькомолекулярний продукт реакції, що утворюється, не може визвати зворотного ходу реакції. Наприклад, при синтезі карбамідоформальдегідних, фенолоформальдегідних смол, при одержанні поліамідів або поліефірів із хлорангідридів дикарбонових кислот і діамінів або діолів відповідно.

У залежності від хімізму реакції, природи вихідних речовин та способу переробки полімеру існують декілька загальних способів синтезу високомолекулярних сполук методом поліконденсації: у розплаві, у розчині, в емульсії, на межі розділу фаз.

Приступаючи до лабораторного практикуму, студентам необхідно знати, розуміти та використовувати загальні закономірності, які характерні для реакції поліконденсації:

- а) реакція носить зворотний характер;
- б) реакція протікає ступінчасто, через стадію утворення димерів, тримерів, тощо;
- в) реакції поліконденсації завжди супроводжуються виділенням низькомолекулярного побічного продукту;
- г) реакція продовжується до досягнення динамічної рівноваги, при якій зовнішньо вона, як би припиняється. Проте в цьому випадку кількість великих молекул, що заново утворилися, дорівнює кількості, тих що деструктували на вихідні або менші;
- д) найбільшу молекулярну масу цільового продукту можна одержати

тільки при еквімолекулярному співвідношенні вихідних дифункціональних мономерів;

є) зі збільшенням молекулярної маси продуктів поліконденсації, одержують, реакційна здатність функціональних груп падає.

2.1 Синтез аміноальдегідних смол

2.1.1 Лабораторна робота № 1

Синтез карбамідоформальдегідної смоли холодним способом

Мета роботи: засвоїти методику синтезу карбамідоформальдегідної смоли холодним методом та вивчити деякі її властивості.

Вихідні речовини: карбамід (сечовина), формальдегід, уротропін 3-4 г, щавлева кислота 0,3 г.

Устаткування: тригорла колба з зворотним холодильником, мішалкою, термометром, рН-метр або індикаторний папір, плоскодонна колба на 100 мл, склянка місткістю 100 мл, водяна баня.

Варіанти виконання даної роботи наведені нижче в таблиці 2.1. Відповідно до варіанта написати рівняння реакції.

Методика синтезу: у тригорлу колбу, обладнану мішалкою, термометром, зворотним холодильником завантажують розраховану кількість формаліну, нагрівають на водяній бані до 30–35°C при безперервному перемішуванні і додають уротропін (у вигляді 20–30% за масою водного розчину). Після п'ятихвилинного перемішування визначають рН розчину. При досягненні рН=7,4–8,2 у розчин порціями поступово вводять карбамід, підтримуючи температуру реакційної суміші на рівні 30–35°C. Після введення всієї розрахованої кількості карбаміду та його повного розчинення у реактор додають щавлеву кислоту у вигляді 20% по масі водного розчину і продовжують реакцію до досягнення рН середовища на рівні 5,5–6 (при цьому вміст вільного формальдегіду у розчині повинен бути на рівні 10–12% мас).

Підвищення температури під час конденсації вище 35°C може спровокувати екзотермічну реакцію та утворення вже не смоли, а зшитих (гелеподібних) продуктів, які не здатні до подальшого твердіння у складі деревно-клейових або інших композицій.

Зшиті продукти можуть утворюватися і при тривалому зберіганні одержаного конденсаційного розчину при кімнатній температурі за рахунок зниження рН до 5,2–5,5 і вмісту вільного формальдегіду у суміші (який виступає як стабілізатор зберігання продукту).

Таблиця 2.1 – Варіанти виконання роботи

№ п/п	Вихідні компоненти	Номер варіанту				
		1	2	3	4	5
1	Карбамід (сечовина) на 100% речовину, моль	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2	Формальдегід на 100% речовину, моль	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0
3	Уротропін на 100% речовину, г (до досягнення потрібного рН)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
4	Щавлева кислота на 100% речовину, г (до досягнення потрібного рН)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Для готової смоли визначаємо рН, n_D^{20} , d_4^{20} , зовнішній вигляд, консистенцію, вихід в % мас.

2.1.2 Лабораторна робота № 2

Синтез карбамідоформальдегідної смоли гарячим способом

Мета роботи: засвоїти методику синтезу карбамідоформальдегідної смоли гарячим способом та вивчити деякі її властивості.

Вихідні реактиви: карбамід (сечовина), формалін, аміак – 25% розчин – 5,4 г, метиловий або етиловий спирт – 30 мл.

Устаткування: тригорла колба, мішалка, зворотний холодильник, водяна баня, лійка для фільтрування, плоскодонна колба на 250 мл, рН-метр або індикаторний папір.

Варіанти виконання даної роботи наведені нижче у таблиці 2.2. Відповідно до варіанта написати рівняння реакції.

Методика синтезу: у тригорлу колбу місткістю 500 мл, обладнану мішалкою та зворотним холодильником, заливають розраховану кількість формаліну та аміачної води. Перевіряють рН, яке повинне бути у межах 7,6–7,8. Якщо рН нижче вказаної межі, додають ще декілька крапель аміачної води і доводять рН до потрібної межі. Потім вміст колби нагрівають на киплячій водяній бані протягом 30 хвилин. Якщо при цьому випадають пластівці гідроокису заліза (таке явище спостерігається, якщо вихідний формалін був недостатньо чистим та містив залізо), то розчин у гарячому стані фільтрують через складчатий фільтр.

До фільтрату додають спочатку близько половини розрахованої кількості карбаміду і нагрівають суміш протягом 30 хв при температурі не більше 60°C. Потім у колбу приливають 30 мл спирту та вносять другу частину карбаміду; суміш знову нагрівають при температурі не більше 60°C протягом 30 хв., а потім температуру водяної бані піднімають до кипіння та нагрівають до тих пір,

поки рН суміші не досягне рівня 5,0–4,6. Звичайно це досягається за 3–4 год. після введення карбаміду та початку нагріву.

Одержаний цільовий продукт конденсації повинен мати вигляд прозорої сиропоподібної рідини. Інколи він одержується мутним від вмісту більш або менш значної кількості нерозчинного у воді метиленкарбаміду, який може утворюватися у процесі реакції, якщо середовище спочатку буде сильноокислим. Звільнитися від його наявності можна фільтрацією.

У випадку необхідності одержання більш висококонцентрованих розчинів смоли, одержаний продукт упарюють під вакуумом.

Таблиця 2.2 – Варіанти виконання роботи

№ п/п	Вихідні компоненти	Номер варіанта				
		1	2	3	4	5
1	Карбамід (сечовина) на 100% продукт, молі	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2	Формальдегід на 100% речовину, молі	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
3	Аміак водний (25% за масою розчин), г (до досягнення потрібного рН)	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
4	Метиловий або етиловий спирт, мл	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0

Для готової смоли визначають: вихід % мас, рН розчину, n_D^{20} , d_4^{20} , зовнішній вигляд та консистенцію.

Завдання на самостійну проробку за розділом "Аміноальдегідні смоли":

1. Сировина, яка використовується у синтезі.
2. Фактори, які впливають на напрямок реакції синтезу смол (рН, $T^\circ C$, співвідношення компонентів).
3. Написати рівняння одержання аміноальдегідної смоли та її формулу.
4. З якою метою перед реакцією синтезу нейтралізують формалін?
5. Чому перший етап реакції рекомендують проводити при температурі не вище 50–55°C?
6. Що являють собою конденсаційні розчини та де їх використовують?
7. Реакції твердіння аміноальдегідних смол:
 - а) під впливом температури;
 - б) під впливом каталізатора.
8. З якою метою на стадії конденсації у реакційну суміш вводять спеціальні речовини? Які? Як звільняються від них?
9. З якою метою вакуумують готову аміноальдегідну смолу?
10. Призначення та способи модифікації аміноальдегідних смол.

2.2 Синтез фенолоформальдегідних смол

2 2.1 Лабораторна робота №3

Синтез новолачної фенолоформальдегідної смоли

Мета роботи: засвоїти методику синтезу новолачної фенолоформальдегідної смоли та вивчити деякі її властивості.

Вихідні реактиви: фенол кристалічний, формалін, соляна кислота густиною $1,19 \text{ г/см}^3$ – 1% мас. від маси фенолу.

Устаткування: тригорла колба місткістю 300 мл, термометр, зворотний холодильник, мішалка, водяна баня, фарфорова чашка, термометр на 250°C , лист жерсті розміром $100 \times 100 \text{ мм}$, прилад Уббелоді з термометром до 150°C .

Варіанти виконання даної роботи наведені у таблиці 2.3. Відповідно до варіанта написати рівняння реакції.

Методика синтезу: у тригорлу колбу місткістю 300 мл, обладнану зворотним холодильником, термометром та мішалкою, завантажують фенол, формалін та соляну кислоту. Колбу розташовують на водяній бані у витяжній шафі та повільно нагрівають суміш до кипіння ($80\text{--}95^\circ\text{C}$). З моменту початку кипіння нагрівання припиняють, баню видаляють та продовжують реакцію без подальшого нагрівання. Як тільки екзотермічна реакція припиняється, колбу з вмістом знову ставлять в гарячу воду і продовжують нагрівання до того часу, поки суміш не розділиться на два шари: верхній – водний та нижній – густий світло-жовтий, має вигляд продукту поліконденсації. Вміст колби виливають у фарфорову чашку, охолоджують, зливають верхній водний шар, а нижній нагрівають на плитці, поступово доводячи температуру до 200°C . Спочатку спостерігається спінювання внаслідок присутності і виділення у процесі конденсації води. Після досягнення у чашці температури 200°C одержаний смолоподібний продукт виливають на лист жерсті і дають охолонути. Одержана світло-жовта тверда і плавка маса – новолачна фенолоформальдегідна смола – має вигляд суміші олігомерних продуктів, яка добре розчиняється у спирті та спирто-бензольній суміші. Вихід звичайно більше 90% за фенолом.

Таблиця 2.3 – Варіанти виконання роботи

№ п/п	Вихідні компоненти	Номер варіанта			
		1	2	3	4
1	Фенол кристалічний, молі	7,0	7,0	7,0	7,0
2	Формальдегід на 100% речовину, молі	5,6	5,8	6,0	6,2
3	Соляна кислота (густина $1,19 \text{ г/см}^3$), % мас. від маси фенолу	1,0	1,0	1,0	1,0

Для готової смоли визначають: вихід у % мас. (від фенолу). температуру краплепадиння, зовнішній вигляд.

2.2.2 Лабораторна робота № 4

Синтез резольної фенолоформальдегідної смоли (бакеліт)

Мета роботи: засвоїти методику синтезу резольної фенолоформальдегідної смоли та вивчити деякі її властивості.

Вихідні реактиви: фенол кристалічний, формалін, 25% водний розчин аміаку (5% мас. від маси фенолу).

Устаткування: тригорла колба місткістю 250 мл, зворотний холодильник, механічна мішалка, термометр, водяна баня, фарфорова чашка на 250 мл, вакуум-сушильна шафа.

Варіанти виконання даної роботи наведені у таблиці 2.4. Відповідно до варіанта написати рівняння реакції.

Методика синтезу: у тригорлу колбу, обладнану зворотним холодильником, мішалкою та термометром, завантажують фенол, водний розчин формальдегіду (формалін) та водний розчин аміаку. Реакційну суміш нагрівають на водяний бані до температури початку кипіння суміші (85–90°C). З початком екзотермічної реакції суміш нагрівають ще 1–1,5 год. Суміш починає мутніти і розділяється на два шари: верхній – водний та нижній – смолоподібний продукт поліконденсації. Смолоподібний шар за мірою подальшого нагрівання швидко збільшується за об'ємом. Як тільки чітко буде видно розділення суміші на два шари, нагрівання закінчують, колбу знімають і вміст виливають у фарфорову чашку та охолоджують. Верхній водний шар (надсмольну воду) зливають, залишок (продукт конденсації) упарюють у фарфоровій чашці в вакуумсушильній шафі, доводячи поступово температуру до 100°C.

Готова смола (резол) має вигляд склоподібної маси світло-жовтого кольору, яка добре розчиняється у спирті, спирто-бензольній суміші. Вихід звичайно складає 130% мас. за фенолом.

Якщо відділити надсмольну воду, а нижній шар не упаровуючи злити у банку, то згодом його можна використовувати у вигляді водно-емульсійного продукту у клеях, для просочування деревини, для одержання ДСтП, пресовочних деревних мас, водостійкої фанери тощо.

Таблиця 2.4 – Варіанти виконання роботи

№ п/п	Вихідні компоненти	Номер варіанта			
		1	2	3	4
1	Фенол кристалічний, молі	1,00	1,00	1,00	1,00
2	Формальдегід на 100% речовину, молі	1,10	1,15	1,18	1,20
3	25% водний розчин аміаку (5% від маси фенолу)				

Для готової резольної смоли визначають: вихід % мас. (за фенолом), зовнішній вигляд, розчинність у спирто-бензольній (1:1 за масою) суміші.

Завдання на самостійну проробку за розділом: "Фенолоформальдегідні смоли":

1. Сировина, яка використовується при синтезі, та її властивості.
2. Фактори, які впливають на напрямок синтезу смол ($T^{\circ}\text{C}$, співвідношення компонентів, функціональність, рН середовища).
3. Написати рівняння синтезу новолачної та резольної фенолоформальдегідної смоли та їх формули.
4. З якою метою перед синтезом необхідно нейтралізувати формалін?
5. Чому перший етап реакції рекомендують проводити при температурі до 55°C ?
6. Що являють собою конденсаційні розчини і де їх використовують?
7. Написати реакцію твердіння новолачної смоли за допомогою уротропіну.
8. Написати реакцію твердіння резольної смоли.
9. Які речовини вводять у реакційну суміш для одержання стабільної у часі резольної смоли? Як твердіють у цьому випадку резольні смоли?
10. Де і з якою метою використовують спиртові розчини резольних фенолоформальдегідних смол?

2.3 Синтез складних полієфірів

2.3.1 Визначення кислотного числа

Кислотне число – константа, яка залежить від молекулярної маси та основності кислоти. Порівнюючи знайдене значення кислотного числа з розрахованим, роблять висновки про ступінь чистоти досліджуваної речовини, або використовують для ідентифікації кислоти. Кількісне визначення кислоти у полієфірі проводять після омилювання полієфіру.

Реактиви: спирт, ацетон, 0,5 н. спиртовий розчин їдкого калію,

спиртовий розчин фенолфталеїну.

Устаткування: бюретка на 50 мл, конічні колби на 250 мл з шліфами та пробками, годинник, аналітичні ваги.

Методика визначення: 1–2 г речовини, що випробовується, зважують з точністю до 0,0001 г в конічну колбу місткістю 250 мл, розчиняють її у нейтральному розчиннику (спирті, ацетоні, тощо), додають 3–4 краплі фенолфталеїну і титрують 0,5 н. спиртовим розчином їдкою калію до рожевого забарвлення. Паралельно проводять холостий дослід.

Розрахунок кислотного числа проводять за формулою:

$$K.C. = \frac{(a - v) \cdot T \cdot 1000}{m},$$

де a – об'єм 0,5 н. розчину КОН, який пішов на титрування наважки, мл;

v – об'єм 0,5 н. розчину КОН, який пішов на титрування холостого дослід, мл;

m – маса наважки, г;

T – титр розчину КОН, що використовується, г/мл.

2.3.2 Визначення ефірного числа

Число омилення – або коефіцієнт омилення, характеризується числом міліграмів їдкого калію, необхідного для зв'язування вільних карбоксильних груп та омилення складноефірних груп, які містяться в 1 г досліджуваної речовини.

Ефірне число – це кількість міліграмів КОН, необхідного для омилення 1 г складного ефіру.

Якщо у складних ефірах не міститься вільних карбоксильних груп, число омилення співпадає з ефірним числом.

Складноефірна група у гетероланцюгових поліефірах знаходиться в основному ланцюгу і при омиленні розпадається на вихідні компоненти.

Ефірне число для поліефіру є константою, яка залежить від молекулярної маси структурної одиниці і може бути використане для ідентифікації поліефіру. Ефірне число розраховують з огляду на молекулярну масу структурної одиниці (ланки) та число складноефірних груп, які містяться у ній.

Реактиви: 0,5 н. спиртовий розчин КОН, 0,5 н. розчин HCl, спиртовий розчин фенолфталеїну.

Устаткування: водяна баня, 3 конічні колби місткістю 250 мл з шліфом, 3 зворотних шарикових холодильники, бюретка на 50 мл, піпетки на 25 мл, аналітичні ваги.

Методика визначення: у дві конічні колби місткістю 250 мл зважують по 0,5–1 г досліджуваної речовини з точністю до 0,0002 г. У кожну колбу приливають піпеткою по 25 мл 0,5 н. спиртового розчину КОН. У третю колбу наливають таку ж кількість цього розчину, але без наважки (холостий дослід). До колби приєднують зворотні холодильники і нагрівають на водяній бані

протягом 3 год. Після закінчення вказаного терміну вміст колб, не охолоджуючи, титрують 0,5 н. розчином НС1 у присутності фенолфталеїну до зникнення рожевого забарвлення.

Розрахунок ефірного числа виконують за формулою:

$$E.C. = \frac{(a - v) \cdot T \cdot 1000}{m},$$

де a – об'єм 0,5 н. розчину НС1, який пішов на титрування холостого досліду, мл;

v – об'єм 0,5 н. розчину НС1, який пішов на титрування проби з наважкою, мл;

T – титр розчину кислоти, відбитий у мг КОН;

m – наважка речовини, г.

2.3.3 Лабораторна робота № 5

Синтез насичених складних поліефірів

Мета роботи: засвоїти методику синтезу складних поліефірів та вивчити деякі їх властивості.

Вихідні реактиви: діетиленгліколь (ДЕГ), гліцерин (Гл), етиленгліколь (ЕГ), бутиленгліколь (БГ), адипінова кислота (АК), фталевий ангідрид (ФА).

Устаткування: тригорла колба місткістю 300 мл, термометр, механічна мішалка, прямий холодильник, закрита електроплитка, алонж, приймальна місткість (або насадка Діна-Старка).

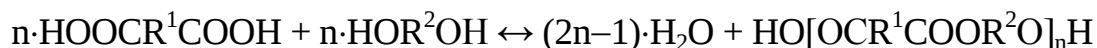
Варіанти виконання даної роботи наведені у таблиці 2.5. Згідно з варіантом написати рівняння реакції.

Методика синтезу насиченого складного поліефіру.

У тригорлий реактор, обладнаний термометром, мішалкою, прямим холодильником, завантажують розраховану кількість діолу та дикислоти (відповідно до завдання) і при безперервному перемішуванні нагрівають на закритій електроплитці. Виділення низькомолекулярних продуктів реакції (зокрема води) починається при температурі суміші у межах 160–180°C. Суміш при перемішуванні продовжують нагрівати до повного закінчення виділення низькомолекулярного продукту реакції. Починаючи з виділення на кінці холодильника першої краплі низькомолекулярного продукту реакції, засікають час і через кожні 30 хвилин відбирають пробу на визначення кислотного числа. Нагрівання суміші та регулярний відбір проб продовжують до того часу, поки величина кислотного числа у трьох послідовних пробах не перестане змінюватися. У цьому випадку при даних умовах реакція досягла динамічної рівноваги і можна вважати її закінченою. Реакційну суміш охолоджують, продукт зважують та аналізують. Одночасно будують графік залежності величини кислотного числа від тривалості реакції.

У випадку використання як кислотної складової фталевого ангідриду, для

уникнення його перегонки, звітрювання і порушення вихідного співвідношення компонентів, реакційну суміш нагрівають до 130°C і витримують при цій температурі не менше 1 год. до повного розкриття ангідридного циклу та утворення нелеткого кислого ефіру. Потім суміш нагрівають і вже зі 160–180°C виконують реакцію поліконденсації за вищенаведеною методикою:



Таблиця 2.5 – Варіанти виконання роботи

№ вар.	Кислота R ¹ , молі	Діол R ² , молі	Спів- відно- шення, молі	№ вар.	Кислота R ¹ , молі	Діол R ² , молі	Спів- відно- шення, молі
1	АК	БГ	1:2	10	ФА	ДЕГ	1:2
2	АК	БГ	1:1	11	ФА	ДЕГ	1:1
3	АК	БГ	2:1	12	ФА	ДЕГ	2:1
4	АК	ДЕГ	1:2	13	ФА	БГ	1:2
5	АК	ДЕГ	1:1	14	ФА	БГ	1:1
6	АК	ДЕГ	2:1	15	ФА	БГ	2:1
7	ФА	Гл	1:2	16	АК	ЕГ	1:2
8	ФА	Гл	1:1	17	АК	ЕГ	1:1
9	ФА	Гл	2:1	18	АК	ЕГ	2:1

Для готового олігоефіру визначають: вихід % мас, зовнішній вигляд та консистенцію, кислотне число.

2.3.4 Лабораторна робота № 6

Синтез ненасичених складних олігоефірів

Мета роботи: засвоїти методику синтезу ненасичених складних олігоефірів та вивчити деякі їх властивості.

Вихідні реактиви: малеїновий ангідрид, акрилова та метакрилова кислоти та їх метилові ефіри (ММАК), діетиленгліколь (ДЕГ), бутиленгліколь (БГ).

Устаткування: тригорла колба, термометр, механічна мішалка, прямий холодильник, закрита електроплитка, алонж, приймальна місткість (або насадка Діна-Старка).

Варіанти виконання даної роботи наведені у таблиці 2.6. Відповідно до варіанта написати рівняння реакції.

Методика синтезу ненасиченого складного олігоєфіру.

У тригорлий реактор, обладнаний термометром, мішалкою, прямим холодильником, завантажують компоненти (розраховану кількість діоду та ангідриду або кислоти) і при безперервному перемішуванні нагрівають на електроплитці. У випадку використання малеїнового ангідриду суміш нагрівають спочатку до 130°C і витримують при цій температурі не менше 1 год. (до повного розкриття ангідридного циклу та утворення кислого ефіру). Після цього суміш продовжують нагрівати до температури 160–180°C (початок виділення низькомолекулярного побічного продукту реакції). Після початку виділення побічного низькомолекулярного продукту, продовжуючи нагрівати вміст реактора, через кожні 30 хв. відбирають пробу на вміст вільних кислотних груп (кислотне число). Відбір проб продовжують до того часу, поки три послідовно взяті проби не покажуть ідентичні результати. При цьому закінчується виділення побічного продукту реакції. Одержаний олігоєфір охолоджують, зважують і аналізують. Одночасно будують графік залежності величини кислотного числа від тривалості реакції.

Таблиця 2.6 – Варіанти виконання роботи

№ варіанта	Кислота	Діол	Спів-відношення, молі	№ варіанта	Кислота	Діол	Спів-відношення, молі
1	МА	ДЕГ	2:1	6	МА	БГ	1:2
2	МА	ДЕГ	1:1	7	ММАК	ДЕГ	2:1
3	МА	ДЕГ	1:2	8	ММАК	ДЕГ	1:1
4	МА	БГ	2:1	9	ММАК	БГ	2:1
5	МА	БГ	1:1	10	ММАК	БГ	1:1

Для готового олігоєфіру визначають: вихід % мас., зовнішній вигляд та консистенцію, кислотне число.

Завдання на самостійну проробку за розділом: "складні полієфіри":

1. Класифікація полієфірів.
2. Сировина та її властивості.
3. Фактори, які впливають на напрямок реакції одержання полієфірів.
4. Алкідні полімери.
5. Модифіковані алкідні полімери.
6. Ненасичені полієфіри та способи їх одержання.
7. Застосування алкідних полімерів.
8. Застосування ненасичених олігоєфірів.
9. Застосування складних полієфірів у лакофарбовій, гумотехнічній та деревообробній галузях промисловості.

2.4 Синтез епоксидних смол

2.4.1 Загальні відомості

Епоксидними сполуками називають такі сполуки, які містять у своєму складі епоксидну групу $-\text{CH}-\text{CH}-$ або $-\text{CH}-\text{CH}_2$. Вони здатні у присутності



затвердника утворювати високомолекулярні сполуки з розкриттям епоксидного циклу. Поліепоксиди мають високу адгезію до металів, фарфору, скла, деревини, пластмас та ін. Саме завдяки своїй високій міцності, хімічній стійкості, адгезії до різних матеріалів, вони широко використовуються як клеї, замазки, герметики, виливні та просочувальні компаунди, як зв'язуючі для склопластиків та ін.

Кількісне визначення епоксидних груп.

Реактиви: ацетон, 0,5 н. водний розчин HCl , 0,5 н. водний розчин KOH , спиртовий розчин фенолфталеїну.

Устаткування: пришліфовані конічні колби місткістю 250 мл, аналітичні ваги, бюретки на 20 мл, зворотні шарикові холодильники, закрита електроплитка, водяна баня.

Методика визначення: у дві конічні колби з притертими пробками беруть дві точні наважки епоксидної смоли (по 0,2–0,4 г) та розчиняють кожну у 75 мл ацетону. До розчину приливають точно по 20 мл 0,5 н. розчину HCl і кип'ятять з зворотним холодильником на водяній бані протягом 1 год. Одночасно ставиться холостий (контрольний) дослід без наважки. Через 1 год. титрують всі три проби 0,5 н. розчином KOH у присутності фенолфталеїну.

Вміст епоксидних груп визначають за формулою:

$$X = \frac{(a - v) \cdot K \cdot 0,0043 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість 0,5 н. розчину KOH , який пішов на титрування HCl у контрольному досліді, мл;

v – кількість 0,5 н. розчину KOH , який пішов на титрування HCl у дослідному зразку, мл;

K – поправка до титру 0,5 н. розчину KOH ;

m – наважка, г.

Для характеристики продажних марок епоксидних полімерів інколи вказують не вміст епоксидних груп, а епоксизначення, або епоксиеквівалент.

Епоксизначення – це число еквівалентів епоксидного кисню у 100 г смоли:

$$E_3 = \frac{\text{вміст} \cdot \text{епоксидног} \cdot \text{кисню}}{16},$$

Для одержання твердіючих (зшитих) композиційних матеріалів часто користуються поняттям "еквівалентна маса" – це маса сполуки, яка приходить на одну епоксигрупу.

2.4.2 Лабораторна робота № 7

Синтез епоксидної смоли марки ЕД-20

Мета роботи: засвоїти методику синтезу епоксидної смоли марки ЕД-20 та вивчити деякі її властивості.

Вихідні реактиви: дифенілолпропан – 20 г (0,0877 моля), NaOH – 7,73 г (0,193 моля), дистильована вода – 43,3 г, 6, 25 мл, епіхлоргідрин – 16,2 г (0,175 моля).

Устаткування: чотиригорла колба на 250 мл, механічна мішалка, зворотний холодильник, крапельна лійка, термометр, ділільна лійка, лійка Бюхнера, пробірки, фарфорова чашка, вакуум–сушильна шафа.

Методика синтезу: у чотиригорлу колбу, обладнану мішалкою, термометром, зворотним холодильником, крапельною лійкою завантажують 5 г сухого NaOH і розчиняють у 43,3 мл дистильованої води. До одержаного розчину лугу при перемішуванні вводять 20 г дифенілолпропану. Після його повного розчинення у колбу повільно прикапують епіхлоргідрин. Суміш нагрівають на водяній бані до 70°C протягом 45 хв. Потім добавляють другу порцію розчину лугу, яка складається з 2 г NaOH та 6 г дистильованої води і нагрівають протягом 30 хв. при 82°C. Потім у колбу вводять третю порцію лугу (0,73 г NaOH у 25 мл дистильованої води), піднімають температуру реакції до 95°C і нагрівають ще 1 год. Одержану смолу достають із колби, промивають декілька раз у фарфоровій чашці водою, нагрітою до 50°C (до нейтральної реакції промивних вод). Потім для видалення води полімер підсушують у вакуумсушильній шафі при 500 мм рт. ст. і одержують рідкий полімер.

При необхідності більш старанної очистки смолу розчиняють в ацетоні у співвідношенні 1:1 та висаджують у воді. Осадок полімеру відфільтровують та сушать від води. Для готової олігомерної епоксидної смоли визначають вихід % мас, показник рефракції, зовнішній вигляд, консистенцію, епоксидне число.

2.4.3 Лабораторна робота №8

Синтез епоксидної смоли марки "Л"

Мета роботи: засвоїти методику синтезу епоксидної смоли марки "Л" та вивчити деякі її властивості.

Реактиви: дифенілолпропан – 20 г (0,0877 моля), епіхлоргідрин – 12,2 г (0,132 моля), 10% водний розчин NaOH – 54,4 г (0,136 моля), толуол 17 мл.

Устаткування: чотиригорла колба на 250 мл, механічна мішалка, термометр, зворотний холодильник, крапельна воронка, прилад для вакуум–відгонки.

Методика синтезу: у чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром, зворотним холодильником та крапельною лійкою завантажують дифенілолпропан, а через крапельну лійку протягом 30 хв. прикапують розчин лугу. Потім добавляють толуол і починають нагрівати до 33°C при

перемішуванні. При досягненні цієї температури прикапують епіхлоргідрин. Оскільки реакція конденсації екзотермічна, то не можна допускати, щоб температура реакційної суміші у реакторі піднімалася вище 70°C. Через 2 год. температуру суміші підвищують до 80–85°C та видержують при цій температурі ще 1 год. Потім утворений толуольний розчин смоли промивають водою для видалення солі та водорозчинених органічних речовин. Відділяють органічну частину від водної у ділильній лійці, від органічної частини підганяють толуол при тиску 500–600 мм рт. ст. Залишок переносять у фарфорову чашку та висушують до постійної маси у вакуум-шафі.

Готова смола має густину 1,21 г/см³, молекулярну масу 780–1070, температуру розм'якшення 40–60°C. Для готового продукту визначають консистенцію, зовнішній вигляд, вміст епоксидних груп % мас., показник рефракції, вихід % мас.

Завдання на самостійну проробку за розділом "Епоксидні смоли:."

1. Класифікація епоксидних смол.
2. Сировина, яка використовується при синтезі, та її властивості.
3. Фактори, які впливають на напрямок реакції синтезу діанових епоксидних смол.
4. Стадії реакції одержання епоксидних смол.
5. Реакції епоксидних груп з сполуками, які мають рухомий атом водню.
6. Властивості затверділих епоксидних смол та їх залежність від природи затвердника.
7. Галузі застосування епоксидних смол, зокрема у деревообробці.

2.5 Синтез поліамідів

2.5.1 Загальні відомості

Поліамідами називають полімери, які містять у своїй структурі амідну групу –NH–CO–. При цьому амідна група може знаходитися як в основному, так і в боковому ланцюзі.

Із реакцій поліконденсації, які приводять до одержання поліамідів, найбільш часто використовують:

- реакцію амінокислот або діамінів з дикарбоновими кислотами;
- діефірів дикарбонових кислот з діамінами;
- дихлорангідридів дикарбонових кислот з діамінами;
- динітрилів кислот з альдегідами;
- дикарбонових кислот з діізоціанатами.

Властивості поліамідів у значній мірі залежать від молекулярної маси та хімічної будови вихідних речовин. Основна маса поліамідів, які випускаються, розчиняються лише у сірчаній, мурашиній та оцтовій кислотах, фенолах, що особливо важливо знати при виборі методів їх переробки у виробі.

2.5.2 Лабораторна робота № 9

Синтез поліаміду 66 із солі "АГ"

Мета роботи: засвоїти методику синтезу поліаміду 66 із солі "АГ" та вивчити деякі його властивості.

Вихідні реактиви: сіль "АГ" – 50 г, сухий лід.

Устаткування: чотиригорла колба, механічна мішалка, зворотний холодильник, насадка "Діна-Старка", термометр, піщана баня або баня з сплавом Вуда, трубка для підводу газу.

Методика синтезу: у чотиригорлу колбу, обладнану мішалкою з герметичним затвором, насадкою Діна-Старка з зворотним холодильником для уловлювання води, термометром та трубкою для пропускання азоту, завантажують сіль "АГ", включають мішалку і нагрівають вміст колби на бані з сплавом Вуда до одержання розплаву. Потім у колбу через трубку подають азот, який не містить кисню, та продовжують нагрівати до кінця реакції. Кінець реакції визначають при припиненні відгонки із реакційної маси води, яка збирається у насадці Діна-Старка.

Температура реакції від початку розплавлення солі "АГ" до утворення поліаміду весь час підвищується. Температуру необхідно регулювати так, щоб реакційна маса весь час знаходилася у розплавленому стані. Тривалість реакції приблизно 1,5–2 год. і закінчується при припиненні виділення води. Температура реакційної маси повинна бути на 5–10°C вище температури плавлення поліаміду, тобто вище 250°C.

Готовий продукт виливають та охолоджують. Він являє собою у твердому вигляді роговидну речовину білого або жовтуватого кольору з температурою плавлення 250°C, яка розчиняється у фенолі, крезолі, формаміді, концентрованих мінеральних кислотах. Визначають: вихід % мас., $T_{пл}$, °C, розчинність у диметилформаміді.

2.5.3 Лабораторна робота №10

Синтез поліаміду 610 із солі "СГ" у розплаві

Мета роботи: засвоїти методику синтезу поліаміду 610 із солі "СГ" у розплаві та вивчити деякі його властивості.

Вихідні реактиви: сіль "СГ" – 25 г.

Устаткування: чотиригорлий реактор, механічна мішалка, гідрозатвор, термометр, зворотний холодильник, насадка Діна-Старка. трубка для підводу газу, баня з сплавом Вуда.

Рівняння реакції:



Методика синтезу: у чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою з гідрозатвором, термометром, насадкою Діна-Старка зі зворотним

холодильником, трубою для підводу газу, завантажують сіть "СГ", включають мішалку і нагрівають суміш до 200–250°C до утворення розплаву, одночасно пропускаючи азот, очищений від кисню. Температуру суміші регулюють так, щоб реакційна маса весь час знаходилася у розплаві. Тривалість реакції 2–2,5 год. і закінчується з припиненням виділення води. Готовий поліамід виливають на холодний металічний лист (краще на твердий діоксид вуглецю), охолоджують та аналізують. Визначають: вихід % мас., $T_{пл}$ °C, розчинність у диметилформаміді.

Завдання на самостійну проробку за розділом: "Поліаміди":

1. Класифікація поліамідів.
2. Способи одержання поліамідів.
3. Сировина, яка використовується при синтезі, та її властивості.
4. Фактори, які впливають на напрямок реакції синтезу поліамідів.
5. Одержання поліамідів на межі розділу фаз.
6. Властивості поліамідів та їх залежність від структури ланцюга.
7. Галузі використання поліамідів, зокрема у деревопереробці.

З СИНТЕЗ ОЛІГОМЕРНИХ СМОЛ, ОДЕРЖАНИХ ЗА РЕАКЦІЄЮ ПОЛІПРИЄДНАННЯ

3.1 Загальні відомості

Ряду хімічних реакцій (наприклад: твердіння епоксидних смол амінами або взаємодією діізоціанатів з діолами) характерні ознаки, які одночасні властиві і реакціям полімеризації (реакція протікає з виділенням тепла; при протіканні реакції елементний склад вихідних мономерів і одержуваного полімеру ідентичний; реакція не супроводжується виділенням побічних низькомолекулярних продуктів) і реакціям поліконденсації (зростання полімерного ланцюга здійснюється ступінчасто, шляхом взаємодії різнорідних функціональних груп; найбільша молекулярна маса лінійних сполук може бути досягнута при еквімолекулярному співвідношенні реагуючих речовин; із зростанням молекулярної маси продукту реакції реакційна здатність функціональних груп падає). Такі реакції носять назву реакцій поліприєднання, а полімерні матеріали – одержані за реакцією поліприєднання.

Оскільки такі реакції широко використовуються у промисловості, у тому числі і у деревопереробці, при використанні поліепоксидних, поліуретанових клеїв, на прикладі лабораторних робіт №11 і №12 даються загальні відомості про них.

Визначення вмісту вільних ізоціанатних груп (% мас).

Реактиви: 0,1 н. розчин дибутиламіну в толуолі, ізопропіловий спирт марки "ч", бромфеноловий синій, 0,1 н. розчин HCl.

Устаткування: три конічних колби з притертою пробкою місткістю

100 мл, аналітичні ваги, піпетка на 10 мл, магнітна мішалка.

Методика визначення: на аналітичних вагах у конічну колбу зважують наважку речовини кількістю приблизно 0,05 г з точністю до 0,0001 г і додають піпеткою 10 мл 0,1 н. розчину дибутиламін у толуолі. Вміст колби перемішують на магнітній мішалці протягом 30 хв., додають 25 мл ізопропілового спирту, 3–4 краплі бромфенолового синього і титрують 0,1 н. розчином НСІ до переходу від синього до жовтого забарвлення. Аналогічно проводять холостий дослід.

Вміст вільних ізоціанатних груп у % мас. розраховують за формулою:

$$\%NCO = \frac{420,176 \cdot (V_0 - V)}{1000 \cdot m},$$

де V_0 – об'єм 0,1 н. розчину НСІ, який пішов на титрування холостої проби, мл;

V – об'єм 0,1 н. розчину НСІ, який пішов на титрування проби з наважкою, мл;

m – наважка досліджуваної речовини, г.

3.1.1 Лабораторна робота №11

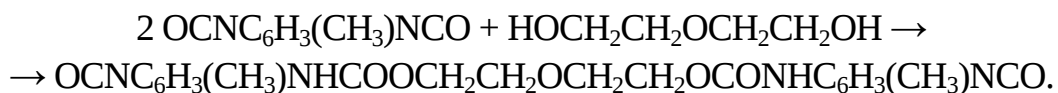
Синтез діетиленглікольдіуретандіізоціанату

Мета роботи: засвоїти методику синтезу олігомерних олігодіуретандіізоціанатів, зокрема діетиленглікольдіуретандіізоціанату, та вивчити деякі його властивості.

Реактиви: свіжоперегнаний діетиленгліколь марки "ч" – 10,2 г (0,1 моль), суміш ізомерів (2,4 – 2,6) толуїлендіізоціанату – 34,8 г (0,2 молі), каталізатор – алкоксисполуки титану.

Устаткування: термошафа, скляний стакан місткістю 50 мл, скляна паличка, аналітичні ваги.

Рівняння реакції:



Методика синтезу: у скляний стакан зважують послідовно на аналітичних вагах діетиленгліколь та суміш ізомерів толуїлендіізоціанату, додають 2 краплі каталізатора, гомогенізують скляною паличкою протягом 1–2 хв. і ставлять у термошафу, попередньо нагріту до 75°C. Суміш видержують при цій температурі до досягнення постійного вмісту (за трьома послідовними замірами) вільних ізоціанатних груп. Пробу на вміст NCO-груп відбирають через 30 хв. Після досягнення розрахованого вмісту ізоціанатних груп, витримку реакційної суміші у термошафу закінчують, цільовий продукт охолоджують та аналізують. Визначають: показник рефракції, консистенцію, зовнішній вигляд, вміст вільних ізоціанатних груп (% мас.), розчинність в

ацетоні, толуолі. Будують графік вмісту вільних ізоціанатних груп у залежності від витримки у термошафі при 75°C.

3.1.2 Лабораторна робота №12

Синтез поліуретану на основі бутиленгліколю та суміші ізомерів толуїлендіізоціанату

Мета роботи: засвоїти методику синтезу лінійних поліуретанів на основі діолів та суміші ізомерів (2,4–2,6) толуїлендіізоціанату та вивчити деякі властивості одержуваного продукту.

Реактиви: бутиленгліколь марки "Ч" – 18 г (0,2 моля), суміш ізомерів толуїлендіізоціанату – 34,8 г (0,2 моля), каталізатор – алкоксисполуки титану.

Устаткування: скляний стакан місткістю 50 мл, скляна паличка, аналітичні ваги, термошафа.

Рівняння реакції:



Методика синтезу: у стакані зважують послідовно на аналітичних вагах бутиленгліколь і суміш ізомерів толуїлендіізоціанату. Додають 2 краплі каталізатора, гомогенізують скляною паличкою протягом 1–2 хв. і ставлять у термошафу, попередньо нагрітий до 80°C, витримують при цій температурі до практично повного вичерпання вільних ізоціанатних груп. Кожні 30 хв. підбирають пробу та аналізують на вміст вільних ізоціанатних груп. Після їх вичерпання стакан з поліуретаном виймають із термошафи, охолоджують і аналізують одержаний продукт. Визначають зовнішній вигляд, консистенцію, вихід в % мас., вміст вільних ізоціанатних груп, розчинність в ацетоні і толуолі. Будують графік зміни вмісту вільних ізоціанатних груп у залежності від часу витримки у термошафі.

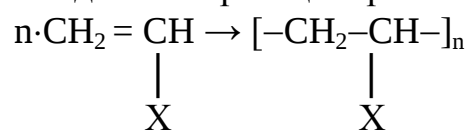
Завдання на самостійну проробку за розділом: "Поліуретани":

1. Класифікація поліуретанів.
2. Сировина, яка використовується при синтезі поліуретанів, та її характеристики.
3. Реакції ізоціанатних груп з сполуками, які мають у структурі рухомий атом водню.
4. Реакції циклізації ізоціанатних груп.
5. Реакції, які протікають у системі при одержанні поліуретанових покриттів на деревині.
6. Реакції, які протікають у системі при одержанні пінополіуретанів.
7. Властивості поліуретанів. Їх залежність від природи сировини.
8. Галузі застосування поліуретанів, зокрема у деревопереробні.

4 ПОЛІМЕРИ, ЩО ОТРИМУЮТЬ ЗА РЕАКЦІЄЮ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ І СПІВПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Полімери за реакцією полімеризації та співполімеризації отримують, використовуючи ненасичені сполуки (мономерні або олігомерні, циклічні оксиди, лактами).

В загальному вигляді полімеризація протікає за схемою:



При цьому хімічний склад мономеру і полімеру ідентичний. Здатність до полімеризації залежить від природи і кількості замісників і їх розташування по відношенню до ненасиченого зв'язку. Чим більше розмір замісника, його полярність, тим в більшій мірі напружений ненасичений зв'язок, тим легше він вступає в реакцію полімеризації і співполімеризації. Посилює здатність до полімеризації і кількість замісників, особливо, коли вони розташовані у одного й того ж атома вуглецю ненасиченого зв'язку.

Реакцію полімеризації поділяють на радикальну і іонну. Відповідно реакцію називають радикальною (або іонізованою) та іонною (або каталітичною).

4.1 Радикальна полімеризація

Радикальна полімеризація відбувається під впливом сполук, які легко утворюють радикали (ініціаторів) і тим самим ініціюють подальшу полімеризацію мономеру, при набагато нижчому енергетичному рівні.

Наприклад, якщо енергія активації мономеру є не менше 40 кДж/моль (для кожного мономеру своя), то в присутності ініціатора вона зменшується до $2 \div 5$ кДж/моль.

В якості ініціаторів радикальної полімеризації використовують сполуки, які легко розкладаються на вільні радикали під впливом різноманітних факторів: температури, світла, УФ-випромінювання, γ -випромінювання, швидких електронів та ін.

До таких сполук належать: органічні і неорганічні пероксиди (пероксид бензоїлу, пероксид ацетоїлу, пероксид водню) і гідропероксиди (гідропероксид третбутилу, гідропероксид кумолу), персолі (персульфат калію, персульфат амонію), азосполуки (діазоамінобензол; 2,2 – азодіізобутиронітрил (друга назва порофор N; динітрил азобіс-ізомасляної кислоти)).

Температуру реакції полімеризації можна знизити, використовуючи в якості ініціатора полімеризації редокс-системи, тобто такі системи, між двома компонентами яких у процесі реакції утворюється активні радикали.

Наприклад:



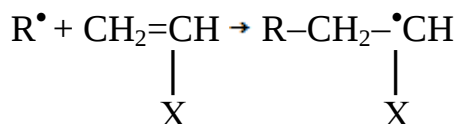
При переході одного електрона від Fe^{2+} до H_2O_2 легко утворюється

радикал $\text{OH}^\bullet$, який і ініціює полімеризацію мономеру.

Реакція полімеризації є ланцюговою реакцією і складається з трьох основних етапів: ініціювання, зростання ланцюга, кінець (обрив) росту ланцюга.

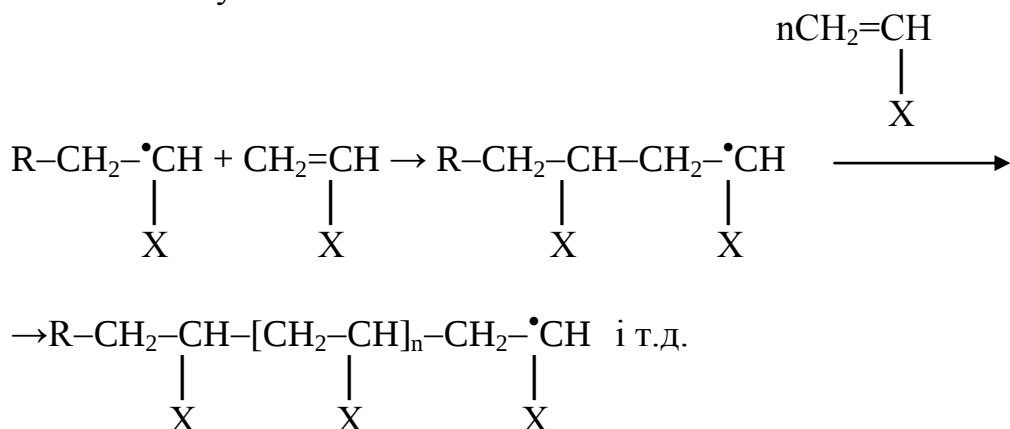
а) ініціювання:

утворений при розкладі ініціатора радикал $\text{R}^\bullet$ реагує з молекулою мономеру і утворює активний центр.



б) ріст ланцюга:

при зіткненні молекули мономеру з активним центром відбувається її приєднання із збереженням активного центру (не спареного електрону) на кінці зростаючої молекули:



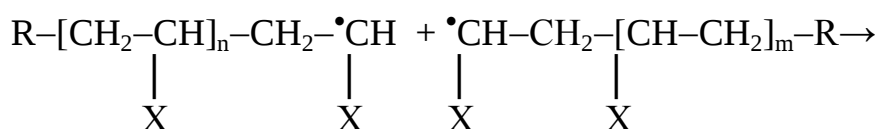
На цій стадії швидкість росту ланцюга дуже велика. При цьому приєднання молекул мономеру може відбуватися як за схемою «голова до хвоста», так і за схемою «голова до голови».

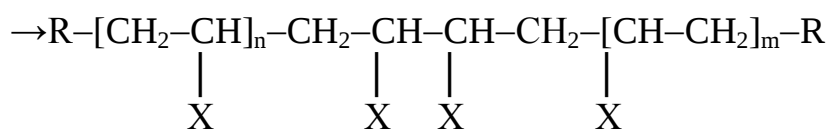
в) закінчення реакції (або обрив ланцюга):

Це остання стадія радикальної полімеризації, яка обумовлена рядом конкуруючих реакцій:

- рекомбінації радикалів;
- диспропорціювання;
- перенесення активного центру реакції на полімер, мономер, розчинник або іншу речовину.

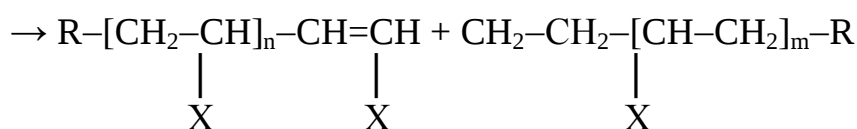
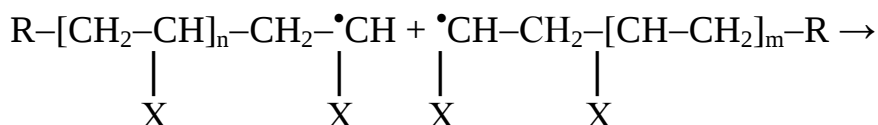
Реакція рекомбінації протікає за схемою:





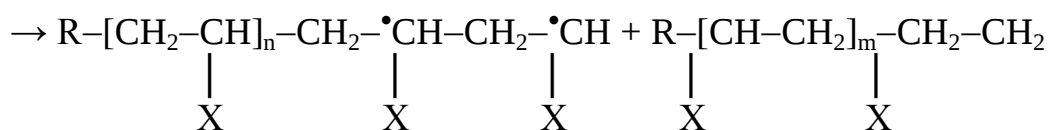
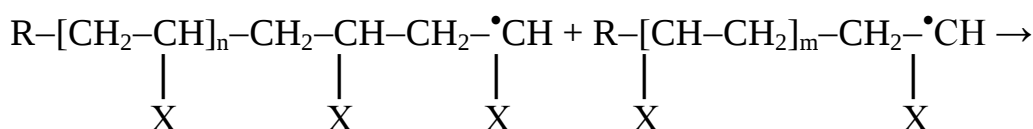
Рекомбінація приводить до приєднання активних радикалів один до одного і утворення неактивної молекули великої молекулярної маси.

Реакція диспропорціювання має місце при зіткненні двох макрорадикалів і за рахунок перенесення атому водню з однієї активної молекули до іншої утворюється подвійний зв'язок на першій молекулі за схемою:



Перенесення активного центру на полімер, мономер, розчинник або іншу речовину.

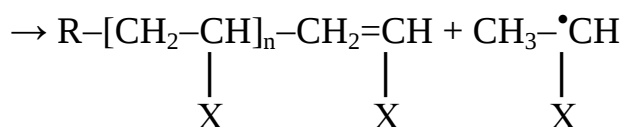
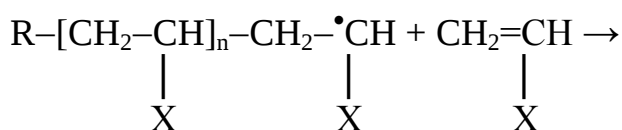
– Перенесення на полімер:



При цьому при зіткненні двох макрорадикалів має місце відривання атому водню з ланцюга одного макрорадикала і перенесення його до другого, який закінчує своє зростання.

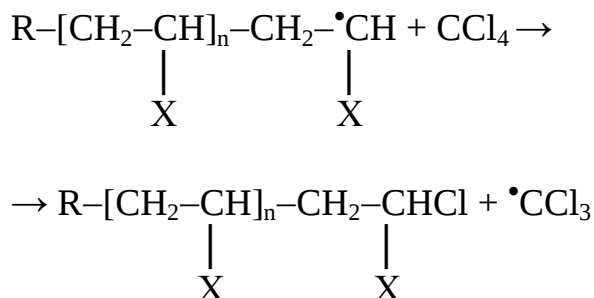
На другому макрорадикалі після цього, реакція полімеризації уже відбувається у двох напрямках і т.д.

– Перенесення кінетичного активного центру на мономер:

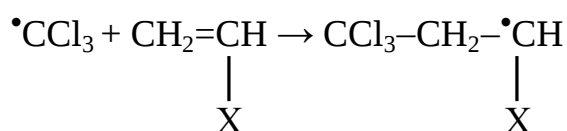


При цьому макрорадикал дезактивується, але реакція продовжується за рахунок утворення нового активного центру.

– Перенесення кінетичного активного центру на розчинник:



Внаслідок макрорадикал інактивується, та одночасно виникає новий.



Розчинники, які беруть участь в таких перетвореннях, називають активними і мають здатність до обриву зростаючого ланцюга полімеру з утворенням нестабільних радикалів типу $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$, які в свою чергу ініціюють процес полімеризації мономеру. Ця реакція має як негативну сторону (обриву зростаючого ланцюга), так і позитивну (дозволяє отримувати полімери з низькою молекулярною масою, так звані теломери, які знаходять як самостійне застосування, так і являють собою вихідну сировину для подальшого синтезу на їх основі других речовин і полімерів).

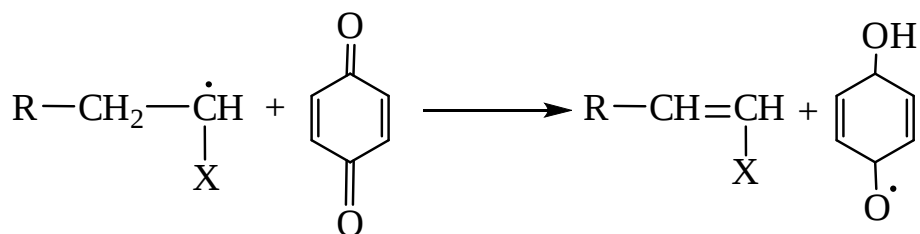
Оскільки швидкість реакції обриву ланцюга набагато менша швидкості його росту, то і спостерігається отримання полімерів з великою молекулярною масою.

Крім того, за рахунок нерегульованого обриву ланцюга отримують полімери не однакової молекулярної маси, що характеризується показником полідисперсності. Чим менше цей показник, тим менше розрізняють молекули полімеру по молекулярним масам, тим стабільніше його властивості.

У деяких мономерів настільки висока здібність до полімеризації, що вони можуть полімеризуватися в процесі зберігання під впливом світла, слабого нагрівання, кисню, повітря та ін., втрачаючи свої властивості, а також викликаючи небезпечні явища.

Для попередження не очікуваного протікання процесу полімеризації в мономер вводять інгібітори полімеризації. Це низькомолекулярні сполуки, які в присутності активних радикалів гальмують процес росту радикала за рахунок відщеплення атому водню дезактивують активний радикал, а самі перетворюються вже в неактивний радикал, який не приймає участь в подальшій полімеризації мономеру (обрив ланцюга).

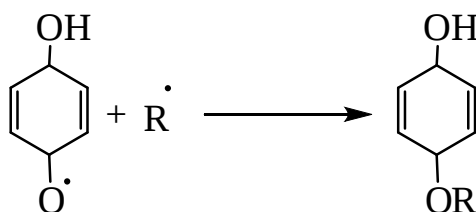
Найчастіше для цих цілей використовують гідрокінон. Він діє по схемі:



перетворюючись при цьому в семіхінон.

Семіхінон має спарену систему подвійних зв'язків, являє собою стабільну сполуку і не має здатності до ініціювання росту полімерного ланцюга.

Сам він може вступити в реакцію з іншим радикалом, дезактивуючи його:



Інгібітори вводять в мономер в кількості 0,001 – 0,01 % мас. відносно маси мономеру. Однак, мономери перед подачею в полімеризацію потрібно очищувати від інгібітора шляхом вакуум-дистиляції або промивкою розчином NaOH.

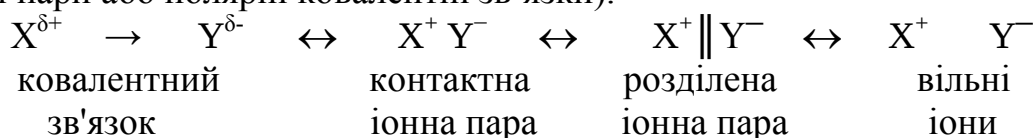
Поруч з полімеризацією високомолекулярні сполуки можна отримати співполімеризацією, коли в реакції приймають участь одночасно два або більше ненасичених мономери. Одержану у такому разі високомолекулярну сполуку називають співполімером. Оскільки в природі не існує ні однієї ненасиченої сполуки з однаково напруженим зв'язком, то процес співполімеризації ускладнюється додатковими явищами (нерегулярністю будови отриманого співполімеру). В структурі отриманого співполімеру можуть бути ланцюги, побудовані як за принципом “голова до хвоста”, так і “голова до голови”, а також утворення гомополімерних блоків різної величини та ін.

При проведенні радикальної полімеризації використовують, в основному, чотири способи:

- полімеризацію в масі (блочну);
- полімеризацію у розчині;
- полімеризацію суспензійну (гранильну, бісерну);
- полімеризацію емульсійну (латексну).

4.2 Іонна полімеризація

При цьому в ланцюгову реакцію вступають активні центри (або вільні іони, іонні пари або полярні ковалентні зв'язки).



Ця схема ілюструє рівновагу, яка встановлюється між різними полярними структурами на кінці ланцюга. Їх активність в процесі полімеризації залежить від будови мономеру, природи ініціатора і розчинника, концентрації реагентів, температури реакції.

Процеси, при яких на кінцях полімерного ланцюга міститься позитивний заряд, називаються катіонною полімеризацією, коли на кінці ланцюга міститься негативний заряд – аніонною полімеризацією.

Низькомолекулярні іони, що розташовані поруч з ланцюгом, що зростає, називають протилежними.

Полімеризацію за участю ковалентних зв'язків називають псевдоіонною, або координаційною, якщо електрофільним чинником (X^{s+}) є атом металу.

4.2.1 Лабораторна робота № 13

Полімеризація метилметакрилату в масі

Вихідні речовини: свіжоперегнаний метилметакрилат – 40 г; пероксид бензоїлу – 0,04 г.

Устаткування: тригорла колба на 100 см³; зворотний холодильник; термометр до 150°C; мішалка із затвором, пробірки 2 шт.; водяна баня; термостат.

Методика синтезу: попередньо виконують часткову полімеризацію в тригорлій колбі, обладнаній механічною мішалкою, зворотним холодильником, термометром. В колбу завантажують 40 г метилметакрилату і 0,04 г пероксиду бензоїлу і при перемішуванні нагрівають до 90 – 95°C протягом однієї години до утворення густого сироподібного продукту, який після цього переливають в пробірки і продовжують затверднення в термостаті за режимом:

2 години при 80°C;

3 години при 100°C.

Отримують прозорий полімер у вигляді прозорого блоку.

4.2.2 Лабораторна робота № 14

Полімеризація стиролу в суспензії

Вихідні речовини: свіжоперегнаний стирол – 20 г; пероксид бензоїлу – 0,32 г; полівініловий спирт – 0,2 г; метанол – 80 см³.

Устаткування: тригорла колба на 250 см³; зворотний холодильник; термометр до 150°C; мішалка із затвором; лійка Бюхнера; кристалізатор; мірний циліндр на 250 см³; водяна баня.

Методика синтезу: в тригорлу колбу, занурену в водяну баню і обладнану

мішалкою, зворотнім холодильником і термометром завантажують 120 см³ дистильованої води і при перемішуванні завантажують 0,2 г полівінілового спирту. Розчинення полівінілового спирту спостерігається при нагріванні суміші до 60–70°C. Потім додають 20 г стиролу з попередньо розчиненим в ньому пероксиду бензоїлу. При інтенсивному перемішуванні і температурі 85–90°C полімеризацію ведуть протягом 7–8 годин. Потім реакційну масу охолоджують до кімнатної температури, відділяють кульки полімеру на лійці Бюхнера, переносять кульки в колбу, промивають 80 см³ метанолу в тригорлій колбі на протязі 2 годин; потім на лійці Бюхнера відділяють від спирту; сушать в термошафі при 50°C.

Визначають вихід полістиролу.

4.3 Хімічні перетворення полімерів

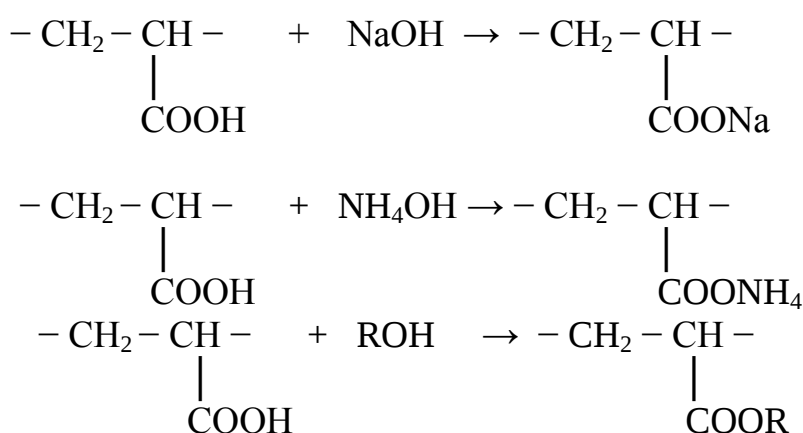
Полімери, що містять в боковому ланцюзі функціональні групи, можуть вступати в хімічні реакції з придбанням нових властивостей. При цьому, будова основного ланцюга не змінюється. Такі полімери називають полімерами, отриманими за допомогою хімічних перетворень.

Такі реакції можуть відбуватись як із збереженням лінійної будови вихідного ланцюга, так і утворювати міжмолекулярні хімічні зв'язки, формуючи просторово зшиті структури.

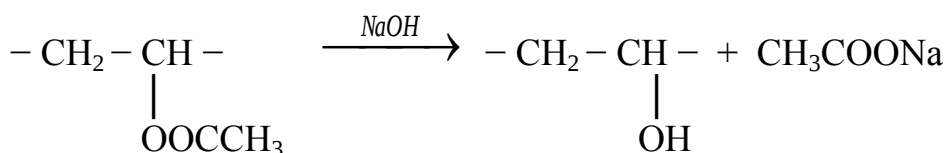
Лінійна будова молекули полімеру зберігається у випадку, коли бокові функціональні групи реагують з моно- і дифункціональними сполуками, що взаємодіють з групами тієї самої молекули.

Наприклад:

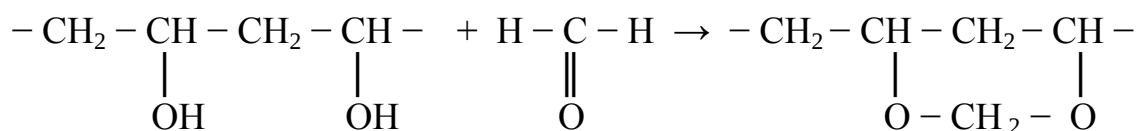
поліакрилова кислота може взаємодіяти:



Одержання продуктів на основі полівінілацетату:



Далі отримують ацеталі:



Реакційна здатність функціональних груп і атомів в полімері не залежить від його молекулярної маси і є такою ж, як і в мономері.

При цьому, при використанні реакції хімічних перетворень з'являється можливість отримати таку велику кількість продуктів, різних за своїми особливостями (що обмовлено не тільки типом використаної хімічної реакції, але і отриманням продуктів з різним ступенем заміщення функціональних груп у вихідному полімері і різними їх властивостями).

В процесі використання цієї реакції необхідно пам'ятати:

- під впливом температури і кисню можлива часткова деструкція молекул полімеру, яка супроводжується зменшенням молекулярної маси і часто з утворенням нових функціональних груп. З цієї причини реакції необхідно проводити як можна при більш низьких температурах і в середовищі інертних газів;

- розчини таких полімерів, навіть при малій концентрації, мають значну в'язкість, що ускладнює рух молекул і реакцій функціональних груп;

- внаслідок багатофункціональності такої молекули можуть спостерігатись і побічні реакції. При реалізації внутрішньомолекулярних реакцій можуть утворюватись внутрішньомолекулярні цикли, а при міжмолекулярних – поперечні зв'язки;

- звичайно, повна заміна функціональних груп відбувається з великими труднощами (блокування їх сусідніми, ізоляція функціональних груп, стеричні угрупування, підвищення в'язкості середовища в процесі реакції та інші причини). Після закінчення реакції обов'язково визначають середню ступінь протікання реакції.

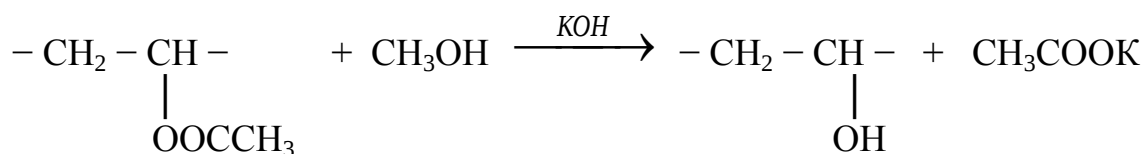
4.3.1 Лабораторна робота № 15

Отримання полівінілового спирту

Вихідні речовини: полівінілацетат – 5 г; метанол – 100 см³; 10- нормальний розчин КОН в метанолі – 2,3 см³; ацетон – 100 см³.

Устаткування: двогорла круглодонна колба на 200 см³; крапельна лійка на 10 см³; склянка на 10 см³; склянка на 250 см³; лійка Бюхнера; кристалізатор; мішалка.

Реакцію проводять за схемою:



Методика синтезу: у колбу, обладнану мішалкою і крапельною лійкою, завантажують 5% розчин полівінілацетату в метанолі і при перемішуванні додають 2-3 мл 10-нормального розчину КОН в метанолі. Через 30 хвилин спостерігається желатинізація маси, яка надалі переходить в порошок – полівініловий спирт.

Масу залишають на 24 години. При цьому осад повністю відділяється від рідини. Потім його відфільтровують на лійці Бюхнера, розчиняють в теплій воді і прикапують при перемішуванні в колбу, в якій вже знаходиться 100 см³ ацетону. Осад, який з'являється, знов відфільтровують на лійці Бюхнера, миють ацетоном і висушують на повітрі, а потім у вакуумній шафі. Вихід становить 95 % мас. від теоретичного.

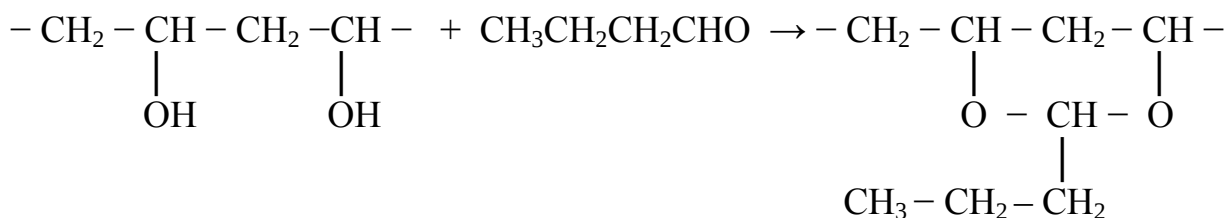
4.3.2 Лабораторна робота № 16

Отримання полівінілбутиралу

Вихідні речовини: полівініловий спирт – 50 г; масляний альдегід свіжоперегнаний – 21 г; фосфорна кислота – 0,5 г; емульгатор (мерсолан) – 500 см³; ацетон – 30 г; етанол – 30 г.

Устаткування: тригорла колба на 500 см³; зворотний холодильник; термометр до 100 °С; лійка Бюхнера; кристалізатор; конічна колба на 50 см³ – 2 шт.; мішалка з затвором; водяна баня.

Реакція протікає за схемою:



Методика синтезу: у тригорлій колбі, обладнаній мішалкою, зворотним холодильником і термометром, розчиняють 50 г полівінілового спирту в 200 см³ дистильованої води при 60 – 80°С. Додають емульгатор і перемішують протягом 30 хвилин. Потім при температурі 50–60°С через зворотній холодильник вливають 21 г масляного альдегіду (рН = 4–6).

Якщо на протязі 30 хвилин полівінілбутираль не виділяється у вигляді осаду, необхідно в реакційну суміш ввести три краплі фосфорної кислоти. Якщо знов через 15 хвилин полімер не виділяється, то треба додати ще 3 краплі фосфорної кислоти. Це повторюють через кожні 20 хвилин до повного

висадження полімеру. Суміш витримують при 50–60°C ще 2–3 години, відфільтровують осад на лійці Бюхнера, промивають 500 см³ дистильованої води, потім 500 см³ 1 % по масі водного розчину аміаку і під кінець 1 л дистильованої води. Продукт сушать при кімнатній температурі в вакуумній шафі.

Перевіряють розчинність зразків полівінілбутиралу (кількістю по 0,25 г) в ацетоні і етанолі при кімнатній температурі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Коршак В.В. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
2. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1971. – 168 с.
3. Николаев Л.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.: Химия, 1966. – 783 с.
4. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 1976. – 287 с.
5. Азаров В.И., Цветков В.Е. Технология и применение связующих и полимерных материалов. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 215 с.
6. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластмасс. – М.: Высш. шк., 1971. – 322 с.

