



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»

Факультет природничих наук

Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ТА ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З КУРСУ «ХІМІЯ
ВМС»

Івано-Франківськ, 2019

Рекомендовано до друку Вченою радою Факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (протокол № 5 від 28 травня 2019 року)

Рецензенти:

Сиротинська І.Д., доцент кафедри біологічної та медичної хімії імені Г.О. Бабенка, ДВНЗ “Івано-Франківський національний медичний університет”, кандидат хімічних наук.

Хацевич Ольга Мирославівна, доцент кафедри хімії факультету природничих наук ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, кандидат технічних наук

Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р. / Факультет природничих наук; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – Івано-Франківськ, 2019. – 92 с.

Ці методичні вказівки призначені для студентів III-IV курсів усіх форм навчання факультету природничих наук спеціальності “Хімія” для виконання лабораторних робіт із розділів хімії високомолекулярних сполук, що вивчаються у VI семестрі згідно навчального плану спеціальності “Хімія”.

Методичні вказівки включають 7 розділів. У розділах розглянуті методики одержання полістиролу, полівінілового спирту, полівінілформалю, новолачної та резольної смоли, поліакриламід, співполімерів стиролу з метилметакрилатом, бензилового ефіру полівінілового спирту. Також у кожному розділі розглядаються загальні відомості та практичні завдання пов’язані з цими сполуками. Усі розділи містять тестові завдання.

Методична розробка призначена для викладачів та студентів.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| Розділ 1. Реакції полімеризації. Отримання полістиролу радикальною полімеризацією стиролу в емульсії..... | 4 |
| Розділ 2. Реакції полімеризації. Одержання полівінілового спирту..... | 17 |
| Розділ 3. Одержання полівінілформалю ацилюванням полівінілового спирту..... | 31 |
| Розділ 4. Синтез полівінілформалю в розчиннику..... | 41 |
| Розділ 5. Реакції поліконденсації. Одержання новолачної і резольної смол..... | 50 |
| Розділ 6. Реакції полімеризації. Синтез поліакриламід у розчиннику... | 63 |
| Розділ 7. Реакції полімеризації. Одержання співполімеру стиролу з метилметакрилатом..... | 70 |
| Розділ 8. Одержання бензолowego ефіру полівінілового спирту..... | 74 |
| Список використаних джерел..... | 87 |
| Додатки..... | 90 |

РОЗДІЛ 1

Реакція полімеризації. Отримання полістиролу радикальною полімеризацією стиролу в емульсії Лабораторна робота № 1

1. Тема: Отримання полістиролу радикальною полімеризацією стиролу в емульсії

2. Мета: Використовуючи 5 г стиролу добути полістирол полімеризацією в блоці.

3. Реактиви та обладнання:

- 3.1. стирол,
- 3.2. перегнаний нестабілізований, – 15 г;
- 3.3. кислота олеїнова – 1 г;
- 3.4. натрію гідроксид – 0,5 г;
- 3.5. калію персульфат – 0,3 г;
- 3.6. вода дистильована – 100 мл;
- 3.7. галун алюмокалійовий,
- 3.8. концентрований розчин – 50 мл;
- 3.9. папір фільтрувальний.

Посуд та інструменти:

- 3.10. колба тригорла на 250–500 мл з мішалкою,
- 3.11. гідрозатвором,
- 3.12. зворотним холодильником і термометром;
- 3.13. циліндр мірний або мензурка на 100–200 мл;
- 3.14. циліндр мірний на 20–50 мл;
- 3.15. циліндр мірний або мірна пробірка на 5–10 мл;
- 3.16. лійка скляна; лійка Бюхнера; колба Бунзена; шпатель;
- 3.17. ваги лабораторні з дискретністю 0,01 г, різноваги; електромотор з ЛАТРом; плитка електрична; баня водяна;
- 3.18. вакуумний насос водострумний; термошафа.

4. Теоретичні відомості

Хімічна галузь, як і наука з хімії ВМС, розвивалась складним шляхом дослідження і встановлення структури природних біополімерів, а потім – пошуками синтетичних замінників цих матеріалів. Виникли нові галузі промисловості (синтетичний каучук, штучні волокна, лаки і фарби, будівельні матеріали), були синтезовані нові за властивостями ВМС і виникла галузь синтезу пластичних мас, елементарно-органічних ВМС, полімерних волокон, що дають матеріали з властивостями, яких не існує в природі.

Таким чином ми поділяємо ВМС на природні і синтетичні сполуки. Це речовини, які складаються з макромолекул, утворених приєднанням великого числа малих молекул мономерів одна до одної. Малі молекули, які в комбінації утворюють макромолекулу, називають мономерами, а реакції утворення ВМС – полімеризацією і поліконденсацією.

Полімеризація – це послідовне сполучення однакових молекул у більші. Реакції полімеризації особливо характерні для ненасичених сполук. Так, наприклад, з етилену утворюється високомолекулярна сполука – поліетилен. Сполучення молекул етилену відбувається за місцем розриву подвійного.

До кінців таких молекул (макромолекул) приєднуються які – небудь вільні атоми або радикали (наприклад, атоми гідрогену з етилену). Продукт реакції полімеризації називається полімером (від грецького полі – багато, мерос – частина), а вихідна речовина, що вступає в реакцію полімеризації, називається мономером.

Полімер – речовина з дуже високою молекулярною масою, молекула якої складається з великої повторюваних угруповань, що мають однакову будову. Ці угруповання називають елементарними ланками, або структурними одиницями. Наприклад, елементарною ланкою поліетилену є угруповання атомів – $\text{CH}_2\text{-CH}_2$.

Число елементарних ланок, що повторюються в макромолекулі, називається ступенем полімеризації (позначається n). Залежно від ступеня полімеризації з одних і тих самих мономерів можна добувати речовини з

різними властивостями. Так, поліетилен з короткими ланцюгами ($n = 20$) є рідиною, що має властивості мастил. Поліетилен з довжиною ланцюга в 1500-2000 ланок – це твердий, але гнучкий пластичний матеріал, з якого можна виготовляти плівки, пляшки та інший посуд, еластичні труби тощо. Нарешті, поліетилен з довжиною ланцюга в 5-6 тис. ланок є твердою речовиною, з якої можна виготовляти литі вироби, тверді труби, міцні нитки. Якщо у реакції полімеризації бере участь невелика кількість молекул, то утворюються низькомолекулярні речовини, наприклад димери, тримери і т. д. Умови перебігу реакцій полімеризації дуже різноманітні. В деяких випадках необхідні катализатори і високий тиск. Але основним фактором є будова молекули мономеру. В реакцію полімеризації вступають ненасичені сполуки за рахунок розриву кратних зв'язків.

У макромолекулах ВМС можуть міститися сотні, тисячі, десятки тисяч і більше молекул мономерного ланцюга. Молекулярна маса (ММ) полімерів може досягати декількох мільйонів. Однак більшість полімерів, що знайшли практичне застосування, мають ММ – 5000–200000.

З огляду на хімічну класифікацію немає принципової відмінності між ВМС і НМС. Особливі властивості ВМС є наслідком великої молекулярної маси (ММ) і розмірів молекул. Наприклад, НМС: $CH_2 = CHCl$ – вінілхлорид; ВМС: $(-CH_2 - CHCl)_n$ – полівінілхлорид. Наведемо основні відмінності.

Розчини ВМС, навіть розведені, мають дуже велику в'язкість, значно більшу, ніж концентровані розчини НМС.

ВМС розчиняються значно повільніше, з попереднім набуханням. ВМС розчиняються гірше, ніж НМС, і коло розчинників обмежене.

Відомі методи очищення (перегонка, перекристалізація) не можна застосовувати до ВМС.

Поняття “хімічно чиста” речовина має відносне значення для ВМС, оскільки макромолекули різняться довжиною ланцюга й мають залишки НМС (ініціатори, емульгатори, розчинники).

ВМС відрізняються особливими фізико-механічними властивостями: еластичністю, релаксацією, зворотною деформацією, пружністю.

Характер протікання хімічних реакцій із ВМС:

- ВМС, як правило, реагують повільніше, ніж НМС;
- у ВМС часто процеси приєднання й заміщення не йдуть до кінця;
- ВМС здатні змінювати властивості під час дії невеликих кількостей реагентів.

До ВМС прийнято зараховувати речовини з $MM > 5000$, а до НМС – з $MM < 500$. Речовини з проміжною MM називають олігомерами (з грец. *оліго* – небагато, *мерос* – частина).

Співполімери – ВМС, що містять два або три типи елементарних ланок. З допомогою співполімеризації можна в широкому діапазоні змінювати властивості полімеру, синтезувати ВМС із заздалегідь заданими властивостями.

Молекулярна маса (MM) має першочергове значення в синтезі й застосуванні полімерів. Механічні властивості суттєво залежать від MM . Механічна міцність починає виявлятися тільки коли $MM > 5000-10000$. Велике значення має можливість регулювання MM шляхом використання різних методів синтезу полімерів.

Поняття молекулярної маси для НМС і ВМС не адекватні. ВМС відрізняються полідисперсністю – неоднорідністю молекулярної маси. Це зумовлено статистичними закономірностями реакцій їх утворення. Тому навіть “найчистіший” полімер є набором макромолекул з різною довжиною ланцюга, а значить різною MM .

Коли говорять про молекулярну масу, мають на увазі середню MM . Існують різні методи визначення середньої MM полімеру: світлорозсіювання, ультрацентрифугування, осмометричний метод, метод віскозиметрії. Молекулярні маси, визначені різними методами, як правило, не збігаються. Деякі методи малочутливі до молекул великого розміру, а іншими методами погано визначаються MM невеликих молекул. Тобто для макромолекул залежність параметра, який визначають, від розміру макромолекули не є

постійною. Тому залежно від методу визначення розрізняють такі молекулярні маси ВМС:

середньочислова (M_n);

середньомасова (M_w);

середньов'язкісна (M_v).

Середньочислова молекулярна маса визначається під час оцінки осмотичного тиску, тобто осмометричним методом. Ебуліоскопія і кріоскопія (найточніші й найзручніші методи для НМС) для ВМС не придатні.

Середньомасову молекулярну масу визначають світлорозсіюванням.

Полімеризацію стиролу в промисловості проводять у присутності ініціатора радикального типу блочним, емульсійним або суспензійним методом. ММ технічного ПС коливається від 50 до 300 тисяч. Будова – приєднання “голова-хвіст”. ПС – безбарвна склоподібна речовина, що пропускає до 90 % випромінювання видимої частини спектра ($d=1,05$). За 250-300 °С розкладається з утворенням стиролу й деяких інших продуктів.

Блокова полімеризація

Полімеризація за цим методом проводиться за допомогою заливання суміші мономера з ініціатором у форми. Її ще називають – полімеризація в масі мономера. Іноді додають пластифікатор і барвник. Залиті форми витримують при певній температурі. Основною складністю, на яку доводиться наражатись під час блокової полімеризації, є відведення тепла, що утворюється під час екзотермічної реакції. Внаслідок поганої теплопровідності реакційної маси відбувається місцеве перенагрівання, внаслідок чого швидкість перетворення і ступінь полімеризації в різних місцях блока неоднакові (менший ступінь полімеризації в середині, більший – на поверхні). Чим товстіший блок, тим важче одержати технічно придатний зразок полімеру з однорідними властивостями по всій масі без внутрішніх напружень.

Локальні перенагрівання є причиною утворення неоднорідного за структурою полімеру з розгалуженими макромолекулами. Крім цього, молекулярна маса полімеру невисока.

Значним досягненням є безперервний метод полімеризації чистого мономера, так звана безперервна блокова полімеризація. Її здійснюють у реакторах колонного типу. Мономер подається в верхню секцію колони і в міру того, як відбувається полімеризація, переходить з секції в секцію. Перевагою безперервного методу порівняно з періодичною полімеризацією є більша продуктивність, можливість автоматизації процесу і більша однорідність продукту. Блоковим методом одержують полістирол, поліметилметакрилат тощо. Перевагою блокового методу є висока чистота полімерного матеріалу.

Полістирол — термопластичний полімер лінійної будови:

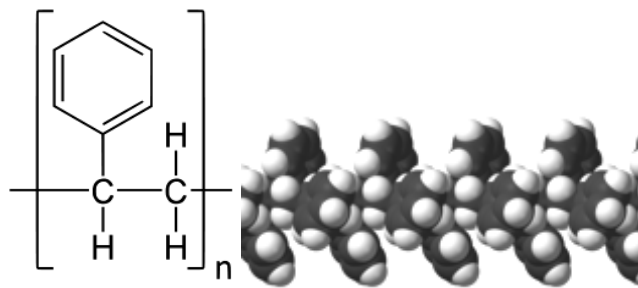


Рисунок 1.1. Будова полістиролу.

Полістирол одержують полімеризацією стиролу за вільнорадикальним чи іонним механізмом. Більш широко застосовується метод радикальної полімеризації за наявності різних ініціаторів (перекисів, гідроперекисів і нітрогенвмісних сполук).

Полістирольні пластики випускаються таких основних видів:

- 1) полістирол загального призначення;
- 2) пінополістирол;
- 3) кополімери стиролу;
- 4) полімери похідних стиролу;
- 5) удароміцний полістирол.

Полістирол використовується індивідуально як хороший конструкційний матеріал без застосування армуючих компонентів і наповнювачів. Для того щоб мати загальне уявлення про такий унікальний полімер, треба враховувати, що існують полістирольні волокна (нитки).

Полістирол загального призначення залежно від способу одержання

випускається блоковий, суспензійний і емульсійний.

Блоковий полістирол використовують для електроізоляційних виробів (марка Д) і для технічних виробів та виробів широкого вжитку (марка Т).

Емульсійний полістирол марки А використовується для технічних виробів і виробів широкого вжитку, марки Б — для одержання пінопласту.

Вадю блокового полістиролу є його крихкість.

ПС має високу стійкість до води, кислот, лугів. Розчинний в ароматичних вуглеводнях (бензен, толуен), складних ефірах (етилацетат, бутилацетат), ДХЕ, але нерозчинний у бензині й спирті.

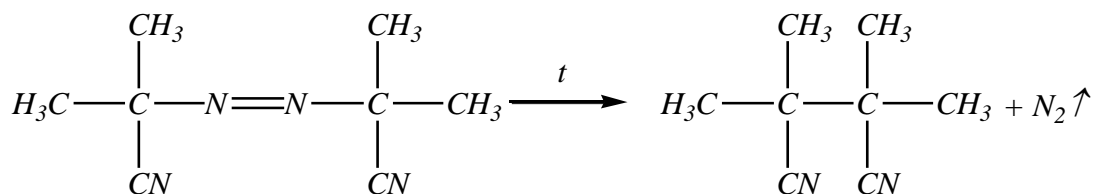
Високі показники має електроізоляційна плівка, нитки діаметром 0,4-0,8 мм і «спеціальні нитки» діаметром 0,02-0,08. Внаслідок високої текучості за високих температур його зручно переробляти методом лиття під тиском. Плівки не міцні, тому видуванням не переробляються.

Співполімери стиrolу з бутадієном – каучук СКС – має кращі механічні властивості, ніж полібутадієн. Широке застосування має ударостійкий полістирол – привитий співполімер, який виробляють шляхом полімеризації стиrolу у присутності 5-20 % каучуку (у блоці або суспензії).

Кополімери стиrolу з вінілнафталіном, аценафтиленом, з метилстиролом, з акрилонітрилом, з метилметакрилатом широко застосовуються в техніці.

Пінополістирол.

Якщо попередньо змішати тонко дисперсний порошок ПС із пороутворювачем – динітрилом ізомасляної кислоти – і нагріти відпресовану заготовку до температури розм'якшення, можна отримати пінопласт. Можна спінювати за рахунок легколетких рідин (ізопентан), якими попередньо насичують суспензійний полімер. Пінопласт ПС – виключно легкий (~ у 50 разів легше води) водостійкий матеріал, достатньо міцний, з прекрасними тепло- й звукоізоляційними властивостями. Пінопласт ПС застосовується в будівництві, холодильній техніці, машино- й суднобудівництві.



Пінопласти на основі полістиролу мають невелику об'ємну масу (0,01-0,1 г/см³), високі показники тепло- і звукоізоляційних, електричних властивостей, плавучість, хімічну стійкість, водостійкість. Можуть бути одержані полістироли зі зниженою горючістю.

АБС-акрилонітрильні бутадієн-стирольні пластики одержують емульсійною полімеризацією стиролу й акрилонітрилу в присутності полібутадієну. Міцність на удар таких речовин набагато вища, ніж у чистого полістиролу. Також широко застосовується удароміцний полістирол у таких виробках, як двері і внутрішні частини побутових холодильників, корпуси телевізорів і радіоприймачів, телефонних апаратів, труби, кухонні меблі.

5. Зміст роботи

5.1. ОТРИМАННЯ ПОЛІСТИРОЛУ РАДИКАЛЬНОЮ ПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ СТИРОЛУ В ЕМУЛЬСІЇ

Методика роботи

Збирають установку для полімеризації (рис. 2). Установка є збіркою, яка містить тригорлу колбу 1, оснащену мішалкою з гідрозатвором 2, приєднаною до електромотора 3, термометром 4, зворотним холодильником 5. Збірку встановлюють над електроплиткою 6 з водяною банею 7 так, щоб заповнена реакційною масою частина колби була занурена у воду, але не торкалася дна водяної бані. (Термометр можна встановлювати безпосередньо у водяну баню, враховуючи, що температури води в бані і реакційної маси відрізняються на 3–4 °С). Швидкість обертання мішалки регулюють ЛАТРОм (на рисунку не показаний), до якого підключений електромотор.

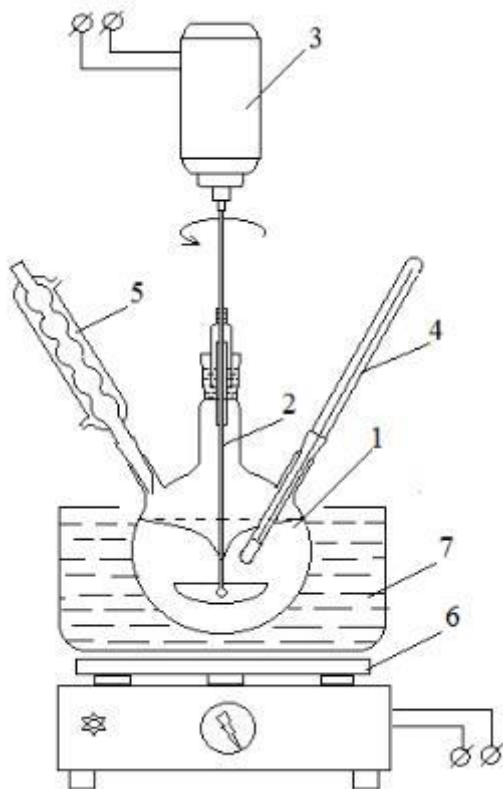


Рисунок 1.2. Установка для полімеризації

перемішування і утворення в колбі піни додають стирол. Персульфат розчиняють в залишку від 100 мл води і додають до вмісту колби.

У завантажувальне горло колби вводять термометр або закривають його пробкою, і суміш нагрівають при постійному перемішуванні 0,5 ч при 70 °С і 2–2,5 ч при 80–85 °С

До реакційної маси додають розчин галуни для коагуляції латексу. Через 30–40 хвилин після утворення коагуляту його відділяють від маточника на лійці Бюхнера, промивають водою до відсутності реакції на сульфат-іони сушать в термошафі при 60–70 °С до постійної маси. Визначають вихід продукту.

ТЕСТИ

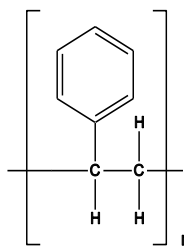
1. Високомолекулярними сполуками (ВМС), називають речовини складної хімічної будови з молекулярною масою ...

- a. 10^4 - 10^6 атомних одиниць маси.
- b. 10^{-4} - 10^{-6} атомних одиниць маси.
- c. 10 - 10^3 атомних одиниць маси.
- d. 10^2 - 10^{20} атомних одиниць маси.

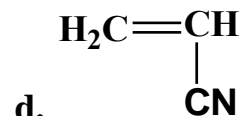
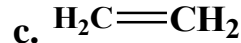
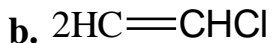
Після збірки і перевірки працездатності установки (правильність фіксації колби і холодильника, центрівка і регульованість обертання мішалки), через бічне горло за допомогою лійки вводять реагенти в такій послідовності. Вливають 50 мл води, додають гідроокис натрію, включають перемішування і нагрів. Після досягнення температури 50 °С у колбу додають олеїнову кислоту. Залишки олеїнової кислоти в циліндрі (пробірці) енергійно струшують з теплою водою і виливають у колбу. Через 3–5 хвилин

e. $10 - 10^2$ атомних одиниць маси.

2. Вкажіть формулу полістиролу?



a.



3. Вкажіть, що не входить до характеру протікання хімічних реакцій із ВМС:

a. НМС, як правило реагують повільніше, ніж ВМС;

b. ВМС, як правило реагують повільніше, ніж НМС;

c. У ВМС часто процеси приєднання й заміщення не йдуть до кінця;

d. ВМС здатні зміцнювати властивості під час дії невеликих кількостей реагентів.

4. Яким методом не можливо визначити ММ полімеру?

a. перекристалізацією

b. Методом віскозиметрії

c. Ультрацентрифугуванням

d. Світлорозсіювання

5. Вкажіть речовини, з якою ММ прийнято зараховувати до ВМС?

a. $\text{MM} > 5000$,

b. $\text{MM} < 500$,

c. $\text{MM} < 5000$

d. $\text{MM} > 500$

6. У чому не розчинний полістирол?

a. Бензині і спирті;

b. Кислотах, лугах;

c. Ароматичних вуглеводнях (бензен, толуен);

d. Складні ефіри (етилацетат, бутилацетат).

7. Розчини високомолекулярних сполук одержують:

- A. Розчиненням у відповідному розчиннику
- B. Реакцією полімеризації
- C. Реакцією поліконденсації
- D. Диспергуванням
- E. Пептизацією

8. В якій послідовності вливають реагенти у колбу в даній роботі?

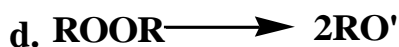
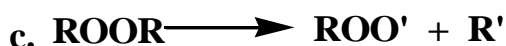
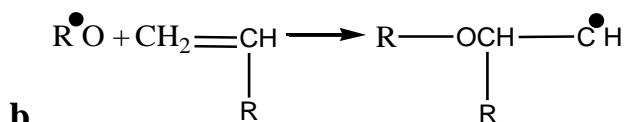
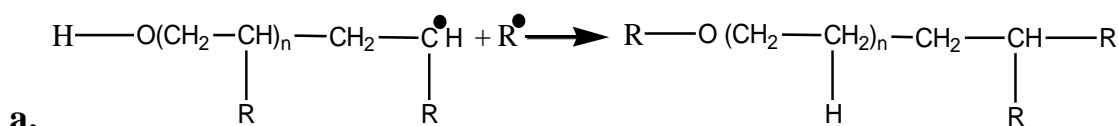
a. Вода, гідроксид натрію, включаємо перемішування і нагрівання, додаємо олеїнову кислоту;

b. Вода, олеїнова кислота, перемішуємо і нагріваємо, додаємо натрій гідроксид;

c. Натрій гідроксид, олеїнова кислота, перемішуємо і нагріваємо, додаємо воду;

d. Вода, натрій гідроксид, олеїнова кислота, перемішуємо і нагріваємо.

9. Вкажіть рівняння обриву ланцюга рекомбінацією?



10. Чим можна збільшити швидкість розкладу пероксидних ініціаторів?

- a. Температурою
- b. Тиском
- c. Об'ємом
- d. Часом

Задачі

1. Обчисліть ступінь полімеризації поліетену, якщо середня молекулярна маса його становить:

I варіант а) 19600; б) 16520; II варіант а) 22400; б) 18 200.

I варіант а) 19600; б) 16520.

Формула поліетилену $(C_2H_4)_n$, де n - ступінь полімеризації, тоді $Mr(C_2H_4)_n = (2 \cdot Mr(C) + 4 \cdot Mr(H)) \cdot n = (2 \cdot 12 + 4 \cdot 1) \cdot n = 28n$.

Складаємо рівняння і розв'язуємо його.

$$\begin{array}{ll} \text{а) } 28n = 19600 & \text{б) } 28n = 16520 \\ n = 19600 : 28 & n = 16520 : 28 \\ n = 700 & n = 590 \end{array}$$

II варіант а) 22400; б) 18 200.

Формула поліетилену $(C_2H_4)_n$, де n - ступінь полімеризації, тоді $Mr(C_2H_4)_n = (2 \cdot Mr(C) + 4 \cdot Mr(H)) \cdot n = (2 \cdot 12 + 4 \cdot 1) \cdot n = 28n$.

Складаємо рівняння і розв'язуємо його.

$$\begin{array}{ll} \text{а) } 28n = 22400 & \text{б) } 28n = 18200 \\ n = 22400 : 28 & n = 18200 : 28 \\ n = 800 & n = 650 \end{array}$$

2. Зразок вулканізованого каучуку масою 2,4 г помістили в бензин. За 9,0 годин витримання його в бензині за температури 298 К маса зразка ВМС стала 3,1 г. Обчислити ступінь набрякання даної ВМС у відсотках.

Розв'язування. Обчислюємо ступінь набрякання ВМС у відсотках за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_p}{m_0}$$
$$\alpha = \frac{3,1 - 2,4}{2,4} * 100 = 29,16$$

Відповідь: $\alpha = 29,16 \%$.

3. У зразку ВМР містяться 0,5 молярної частки з молекулярною масою 100000 і 0,5 молярної частки з молекулярною масою 200000. Розрахуйте середньочисельну і середньомасову молекулярні маси наведеного зразка.

4. Волокно «Анід» добувають поліконденсацією гексамілендіамін $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$ і адипінової кислоти $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$. Складіть рівняння поліконденсації. Яка маса вихідних речовин необхідна для добування поліконденсату масою 5т, якщо виробничі витрати становлять 5%.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Практичне значення в житті і діяльності людини полімерних сполук.
2. Дати пояснення: що таке полімер, мономер, олігомер, співполімер, ступінь полімеризації, структурна ланка? Як визначається молекулярна маса полімеру?
3. Фізичні властивості полістиролу, його використання.
4. Хімічні властивості стиролу та полістиролу.
5. Практичне значення полістиролу в житті і діяльності людини.
6. Хімічні властивості пероксиду бензоїлу.
7. Класифікація полімерів на основі стиролу.
8. Правила техніки безпеки при виконанні цієї роботи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Літковець О.К., Похмурська М.В. Полімерні сполуки, методичні вказівки з курсу «Органічна хімія». – Львів: ДУЛП, 1996 (с.47).
2. Храпкина М. Н. Практикум по неорганической химии. - Л: Химия, 1988 (с.276).

РОЗДІЛ 2

Реакція полімеризації. Одержання полівінілового спирту Лабораторна робота № 2

- 1. Тема.** Одержання полівінілового спирту
- 2. Мета.** Одержати полівініловий спирт, лужним гідролізом використовуючи полівінілацетату.

3. Реактиви та обладнання.

- 3.1. Полівінілацетат – 5 г.
- 3.2. Етанол – 36 мл.
- 3.3. Їдкий натр – 20% спиртовий рзчин.
- 3.4. Тригорла колба на 250 мл.
- 3.5. Механічна мішалка.
- 3.6. Зворотний холодильник.
- 3.7. Термометр (100 °C).
- 3.8. Водяна баня.

4. Теоретичні відомості.

Хімічні перетворення полімерів.

Синтетичні полімери (вироблені штучним шляхом) хімічна промисловість отримує за допомогою реакцій полімеризації і поліконденсації.

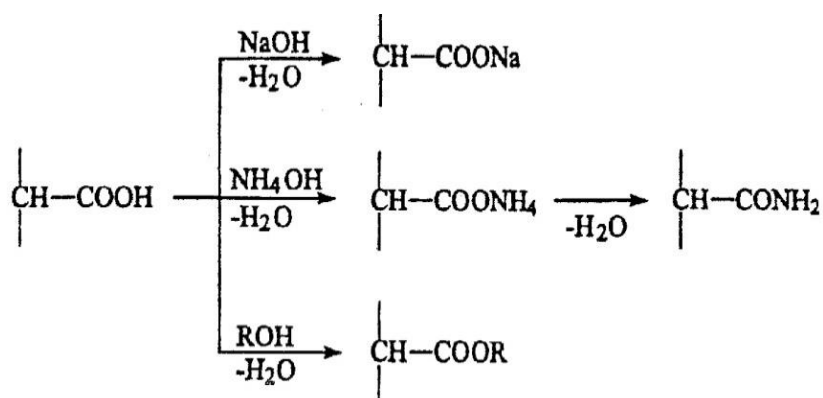
В основі реакції полімеризації лежить процес з'єднання (за допомогою ковалентних зв'язків) один з одним мономерів (молекул низькомолекулярної сполуки), які і формують високомолекулярна сполука (синтетичний полімер).

В ході процесу полімеризації відбувається розкриття подвійних зв'язків в молекулах ненасичених вуглеводнів, які потім з'єднуються один з одним в одну макромолекулу гігантських розмірів. При розриві подвійного зв'язку вивільняється атом з високою реакційною активністю, званий радикалом, у якого є непарний електрон. Після цього, радикал з'єднується з іншим радикалом (при цьому обидва вони отримують парні електрони), даючи тим самим старт утворенню полімерного ланцюга.

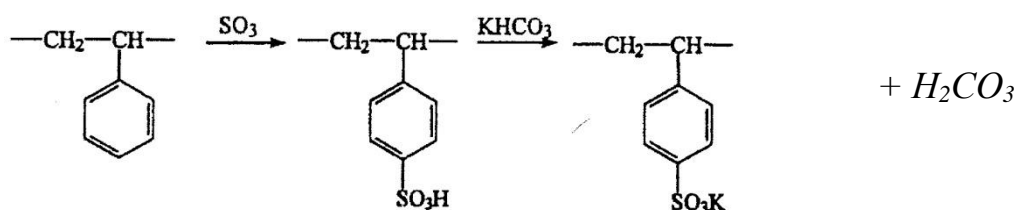
Полімери, отримані з мономерів, що містять функціональні групи, є багатофункціональними сполуками і зберігають здатність цих груп до подальших реакцій. Вони можуть реагувати з низькомолекулярними сполуками, утворюючи при цьому нові високомолекулярні сполуки. Перебіг таких реакцій може відбуватися із збереженням лінійної будови вихідного ланцюга полімеру або утворювати міжмолекулярні зв'язки із формуванням просторово-зшитої структури.

Лінійна будова молекул полімеру зберігається у разі, коли функціональні групи реагують із монофункціональними або двофункціональними сполуками.

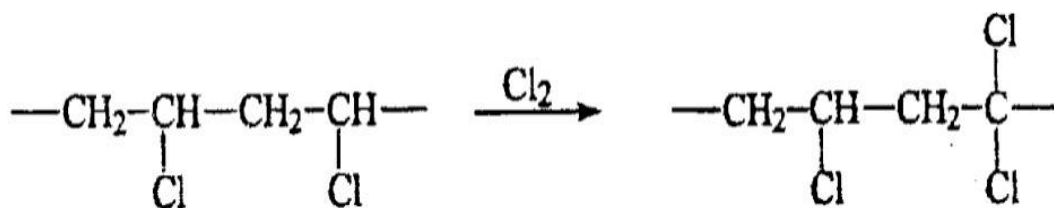
Прикладом цього можуть бути такі реакції: *реакції карбоксильних груп полікислот:*



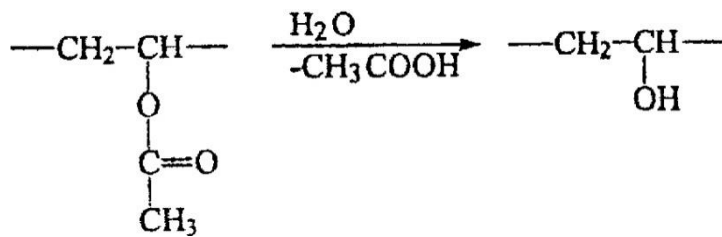
сульфування полістиролу:



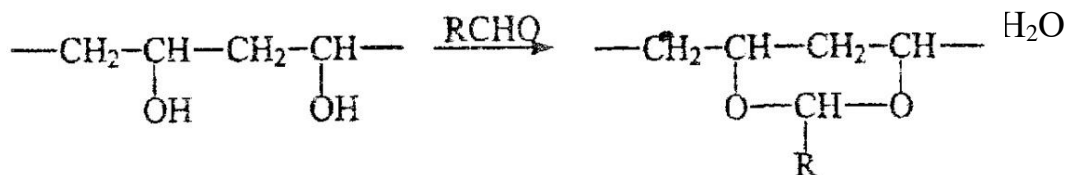
хлорування поліхлорвінілу:



отримання полівінілового спирту з полівінілацетату:



отримання поліацеталів:



Отримані за наведеними вище реакціями продукти відрізняються від вихідних полімерів фізичними і хімічними властивостями, змінюється їх розчинність, температура перетворення, здатність до забарвлення, витривалість до дії атмосфери та інших чинників.

Полімери з просторово-зшитою будовою отримують у випадку дво- або багатофункціональних низькомолекулярних сполук, здатних реагувати з реакційноздатними групами лінійних полімерів, з'єднуючи сусідні ланцюги за допомогою утворення відповідних містків. Останні реакції проводять при перетворенні полімерів, тому що утворювані продукти стають нерозчинними і неплавкими. До таких реакцій належать вулканізація каучуків, затверднення епоксидних, поліефірних, фенолоформальдегідних та інших смол.

Реакційна здатність функціональних груп і атомів в полімері не залежить від його молекулярної маси і є такою самою, як і в мономері. Для прикладу, константа швидкості гідролізу ацетатних груп в полівінілацетаті і вінілацетаті є однаковою.

Реакції полімерів, що містять функціональні групи, є, переважно, подібними до реакцій низькомолекулярних сполук, але у разі полімерів можна виділити такі загальні риси:

1. У процесі реакції, під впливом температури і кисню, відбувається часткова деструкція молекул полімеру, яка призводить до зменшення молекулярної маси, а також до утворення нових функціональних груп. З цієї

причини хімічні реакції полімерів необхідно проводити при якомога нижчих температурах і в середовищі інертного газу.

2. Розчини полімерів, навіть при невисокій концентрації, мають значну в'язкість, яка утруднює вільний рух молекул і реакції функціональних груп.

3. Внаслідок багатофункціональності полімерів або нерегулярності системи в молекулі можуть спостерігатися побічні реакції, в результаті внутрішньомолекулярних реакцій можуть утворюватись циклічні сполуки, а при міжмолекулярних – поперечні зв'язки.

4. Реакції відбуваються в окремих кінцях, молекул, але здебільшого не досягається повна заміна функціональних груп. Причиною того може бути блокування функціональних груп сусідніми групами, ізоляція функціональних груп, стеричні утруднення, зміна в'язкості або досягнення рівноважного стану. На практиці регулюють ступінь перетворення полімерів і тим самим його властивості, підбираючи відповідні умови проведення реакції, а також концентрації реагентів.

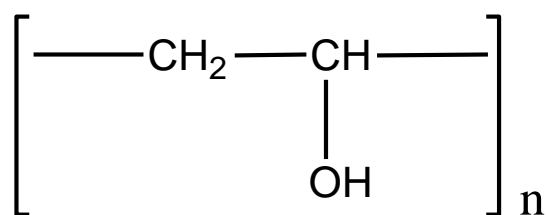
Хімічні реакції кінцевих груп полімерів можна використовувати для отримання блочних і привитих співполімерів, а також для визначення їх молекулярних мас за допомогою титрування.

Приклади високомолекулярних сполук, отримуваних за реакціями перетворення полімерів. Полівініловий спирт

Полівініловий спирт отримують гідролізом полівінілацетату. Полімер має лінійну будову і містить 1-5 % залишкових ацетатних груп. За звичайних умов це білий порошок. В тонких виробках частково прозорий. Густина полімеру 1,29 г/см³, повністю нетоксичний, розчиняється в холодній воді тим краще, чим менше має залишкових ацетатних груп. Поряд з тим він розчинний в гліколях, гліцерині, фенолах. Нерозчинний в одноатомних спиртах, кетонах, складних ефірах, аліфатичних і ароматичних вуглеводнях. Стійкий до дії олій, жирів і мастил.

Його використовують для виробництва в'язаних виробів і хірургічних ниток, а також для синтезу полівінілацетатів.

Полівініловий спирт, ПВС, Polyvinil alcohol (USP) – синтетичний водорозчинний полімер аліфатичного ряду, що має гідроксильні групи і належить до полімерів і співполімерів вінілацетату. Має формулу $(C_2H_4O)_n$.



де n - число структурних одиниць мономерів у макромолекулі (коефіцієнт або ступінь полімеризації). Цінність для комерційної придатності олігомерів знаходиться в межах 500-5000, що відповідає мол. м. приблизно 20 000-200 000 (таблиця).

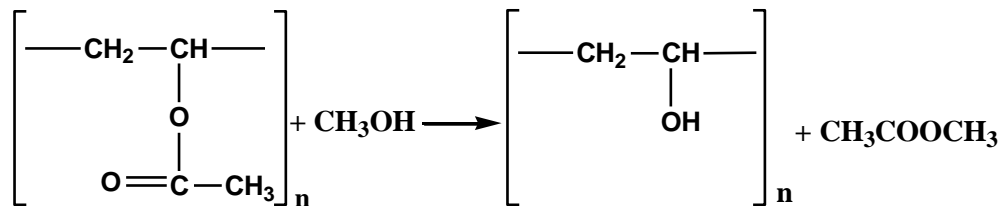
Полівініловий спирт – штучний, водорозчинний, термопластичний полімер. **Термопласти** – лінійні полімери, що при нагріванні переходять в текучий стан і тверднуть при охолодженні. Синтез ПВС здійснюється реакцією лужного/кислотного гідролізу або алкоголіз складних полівінілових ефірів. Основною сировиною для отримання ПВС служить полівінілацетат (ПВА). На відміну від більшості полімерів на основі вінілових мономерів, ПВС не може бути отриманий безпосередньо з відповідного мономера - вінілового спирту (ВС). Деякі реакції, від яких можна було б очікувати отримання мономерного ВС, наприклад приєднання води до ацетилену, гідроліз монохлоретилена, реакція етиленмонохлоргідрину з NaOH, призводять до утворення не вінілового спирту, а ацетальдегіду. Ацетальдегід і ВС являють собою кето- і енольну таутомерні форми одного і того ж з'єднання, з яких кето-форма (ацетальдегід) є набагато більш стійкою, тому синтез ПВС з мономера – неможливий

Таблиця 2.1. Комерційні види полівінілового спирту

| Вид | Мол. маса | Динамічна в'язкість 4 % водного розчину при 20 °С, мПа·с |
|------------------|-----------|--|
| Низька в'язкість | ~20 000 | 4,0-7,0 |

| | | |
|-------------------|----------|-----------|
| Середня в'язкість | ~130 000 | 21,0-33,0 |
| Висока в'язкість | ~200 000 | 40,0-65,0 |

Одержують ПВС методом гідролізу полівінілацетату, найчастіше дією розчину натрію гідроксиду в метанолі.



Після відділення осаду його промивають водою, висушують. За фізико-хімічними властивостями розрізняють кілька марок повністю омиленого та частково омиленого продукту. Крім того, кожна марка може вироблятися вищого та першого ґатунку. ПВС являє собою гранульований порошок білого або слабо-жовтуватого кольору, нерозчинний в одноатомних низькомолекулярних спиртах і органічних розчинниках, розчинний у воді при нагріванні. Тпл – 228 °С (для повністю гідролізованої форми і 180-190 °С – для частково гідролізованої форми; питома гутина – 1,19-1,31 для твердої речовини при 25 °С і 1,02 для 10 % водного розчину при 25 °С; питома теплопровідність – 0,4 кал/г. Фізико-механічні властивості та в'язкість водних розчинів полімеру дуже залежать від його мол. м. (див. таблицю) та вмісту вінілацетатних ланок. ПВС, що має <3 % залишкових ацетатних груп, не розчиняється в холодній воді (лише набрякає), але розчиняється при нагріванні до 80-85 °С. Для розчинення ПВС необхідне подрібнення порошку (при розчиненні суміш нагрівається до ~90 °С). Іншими розчинниками, які розчиняють ПВС при нагріванні, є диметилсульфоксид, диметилформамід, гліколи, гліцерин. Розчинність у холодній воді значно збільшується при додаванні інших полімерів, розчинних у воді (карбоксиметилцелюлози, ПЕГ, крохмалю, декстрину та желатину). При додаванні гліцерину збільшуються еластичні властивості. 4 % водний розчин ПВС має рН 5,0-8,0. В'язкість водних розчинів помітно збільшується при

додаванні тетраборату натрію. В'язкість 8 % водного розчину через 4 доби зберігання збільшується у 2 рази, а при більш тривалому зберіганні він структурується і перетворюється на гель. Цей процес значно прискорюється при зниженні температури зберігання, підвищенні концентрації та мол. м. полімеру. При нагріванні на повітрі ПВС спочатку набуває жовтого кольору, не плавлячись, а потім темніє. Цей процес супроводжується термоокиснювальною деструкцією, що призводить до розриву макромолекул. Більш високомолекулярні полімери значно легше піддаються термоокиснювальній деструкції. ПВС починає розкладатись при температурі нижче Тпл. Термоокиснювальна деструкція проходить у кілька стадій: створення гідроперекисів, дегідратації й створення хромоформних груп, поява ненасиченості та карбонільних груп. ПВС має високу реакційну здатність, обумовлену наявністю гідроксильних груп. У водних розчинах полімер здатний створювати комплекси з йодом, борною кислотою та їх похідними, солями різних металів і органічних сполук (Мохнач І.М., 1979). Водний розчин ПВС при додаванні тетраборату натрію легко перетворюється на гідрогель унаслідок утворення міжмолекулярної хелатної сполуки, взаємодіючи гідроксильними групами з борат-іонами:



Гідрогелі — слабкозшиті, дуже набряклі системи, що містять до 95 % води.

У виробництві ліків ПВС застосовують як дезінтоксикатор, емульгатор, загущувач і стабілізатор суспензій, плівкоутворювач для капсул і таблеток, складовий компонент мазевих основ тощо. Зазвичай він використовується в такій концентрації: емульсії – 0,5 %; лосьйони для зовнішнього застосування – 2,5 %. ПВС використовується в розчинах для контактних лінз. Склеювальні

властивості 5 % водних розчинів ПВС вищі, ніж у крохмального клейстеру. За наявності ПВС підвищується міцність таблеток, але в сухому порошкоподібному вигляді полімер не виявляє зв'язувальної дії. Низькомолекулярний (мол. м. $10\ 000 \pm 2000$) 3 % розчин в ізотонічному (0,9 %) розчині натрію хлориду застосовують під торговою назвою Полідез, який є дезінтоксикатором при багатьох хворобах (перитоніт, ушкодження печінки, опіки і сепсис, інші септичні стани, панкреатит, холецистит тощо), повністю виводиться нирками протягом доби. 2,5-10 % розчини ПВС обумовлюють пролонгувальну дію антибіотиків, які застосовуються в офтальмологічній практиці, за рахунок створення легкорухомих комплексів за допомогою водневих зв'язків. Водні розчини ПВС у комбінації з антибіотиками забезпечують більш високу концентрацію й термін знаходження в тканинах, ніж інші лікарські форми (мазі, водні розчини) з антибіотиками. ПВС обумовлює пролонгувальну дію пілокарпіну, гоматропіну, скополаміну, атропіну, сульфапіридазину натрію, преднізолону, дексаметазону.

Особливо важливе значення мають тиксотропні гелі ПВС, які мають здатність плавитись при нагріванні та застигати при охолодженні. Їх отримують при взаємодії водних розчинів ПВС і різних сполук бору, йоду та інших зшивальних добавок. Останні створюють між ланцюгами макромолекул полімеру нестійкі зв'язки та просторову сітку, перетворюючи розчин на желеподібну масу. Тпл гелю можна регулювати, змінюючи співвідношення інгредієнтів, концентрацію і в'язкість ПВС. Гелі розплавляються при 50-70 °С і застигають при 30-45 °С. Швидкість їх розсмоктування в організмі регулюють шляхом використання полімерів різної мол. м., а також застосовуючи різні технологічні прийоми.

При додаванні до водного розчину ПВС розчину йоду в йодиді калію отримують комплекс синього кольору, який позбавлений подразливої дії, але зберігає притаманну йоду бактерицидну дію й знаходить широке застосування в медицині та ветеринарії. Такі ж властивості має полімер йодинолборат, до його складу входять два антисептики – йод і борна кислота, які при

імобілізації на ПВС втрачають свої негативні якості (подрознення, токсичність), але зберігають антисептичну дію протягом тривалого часу, яка вища за дію нітрату срібла і деяких антибіотиків. У структуру гелю ПВС можливе включення новокаїну, морфоцикліну, гепарину та інших діючих речовин. Так, реакцію приєднання натрію гепарину у водному розчині ПВС з рН 4,0 здійснюють з використанням зшивального агента глутарового альдегіду і отримують ковалентно зшитий інсулін – гідрогель.

Успішне використання ПВС як пролонгатора дії антибіотиків дозволило отримати очні плівки з антибіотиками. Плівки не тільки мають пролонговану дію, але й легко піддаються регулюванню їх еластичних властивостей; з них добре вивільняються й всмоктуються діючі речовини, а тому вони є більш ефективними, ніж очні краплі та мазі. Слід зазначити, що на сьогодні близько 20 % ПВС, отриманого у виробництві, використовується для одержання пакувальної плівки. Плівка на основі ПВС характеризується прозорістю, відсутністю токсичності, хімічною стійкістю та міцністю. Змінюючи природу (вид) і кількість пластифікатора, можна отримувати плівку різної еластичності та міцності. Для покращання механічних властивостей плівки найчастіше використовують гліцерин, а для надання антисептичних властивостей плівці вводять йод (йодовані ПВС плівки), ацетилпіридинію бромід або інші придатні для цього речовини. Плівки використовуються для пакування фармацевтичних препаратів та харчових продуктів. У плівку не рекомендується пакувати кислоти, луги і речовини, що утворюють гелі з ПВС (борна кислота, бура, деякі барвники).

Незважаючи на те, що ПВС давно використовується в медичній практиці як кровозамінник та дезінтоксикатор, його фармакологічні та токсикологічні властивості ще не достатньо вивчені, ПВС може ушкоджувати нирки та органи зору. Це явище залишається все ще недостатньо вивченим залежно від способу виробництва ПВС та вмісту домішок (мономерів). Установлений певний зв'язок між біологічною активністю ПВС та його мол. масою. За інших рівних умов зразки полімеру з мол. масою >30 000 мають більшу біологічну

активність, яка зростає у свою чергу із збільшенням кількості більш високомолекулярної фракції. Найбільший зв'язок між біологічною активністю і властивостями ПВС характеризує здатність зразків до гелеутворення. Останнім часом розроблена технологія виробництва ПВС, яка забезпечує відсутність токсикологічних властивостей кінцевого продукту. Такий низькомолекулярний медичний ПВС дозволений до використання.

5. Зміст роботи

5.1. Одержання полівінілового спирту.

Методика роботи

У тригорлу колбу на 250 мл з мішалкою, зворотним холодильником і термометром вносять 100 г 15%-го р-ну полівінілацетату, (розчиняють його на водяній бані за температури 50-60°C). Розчин озолоджують до 30-35°C і при неперервному перемішуванні в колбу поступово вливають, з крапельної лійки, спиртовий розчин лугу (1:5 мол.). По мірі омилення полівінілацетата полівініловий спирт осаджується з розчину. Тривалість реакції 2-3 год. Після чого суміш нагрівають до кипіння і продовжують гідроліз при кипінні ще протягом 20 хв. Полівініловий спирт відфільтровують на вакуумному фільтрі, промивають кілька разів невеликими порціями ацетону або спирту до нейтрального рН, сушать у вакуум-сушильній шафі при t 50-60°C, p -667-800 гПа (500-600 мм.рт.ст.). Для більш точної очистки одержаний продукт переводять в розчин, додаючи мінімальну кількість гарячої води, а відтак осаджують при інтенсивному перемішуванні спиртом чи ацетоном при нагріванні. Осаджений полімер фільтрують та сушать при тих же характеристиках до постійної маси.

Полівініловий спирт застосовують для формування водорозчинних волокон, плівок, як емульгатор при виготовленні ліків, в радіотехнічній промисловості і т. д.

Тести

- 1.** З наведених речовин полімером є

- a. ДНК.
- b. Глюкоза
- c. Етилен
- d. Бензол
- e. Ацетилен.

2. Полімеризація - це:

- a. Реакція взаємодії двох простих речовин.
- b. Взаємодія простої і складної речовин;

c. Реакція утворення високомолекулярної сполуки з низькомолекулярних речовин;

d. Реакція, в якій дві речовини обмінюються своїми компонентами;

3. Число елементарних ланок, що повторюється в макромолекулі, називається:

- a. Кислотністю.
- b. Основністю.
- c. Ступенем полімеризації;
- d. Ступенем дисоціації речовини;
- e. Молекулярною масою речовини;

4. Ступінь полімеризації у високомолекулярній сполуці $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_{40}$ дорівнює:

- a. 100.
- b. 40
- c. 30
- d. 10
- e. 50

5. Мономер - це:

A. Сполука, що містить два елементи одним з яких є Оксиген.

B. Сполука, що складається з атомів одного елемента.

С. Речовина, яка складається з великої кількості повторюваних угруповань;

Д. Низькомолекулярна сполука, з якої утворюється полімер;

Е. Фрагмент, що повторюється по всій довжині ланцюга;

6. Яка сполука є мономером поліпропілену?

А. $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$.

В. $\text{CH}_2(\text{Cl})-\text{CH} = \text{CH}_2$;

С. $\text{CH}_2(\text{I})-\text{CH} = \text{CHI}$;

Д. $\text{CH} = \text{CH}_2-\text{CH}_3$;

Е. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$;

7. Речовина з великою молекулярною масою, молекули якої складаються з великої кількості повторюваних угруповань, називається:

А. Естер

В. Складна сполука;

С. Полімер;

Д. Мономер;

Е. Структурна ланка;

8. Що називають мономерними ланками?

А. Групи ($-\text{CH} =$).

В. Групи атомів, що повторюються і становлять основу хімічної будови полімерного ланцюга.

С. Такі групи ($-\text{CH}_3$), що повторюються.

Д. Гідроксигрупу ($-\text{OH}$), що повторюється.

Е. Групу атомів ($-\text{CH}_2-$), що повторюються.

9. Яка хімічна реакція відповідає одержанню поліетилену?

А. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$

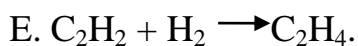
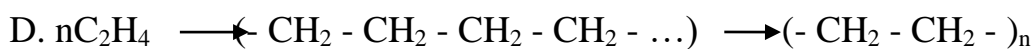
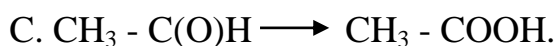
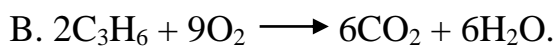
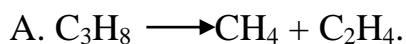
В. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 + \text{HCl}$.

С. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Д. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$.

Е. $n\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow \left(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2- \right)_n$.

10. Яка реакція відповідає реакції полімеризації?



Задачі

1. Обчисліть масову частку хлору в хлоропреновому каучуку.

$$Mr(\dots-CH_2-CCl=CH-CH_2-\dots)_n = (12+1\cdot 2+12+35,5+12+1+12+1\cdot 2)n=88,5n$$

г/моль

$$Mr(Cl) = 35,5n \text{ г/моль}$$

$$W = \frac{Mr(Cl)}{Mr(\dots-CH_2-CCl=CH-CH_2-\dots)_n} \cdot 100\% = \frac{35,5n}{88,5n} \cdot 100 = 40,1\%$$

2. Обчислити середню молярну масу ВМС (в кг/моль), якщо характеристична в'язкість його розчину у толуені за температури 293 К дорівнює $2,44 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$, а константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 1,61 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,7$.

Розв'язування. Обчислюємо молярну масу ВМС за рівнянням Марка – Куна – Хаувінка:

$$[h] = K * M^\alpha,$$

$$M^\alpha = \frac{[h]}{K} = \frac{2,44 * 10^{-3}}{1,61 * 10^{-5}} = 1,516 * 10^2$$

$$M = \sqrt[0,7]{151,6} = 1303,0.$$

Відповідь: $M = 1303,0 \text{ кг/моль}$.

3. Зразок гуми об'ємом $3,15 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ через 5 годин витримання у тетрахлоретані при 298 К набрав об'єму $5,31 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Обчисліть ступінь набрякання полімеру.

4. Середньочислова молекулярна маса поліформальдегіду становить 84000. Яким стане ступінь полімеризації, якщо при нагріванні

20 г полімеру при 180 °С його маса зменшиться на 6 г внаслідок деполімеризації?

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Синтетичні полімерні сполуки, їх одержання, властивості, використання.

2. Поліетилен, поліпропілен, полістирол, полівінілхлорид, флюоропласти, поліакрилати, фенолпласти, амінопласти і т. д.- основна характеристика.

3. Дайте характеристику будови, властивостей, використання природного полімеру целюлози.

4. Натуральний каучук, його будова, властивості, використання. Що таке вулканізація?

5. Які Ви знаєте методи синтезу полівінілового спирту.?

6. Напишіть реакцію лужного гідролізу ПВА.

7. Опишіть метод кислотного гідролізу ПВА. Вкажіть основні відмінності між кислотним і лужним гідролізом.

8. Вкажіть галузі застосування полімерів на основі ПВА.

9. Опишіть установку для синтезу полівінілового спирту.

10. Фізичні та хімічні властивості ПВА, етилового та полівінілового спирту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Літковець О.К., Похмурська М.В. Полімерні сполуки, методичні вказівки з курсу «Органічна хімія». – Львів: ДУЛП, 1996 (с.47).

РОЗДІЛ 3

Одержання полівінілформалю ацилюванням полівінілового спирту

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

1. **ТЕМА:** Одержання полівінілформалю ацилюванням полівінілового спирту

2. **МЕТА:** Одержати полівінілформаль, використовуючи полівініловий спирт та формальдегід.

3. РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

3.1. Полівініловий спирт – 10 г;

3.2. Формалін 40 % - 10 г;

3.3. Соляна кислота (конц., $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) – 0,7 мл;

3.4. Тригорла колба на 250 мл;

3.5. Механічна мішалка;

3.6. Зворотний холодильник;

3.7. Термометр;

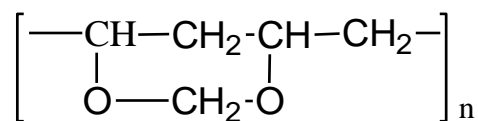
3.8. Водяна баня;

3.9. Вакуум-сушильна шафа.

3.10. Розчинники (етилловий спирт, дихлоретан, бензиловий спирт).

4. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Полівінілформаль - твердий продукт взаємодії полівінілового спирту з формальдегідом. Густина 1240 кг/м^3 ; вище $150 \text{ }^\circ\text{C}$ розкладається. Хороший діелектрик. Застосовується головним чином для приготування електроізоляційних лаків, а також у виробництві клеїв типу БФ (бутираль (полівінілбутираль) фенольний (фенолформальдегідний)).



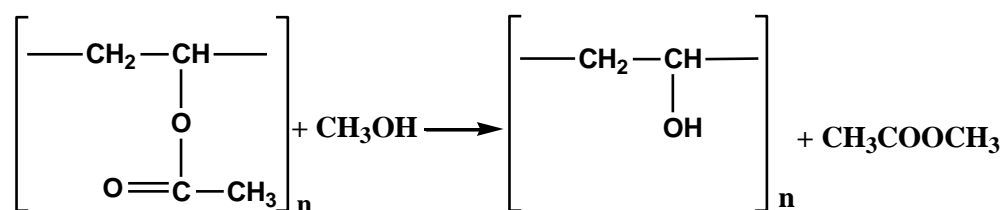
Полівініловий спирт (ПВС, Polyvinil alcohol (USP); Poly(vinylis acetate) (PhEur); Erhenol homopolymer (CAS № 9002–89–5); Polyvinol, PVA, vinyl alcohol

polymer) — синтетичний водорозчинний полімер алифатичного ряду, що має гідроксильні групи і належить до полімерів і співполімерів вінілацетату. Цінність для комерційної придатності олігомерів знаходиться в межах 500–5000, що відповідає молекулярній масі приблизно 20 000–200 000 (таблиця).

Таблиця.3.1. Комерційні види ПВС

| Вид | Молекулярна маса | Динамічна в'язкість 4% водного розчину при 20 °С, мПа · с |
|-------------------|------------------|---|
| Низька в'язкість | ~20 000 | 4,0–7,0 |
| Середня в'язкість | ~130 000 | 21,0–33,0 |
| Висока в'язкість | ~200 000 | 40,0–65,0 |

Одержують ПВС методом гідролізу полівінілацетату, найчастіше дією розчину натрію гідроксиду в метанолі.



Після відділення осаду його промивають водою, висушують. За фізико-хімічними властивостями розрізняють кілька марок повністю омиленого та частково омиленого продукту. Крім того, кожна марка може вироблятися вищого та першого ґатунку. ПВС являє собою гранульований порошок білого або слабо-жовтуватого кольору, нерозчинний в одноатомних низькомолекулярних спиртах і органічних розчинниках, розчинний у воді при нагріванні. $T_{\text{пл}} = 228$ °С (для повністю гідролізованої форми і 180–190 °С — для частково гідролізованої форми); коефіцієнт заломлення $[\alpha]_D^{20} = 1,49\text{--}1,53$; питома густина — 1,19–1,31 для твердої речовини при 25 °С і 1,02 — для 10 % водного розчину при 25 °С; питома теплопровідність — 0,4 кал/г.

Формальдегід (метаналь, мурашиний альдегід) (від лат. *formica* — мурашка) — хімічна речовина з формулою H_2CO , найпростіший із альдегідів, перший член гомологічного ряду алифатичних альдегідів. Чистий мономерний

формальдегід при звичайних умовах є безбарвним газом із характерним різким запахом. Досить добре розчинний у протонних розчинниках (вода, спирти). Сполука здатна утворюватися в природних умовах, зокрема при фотохімічному окисненні метану або метанолу, при атмосферному тиску і за відсутності каталізаторів.

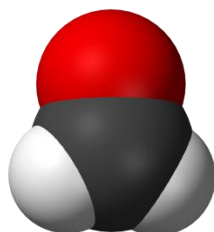


Рисунок 3.1. 3D модель молекули формальдегіду

Мономерний формальдегід має високу реакційну здатність. Його молекули легко реагують навіть одна з одною з утворенням великої кількості лінійних і циклічних полімерів (олігомерів).

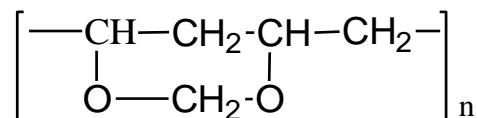
Увага!!!

Формальдегід — це подразнюючий газ, що викликає дегенеративні процеси в паренхіматозних органах, сенсibiliзує шкіру. При роботі з ним для індивідуального захисту слід застосовувати фільтруючий промисловий протигаз марки А та герметичні захисні окуляри.

Полівінілформаль – синтетичний аморфний полімер, що відноситься до групи полівінілацеталей, продукт взаємодії полівінілового спирту з формальдегідом, полярний термопласти. Одержують ацилюванням полівінілового спирту формальдегідом у водному середовищі, або гідролізом полівінілацетату в 60-80 % розчині оцтової кислоти при одночасному ацеталюванні утвореного полівінілового спирту формальдегідом.

ПОЛІВІНІЛФОРМАЛЬ (формвара, формадур, мовіталь F, піолоформ F, Ревіль F, ровіналь F і ін.), ступінь полімеризації 350-500; в технічному полівінілформалі міститься 68-72 % вінілформальних ланок (вінілспиртове і вінілацетатне в формулі не наведено). Аморфний безколірний полімер; густина 1,24 г/см³; розчинний в оцтової кислоті, крезолі, діоксані, діхлоретані, фурфуролі, нітробензолі, піридині, суміші (40:60) етанолу з толуолом і інших,

не розчинних в спиртах, аліфатичних ефірах і вуглеводнях; ударна в'язкість 15-30 кДж/м²; твердість по Бринеллю 190 МПа; теплостійкість за Віка 115-120 °С, по Мартенсу 90-95 °С; водопоглинання 0,5-3,0 %; вологопроникність $2,7 \cdot 10^{-14}$ кг / (м·с·Па); міцність 20-26 МВ/м.



Стійкий до дії розавлених лугів, вище 1500 °С розкладається з виділенням формальдегіду і води. Полівінілформаль стабілізують Na₂CO₃, деякими амінами, сечовиною і її похідними. Полівінілформаль поєднується з резольними смолами і реагує з ними при нагріванні, утворюючи сітчасті полімери.

У промисловості полівінілформаль отримують: 1) ацилюванням полівінілового спирту формальдегідом у водному середовищі при 90-95 °С (каталізатор А-соляна або інша кислота); 2) гідролізом полівінілацетату в 60-80%-ному розчині оцтової кислоти з одночасним ацилюванням утворюється полівінілового спирту формальдегідом при 70-800 °С у присутності. H₂SO₄.

Застосовують полівінілформаль для виготовлення електроізоляції лаків стійких до дії масел, жирів. Полівінілформаль, модифікований резольного фенолоформальдного смолами, основа деяких синтетичних клеїв. З сумішшю полівінілформалю з СК, що мають підвищувати ударну в'язкість (з надрізом), формують вироби для машинобудування та електротехніки. Композиції на основі полівінілформалю можна переробляти методами екструзії та лиття під тиском.

5. ЗМІСТ РОБОТИ.

Полівініловий спирт розчиняють в 50 мл дистильованої води і додають формальдегід (кількість формаліну розраховують виходячи з процентного вмісту формальдегіду в формаліні) і соляну кислоту (6 % від загальної кількості).

Реакцію проводять протягом 7 годин при перемішуванні – 4 години при кімнатній температурі, 2 години при 35 °С, 1 годину при 45 °С.

Отриманий продукт виливають в великий об'єм води, осад промивають водою до нейтральної реакції промивних вод, відфільтровують і висушують при 40 °С. Визначають вихід полівінілформала по відношенню до взятого полівінілового спирту і розчинність в суміші спирту і дихлоретану, бензиловому спирті, вміст формалінових груп.

Виготовляють лак (12 % розчин в трикрезолі), лаком покривають металеву (мідну) пластинку методом занурення, висушують в сушильній шафі при поступовому підвищенні температури протягом 30 хвилин до 200 °С. Випробовують на вигин. При багаторазовому вигині плівка повинна відділятися і тріскатися.

Визначають стійкість лаку до дії розчинників. Зразок покриття на пластинці поміщають в суміш киплячого етилового спирту і толуолу (7:3) і витримують протягом 5 хвилин. Плівка повинна набухати і здуватися.

Тести

1. Прилад для вимірювання в'язкості розчинів полімерів - це:
 - A. Калориметр
 - B. Осмометр
 - C. Віскозиметр
 - D. Пікнометр
 - E. Ареометр
2. З чого складаються макромолекули високомолекулярних сполук:
 - A. Асоціати
 - B. Елементарної ланки
 - C. Іони
 - D. Міцели
 - E. Мономера
3. Укажіть реакцію, у результаті якої утворюються макромолекули целюлози:

- A.** полімеризація;
- B.** окиснення;
- C.** поліконденсація
- D.** гідроліз

4. Зворотну денатурацію білків викликає:

- A.** додавання сильних кислот
- B.** додавання лугів
- C.** етанолу в невеликій кількості
- D.** тривале нагрівання за температури понад 60 °С
- E.** жорстке йонізуюче випромінювання

5. Осмотичний тиск розчинів полімерів обчислюють за рівнянням:

- A.** Галлера
- B.** Рауля
- C.** Вант-Гоффа
- D.** Пуазейля
- E.** Штаудінгера

6. За формою макромолекул розрізняють ВМР:

- A.** глобулярні і тетраедичні
- B.** кулеподібні і глобулярні
- C.** фібрилярні і тетраедичні
- D.** полі молекулярні і розгалужені
- E.** глобулярні і фібрилярні

7. Органічні ВМР за складом макромолекул розділяють на:

- A.** карболанцюгові, фіброланцюгові
- B.** карболанцюгові, моноланцюгові, елементарні
- C.** сульфоланцюгові, гетероланцюгові
- D.** нітроланцюгові, поліланцюгові, елементоорганічні
- E.** карболанцюгові, гетероланцюгові, елементоорганічні

8. З перелічених фізичних властивостей для полімерних матеріалів не характерні:

А. низька температура топлення; Б. еластичність;
В. оборотна деформація; Г. крихкість; Д. пластичність

А. А, В

В. Б, В

С. Г, Д

Д. А, Г

Е. А, Д

9. Коацервація – це процес:

А. розділення розчину ВМР на дві рідкі фази з різною концентрацією полімеру

В. випадання ВМР в осад

С. висолювання білків

Д. незворотне осадження білків

Е. зниження розчинності ВМР шляхом заміни розчинника

10. Тиксотропія – це явище:

А. необоротного переходу розчину ВМР у драгли

В. необоротного руйнування ВМР

С. оборотного переходу розчину ВМР у драгли

Д. утворення осаду ВМР

Е. необоротного переходу драглів у розчин ВМР

Задачі

1. При 25 °С за допомогою капілярного віскозиметра Оствальда визначили час витікання (t) розчинів натурального каучуку в бензолі різної концентрації (с):

| | | | | | |
|--------|------|------|------|-------|-------|
| с, г/л | 0 | 1,2 | 2,0 | 2,5 | 3,1 |
| t, с | 76,0 | 88,3 | 97,0 | 102,7 | 109,7 |

Розрахуйте молекулярну масу каучуку, якщо у рівнянні Штаудінгера константи дорівнюють: $K = 5,02 \cdot 10^{-5}$ і $i = 0,67$.

Р о з в ' я з а н н я . За рівняннями (10.7, 10.8, 10.9) розрахуємо відносну, питому і приведену в'язкість розчинів каучуку в бензолі:

| | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| с, г/л | 1,2 | 2,0 | 2,5 | 3,1 |
|--------|-----|-----|-----|-----|

| | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| Квідн | 1,162 | 1,276 | 1,351 | 1,443 |
| Кпит | 0,162 | 0,276 | 0,351 | 0,443 |
| Кпр, л/г | 0,135 | 0,138 | 0,140 | 0,143 |

Характеристичну в'язкість знаходимо за лінійною залежністю $K_{пр}$ f(c) (10.10), застосувавши метод найменших квадратів:

$$[K] = 0,130$$

Молекулярну масу обчислюємо за рівнянням:

$$M_r = \sqrt[0,67]{\frac{0,130}{5,02 * 10^{-5}} * 1,24 * 10^{-5}} = 1,24 * 10^5$$

2. Визначте константу і ступінь набухання натурального каучуку в етиловому спирті через 1 год, якщо при 25 °С одержали такі дані:

| | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| t, хв | 5 | 30 | 90 | 150 | 210 | ∞ |
| a ₁ | 0,33 | 1,15 | 2,33 | 2,91 | 3,25 | 3,25 |

Згідно з рівнянням (10,14) залежність $\ln \frac{a_{max}}{a_{max}-a_1}$ від t є лінійною:

$$\ln \frac{a_{max}}{a_{max}-a_1} = k t$$

Розраховуємо $\ln \frac{a_{max}}{a_{max}-a_1}$

| | | | | | |
|-----------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| t, хв | 0 | 5 | 30 | 90 | 150 |
| $\ln \frac{a_{max}}{a_{max}-a_1}$ | 0 | 0,0953 | 0,3853 | 1,0508 | 1,6752 |

Константу швидкості набухання (кутовий коефіцієнт прямої (10,14)) знаходимо за методом найменших квадратів:

$$k = 1,11 * 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$$

Ступінь набухання через 1 год (60 хв) обчислюємо за рівнянням (10,14):

$$1,11 * 10^{-2} * 60 = \ln \frac{3,25}{3,25 - a_1}; \quad a_1 = 1,58$$

3. Обчислити молярну масу полістиролу в толуолі за даними вискозиметричних вимірювань.

| | | | | | | | | |
|---|---|------|------|------|------|------|---|---|
| Концентрація розчину, C (кг/м ³) | 0 | 1,70 | 2,12 | 2,52 | 2,95 | 3,40 | K | α |
|---|---|------|------|------|------|------|---|---|

Час витікання розчину τ, c 97,6 115,1 120,2 124,5 129,8 134,9 $1,7 \cdot 10^{-5}$ 0,69

4. Обчислити молярну масу поліметилметакрилату за даними віскозиметрії, якщо $K = 4,7 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,77$.

| | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрація розчину | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| Приведена в'язкість | 0,408 | 0,416 | 0,430 | 0,434 | 0,442 | 0,452 |

5. Обчисліть середньо числову та середньомасову молекулярні маси зразка ВМР, який містить 1 г ВМР з $M_r = 10^4$ і 1 г ВМР з $M_r = 10^6$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Охарактеризуйте комерційні види ПВС.
2. Напишіть реакцію одержання полівінілового спирту.
3. Опишіть вплив формальдегіду на організм людини.
4. Які ви знаєте методи синтезу полівінілформалю. Напишіть рівняння реакції.
5. Опишіть фізичні властивості полівінілформалю та прекурсорів синтезу даного полімеру.
6. Опишіть хімічні властивості полівінілформалю. Вкажіть стійкість полімеру до дії розчинників які використовувались під час проведення роботи.
7. Вкажіть галузі застосування полівінілформаю.
8. Які ще полімери із групи полівінілацеталей Вам відомі. Опишіть їх фізичні властивості та галузі застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Жогло Ф., Возняк В., Попович В. та ін. Допоміжні речовини та їх застосування в технології лікарських форм. — Львів, 1996;
2. Полимеры в фармации / Под ред. А.И. Тенцовой и М.Т. Алюшина. — М., 1985;

3. Посібник з хімії для вступників до вузів // Г. П. Хомченко. Київ: «Вища школа», 1970.
4. <http://megabook.ru/article>
5. Літковець О. К., Похмурська М. Н., Полімерні сполуки. Методичні вказівки : курсу "Органічна хімія": - Львів. ДУЛП» 1996. с.52.

РОЗДІЛ 4

Синтез полівінілформалю в розчиннику ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

1. ТЕМА: Синтез полівінілформалю в розчиннику

2. МЕТА: Одержати полівінілформаль, використовуючи полівініловий спирт та формальдегід.

3. РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ:

3.11. Полівініловий спирт – 9 г.

3.12. Етиловий спирт – 20 г.

3.13. Формалін 40 % - 10 г.

3.14. Метиленхлорид – 20 г.

3.15. Сірчана кислота (конц., $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ (96%)) – 0,1 г.

3.16. Тригорла колба на 250 мл.

3.17. Механічна мішалка.

3.18. Зворотний холодильник.

3.19. Термометр.

3.20. Водяна баня.

3.21. Вакуум-сушильна шафа.

3.22. Лійка Бюхнера.

3.23. Розчинники (етиловий спирт, крезол, хлороформ).

4. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Формалін — хімічна речовина з формулою H_2CO_3 , найпростіший із альдегідів, перший член гомологічного ряду аліфатичних альдегідів. Чистий мономерний формальдегід при звичайних умовах є безбарвним газом із характерним різким запахом. Досить добре розчинний у протонних розчинниках (вода, спирти).

Полівінілформаль - синтетичний аморфний полімер, що відноситься до групи полівінілацеталей, продукт взаємодії полівінілового спирту з формальдегідом, полярний термопласти. Одержують ацеталюванням

полівінілового спирту формальдегідом у водному середовищі, або гідролізом полівінілацетату в 60-80%- розчині кислоти при одночасному ацеталюванні утвореного полівінілового спирту формальдегідом.

Полівінілформаль (ПВФ) одержують шляхом взаємодії мурашиного альдегіду (у вигляді 40 % формаліну) з водним розчином ПВС у присутності кислого каталізатора. Ступінь ацетилювання технічного ПВФ становить 75–80 % мол. Присутність у ньому ацетильних груп із найкоротшими бічними ланцюгами приводить порівняно з іншими ацеталями до одержання продукту з найвищою температурою розм'якшення. Із цієї самої причини ПВФ характеризується найбільшою механічною міцністю з усіх полівінілацеталів. ПВФ нерозчинний у легкодоступних розчинниках, залежно від ступеня ацетилювання розчиняється в оцтовій і мурашиній кислотах, діоксані, фенолах і т. д. ПВФ особливо придатний до покриття й лакування пристроїв електричних машин.

Сорбент на основі полівінілформалю (ПВФ) отримували шляхом взаємодії розчину полівінілового спирту (ПВС) відповідної концентрації з розчином формальдегіду у присутності Тритону X-100 та сірчаної кислоти з подальшим термостатуванням при 40 °С протягом 12 годин. Концентрацію ПВС варіювали від 6,5 до 13 мас. %, вміст формаліну – від 7,5 до 15,2 мас. %. Після відмивання отриманих полімерних матеріалів на основі ПВФ від залишків вихідних реагентів, проводили інкорпорацію до їх складу функціональних акрилових мономерів. Концентрацію катіонів металів у розчинах після сорбції визначали з використанням рентгенофлуоресцентного аналізатора SER-01 ElvaX. Ефективність абсорбції S (%) розраховували за формулою: $A = \frac{C_0 - C}{C_0}$, де, C_0 – вихідна концентрація катіонів металів (мг/дм³); C – рівноважна концентрація катіону металу після сорбції (мг/дм³).

Полівінілформаль є основним полімером, застосовуваним у виробництві емальованому дроту, і з усіх похідних полівінілового спирту найбільш придатний для цілісний електроізоляції. Для отримання

відповідного лаку полівінілформаль і термореактивна фенольна смола розчиняються в суміші крезолу або фурфуролу і лігроїна. Після нанесення лаку на дріт покриття твердіє шляхом нагрівання. Для виготовлення ізоляції застосовується полівінілформаль високої в'язкості. Велике значення має також вибір спеціального типу фенольної смоли з точно контрольованим часом затвердіння.

Полівінілформаль є найбільш жорстким, термостійким і міцним з полівінілацеталей.

Полівінілформаль, поєднаний з фенолоформальдегідної смолою резольного типу, може використовуватися в якості клею для з'єднання алюмінієвих сплавів з різними матеріалами і металу з деревом.

Полівінілформаль є одним з найбільш простих вінільних полімерів, в яких α -вуглецеві атоми пов'язані через цикли.

Полівінілформаль (ГОСТ 10758 - 75) випускається марок: ПЗФ - для виготовлення електроізоляційного лаку марки ВЛ-941, ПЗФ-КН - інших електроізоляційних лаків. Поставляється: ПЗФ - у вигляді лусочок, порошку или великих часток білого або кремового кольору, ПЗФ-КН - у вигляді великих часток світло-жовтого кольору.

Полівінілформаль (ПВФ) (код ОКП 22 1504) - ацеталь. ПВСП і формальдегіду - містить 68 - 72% ланок ПВФМ, 26 - 29% ПВСП і 2 - 3% ПВАЦ; застосовується для виготовлення електроізоляційних лаків (лак металевін) і клеїв.

5. ЗМІСТ РОБОТИ.

В тригорлу колбу поміщають спирт, формалін і сірчану кислоту. Включають мішалку і вводять полівініловий спирт. Після інтенсивного перемішування суспензії протягом 5-10 хвилин проводять нагрівання до 70-75 °С. При цій температурі реакцію ацетилювання проводять 3-4 години до утворення прозорого розчину полівінілформалю. Отриманий продукт осаджують водою, промивають і сушать.

Правильно виготовлений продукт представляє собою порошок білого кольору, розчинний в суміші спирту з бензином, хлористому метилени, хлороформі.

Визначають вихід полівінілформалю, розчинність і вміст формалінових груп.

Виготовляють електроізоляційний лак (розчин полімеру в крезолі), лаком покривають металеву пластинку методом занурення, висушують в сушильній шафі при температурі 70 °С.

Тести

1. При набуханні полімера відбувається:

- A. Збільшення об'єму полімера.
- B. Зменшення концентрації полімера
- C. Зменшення об'єму полімера
- D. Збільшення рН
- E. Зменшення рН

2. Контракція - це:

- A. Не змінюється об'єм полімеру при набуханні.
- B. Зменшення об'єму полімеру при набуханні.
- C. Не змінюється об'єм системи в цілому.
- D. Збільшення об'єму системи при набуханні.
- E. Зменшення об'єму системи в цілому при набуханні полімеру

3. Тиск набухання розраховують за рівнянням:

- A. Ленгмюра.
- B. Клапейрона.
- C. Паулі.
- D. Менделєєва.
- E. Позняка.

4. Кількісною мірою набухання є:

- A. Водневий показник.
- B. Зміна температури

- C. Зміна температури.
- D. Ступінь набухання.
- E. Зміна об'єму розчину.

5. "Вільна вода" у процесі набрякання полімерів - це:

- A. Вода, що створює зрідження системи в цілому.
- B. Вода, яка поглинається після заповнення гідратних шарів.
- C. Харчова добавка.
- D. Вода у людському організмі.
- E. Молекули води, які проходять у полімер і утворюють гідратні шари.

6. Фактори, які впливають на набухання:

- A. Природа полімеру і розчинника
- B. Об'єм полімеру
- C. Об'єм посудини, де проходить набухання
- D. Матеріал посудини, де проходить набухання
- E. Тиск повітря

7. Процес набухання полягає у:

- A. Зменшенні маси полімеру
- B. Зменшенні об'єму полімеру
- C. Зміні складу полімеру
- D. Змін немає
- E. Збільшенні об'єму і маси полімеру за рахунок поглинання ним розчинника.

8. Якої властивості, що мають розчини ВМС, не мають справжні розчини низькомолекулярних речовин:

- A. Стабільність.
- B. Гомогенність;
- C. Термодинамічна стійкість;
- D. Оборотно́сть процесу розчинення;
- E. Висока в'язкість

9. Середня молекулярна маса ВМС знаходиться в межах (атомні одиниці маси):

- A. 10 000 - 10 000 000
- B. 10- 100
- C. 10 - 1000
- D. 100 -10 000
- E. 100 - 1000

10. Який з полімерів належить до синтетичних?

- A. Альбумін.
- B. Капрон;
- C. Амілоза;
- D. Глікоген;
- E. Нуклеїнова кислота ДНК.

Задачі

1. Обчислити в'язкість розчину ВМС з густиною 1040,0 кг/м³ за температури 298 К, якщо час витікання його із віскозиметра Оствальда у 2,5 разів більший, ніж для води. Густина води за цієї температури дорівнює 998,04 кг/м³, в'язкість – 0,8938·10⁻³ Па·с.

Розв'язування. Обчислюємо в'язкість розчину ВМС за формулою:

$$h = \frac{h_0 r t}{r_0 t_0}$$

Знаючи, що $\tau / \tau_0 = 2,5$, тоді:

$$\eta = 0,8938 \cdot 10^{-3} \cdot 1040,0 \cdot 2,5 / 998,04 = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ (Па}\cdot\text{с)}$$

Відповідь: $\eta = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ (Па}\cdot\text{с)}$.

1. Вивчено залежність характеристичної в'язкості [K] водних розчинів поліакриламиду, від молекулярної маси полімеру і одержано такі дані:

| | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|
| [η], л/г | 0,73 | 1,34 | 3,49 | 7,71 |
| M_r | 125900 | 251180 | 794330 | 2511880 |

Визначте константи K і α у рівнні Штаудінгера.

Розв'язання. Приведемо рівняння (10.11) до лінійного вигляда:

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M.$$

Розраховуємо значення $\ln M$ і $\ln[\eta]$:

| | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|
| $\ln M$ | 11,7432 | 12,4339 | 13,5853 | 14,7365 |
| $\ln[\eta]$ | -0,3147 | 0,2927 | 1,2499 | 2,0425 |

Знаходимо параметри лінійної залежності $\ln[\eta] = f(\ln M)$ за методом найменших квадратів:

$$\ln K = -9,5401; \quad K = 7,19 \cdot 10^{-5}; \quad \alpha = 0,79.$$

2. Характеристична в'язкість розчину зразка полімеру А в розчиннику В при $T^{\circ}\text{C}$ рівна $[\eta]$ м³/моль. Розрахуйте середню молекулярну масу полімеру в даному розчиннику. Постійні рівняння Штаудінгера прийняти рівними K (моль/м³) і α .

| № п/п | А | В | t, °C | $[\eta]$ | $K \cdot 10^{-5}$ | α |
|-------|--------------------|------------------|-------|----------------------|-------------------|----------|
| 1 | Ацетилцелюлоза | Ацетон | 25 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 4,30 | 0,82 |
| 2 | Натуральний каучук | Толуен | 20 | $4,41 \cdot 10^{-3}$ | 5,14 | 0,67 |
| 3 | Нейлон | Мурашина кислота | 25 | $1,12 \cdot 10^{-3}$ | 15,90 | 0,72 |

3. Полідисперсний розчин ВМР характеризується таким розподілом:

| | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| Число молекул | 10 | 7 | 24 | 16 |
| Молекулярна маса | 25000 | 17000 | 31000 | 49000 |

Розрахуйте M_n і M_w .

4. Визначте характеристичну в'язкість водних розчинів полісахариду за такими даними:

| | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|
| c, г/л | 0,18 | 0,16 | 0,14 | 0,07 | 0,03 |
|--------|------|------|------|------|------|

| | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Кпит | 0,099 | 0,080 | 0,064 | 0,021 | 0,0063 |
|------|-------|-------|-------|-------|--------|

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- Вкажіть формулу полівінілового спирту:
 - C_2H_5OH
 - H_2CO
 - $(C_2H_4O)_n$
- Вкажіть формулу формальдегіду:
 - C_2H_5OH
 - H_2CO
 - $(C_2H_4O)_n$
- Охарактеризуйте комерційні види ПВС.
- Напишіть реакцію одержання полівінілового спирту.
- Опишіть вплив формальдегіду на організм людини.
- Які ви знаєте методи синтезу полівінілформалю. Напишіть рівняння реакції одержання полівінілформалю в розчиннику.
- Опишіть фізичні властивості полівінілформалю та прекурсорів синтезу даного полімеру.
- Опишіть хімічні властивості полівінілформалю. Вкажіть стійкість полімеру до дії розчинників які використовувались під час проведення роботи.
- Вкажіть галузі застосування полівінілформаю.
- Які ще полімери із групи полівінілацеталей Вам відомі. Опишіть їх фізичні властивості та галузі застосування.

ЛІТЕРАТУРА

- Жогло Ф., Возняк В., Попович В. та ін. Допоміжні речовини та їх застосування в технології лікарських форм. — Львів, 1996;
- Полимеры в фармации / Под ред. А.И. Тенцовой и М.Т. Алюшина. — М., 1985;
- Посібник з хімії для вступників до вузів // Г. П. Хомченко. Київ: «Вища школа», 1970.
- <http://megabook.ru/article>

10. Літковець О. К., Похмурська М. Н., Полімерні сполуки.
Методичні вказівки : курсу "Органічна хімія": - Львів. ДУЛП» 1996.
с.52.

РОЗДІЛ 5

Реакції поліконденсації. Одержання новолачної і резольної смол

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.

1. Тема. Реакції поліконденсації. Одержання новолачної і резольної смол

2. Мета. Добути новолачну смолу, використовуючи 38 г фенолу та резольну смолу, використовуючи 8,4 г фенолу.

3. Реактиви і обладнання:

3.1. фенол кристалічний – 10 г; формалін 36 %-й – 7,5 г*;

3.2. сильна кислота, 1 N водний розчин – 5 мл**.

3.3. Примітки:

3.4. * – якщо формалін має іншу концентрацію, його кількість слід перерахувати;

3.5. ** – вид сильної кислоти вказує викладач.

3.6. Посуд та інструменти:

3.7. колба круглодонна одногорла на 100–250 мл; холодильник зворотний;

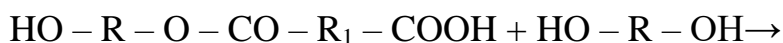
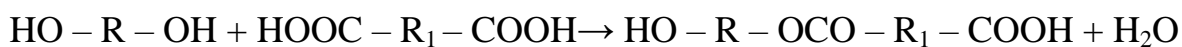
3.8. термометр з діапазоном вимірів до 100 °С; чаша порцелянова або металева; шпатель з м'якого металу (латунь, алюміній); шило з м'якого металу; щипці тиглеві або пінцет.

3.9. ваги лабораторні з дискретністю 0,05 г, різноваги; плитка електрична; баня водяна;

3.10. прилад для визначення температури каплепадиння.

4. Теоретичні відомості.

Поліконденсація, в якій беруть участь молекули двох сполук, що мають дві і більше функціональних груп (наприклад, молекули двоатомного спирту і двоосновної кислоти), називається гетерополімеризацією.



Якщо між собою реагують молекули одного тільки типу (наприклад, молекули оксикислоти типу $\text{HO} - \text{R} - \text{COOH}$), процес називають гомополіконденсацією:



На відміну від полімеризації, яка являє собою ланцюгову реакцію, що протікає надзвичайно швидко, реакція поліконденсації – реакція ступінчаста. На кінцевій стадії реакції отримують продукти, які можна виділити. Реакцію поліконденсації можна зупинити на будь-якому етапі.

Розрізняють три стадії процесу поліконденсації:

1. Стадія зародження росту ланцюга високомолекулярної сполуки настає в результаті реакції двох функціональних груп молекул. Неможливою однак, є взаємодія всіх молекул одночасно з утворенням димерів. На кожній стадії реакції поліконденсації утворюються макромолекули з різною молекулярною масою. Реакція, що протікає між функціональними групами на стадії зародження ланцюга, вимагає такої самої енергії активації, як і на наступній стадії, тобто росту ланцюга. Це є специфікою реакції поліконденсації.

2. Стадія росту ланцюга відбувається за рахунок проміжних продуктів реакції з вихідними речовинами. Залежно від концентрації вихідних речовин на кінці ланцюга можуть бути різні функціональні групи. Можливий також ріст ланцюга в результаті реакції проміжних продуктів між собою. Однак з огляду на невисоку концентрацію реакційних груп в довгому ланцюгу, а також малої рухливості у в'язкому середовищі, дана реакція практично не має великого значення.

3. Стадія закінчення росту ланцюга може настати в результаті нееквівалентного співвідношення вихідних речовин, хімічної зміни кінцевих функціональних груп, впливу побічних продуктів, зростання в'язкості середовища.

Поліконденсація не належить до самокерованих процесів і тому вимагає подачі енергії (тепла) ззовні. Оскільки дана реакція аналогічна процесу конденсації є зворотною реакцією, швидкість росту ланцюга макромолекули залежить від швидкості відведення з реакційного середовища низькомолекулярних побічних продуктів. Процес характеризується значенням константи рівноваги K , що показує, у скільки разів швидкість прямої реакції, тобто реакції поліконденсації, є більшою від швидкості зворотної реакції. У зв'язку з тим розрізняють два типи реакції конденсації.

До першого типу відносять реакцію поліконденсації, що має невисоку константу рівноваги ($K=4\dots 10$), яка сильно залежить від присутності в реакційному середовищі побічних продуктів, що утворюються в процесі реакції. Такі реакції протікають з утворенням високомолекулярної сполуки тільки у випадку постійного відведення з реакційного середовища низькомолекулярних продуктів.

До другого типу належать реакції, що мають великі значення константи рівноваги ($K=10^3 \div 10^4$), завдяки чому реакція протікає тільки в одному напрямку. Такі реакції можна проводити навіть у водному середовищі, незважаючи на те, що вода може бути побічним продуктом даного процесу. Ступінь поліконденсації речовин, отриманих в результаті реакції, залежить насамперед від константи рівноваги. Це впливає на ріст макромолекул і обмежує отримання полі конденсатів з великою молекулярною масою. Еквівалентність функціональних груп має основний вплив на отримання полімеру з максимальною молекулярною масою. Навіть невелике відхилення від стехіометрії призводить до суттєвого зниження ступеня конденсації.

Існують такі методи проведення поліконденсації:

1. На межі поділу фаз;
2. В розчиннику (в розчині);
3. В масі.

ФЕНОЛОАЛЬДЕГІДНІ СМОЛИ

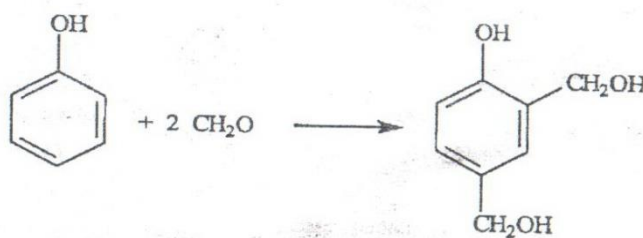
Залежно від будови і молярного співвідношення вихідних речовин, а також умов проведення процесу, в результаті реакції фенолу з альдегідами можна отримувати два види фенолоальдегідних смол:

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

Новолачні смоли (новолаки) належать до термопластичних полімерів, тоді як резольні (резולי) – до термореактивних. Резольні смоли далі по реакції конденсації переходять в полімери зшитої будови. Вони при цьому стають неплавкими і нерозчинними. Затверднена резольна смола має назву резіт.

Новолачні смоли, які являють собою термопластичні полімери, після додавання таких речовин, як параформальдегід або уротропін, утворюють подібно до резолу термореактивну пластмасу і можуть переходити в стан резіту.

Незалежно від типу отримуваних фенолоальдегідних смол першими продуктами реакції фенолу з формальдегідом є метилольні похідні:



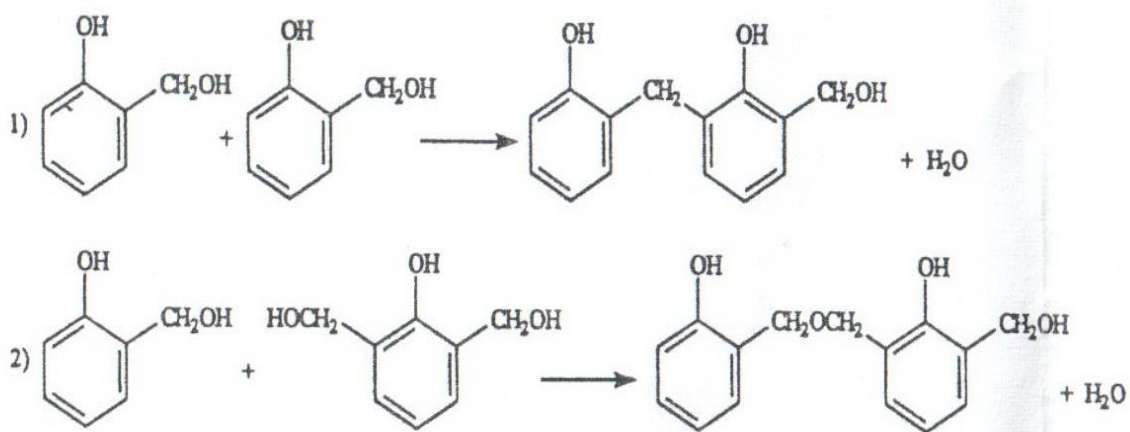
фенол

фенолформальдегідна смола

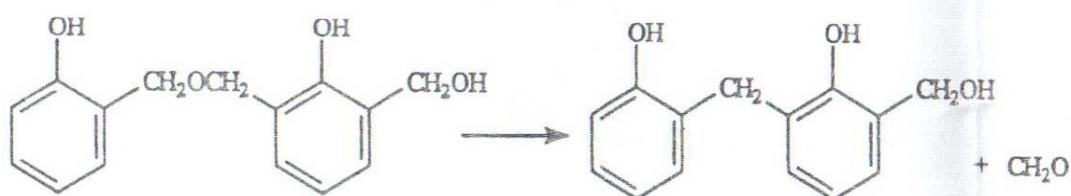
В даній реакції фенол, завдяки присутності трьох активних атомів водню в орто- і пара-положеннях, є трифункціональною сполукою.

Реакція приєднання мурашиного альдегіду до фенолу має екзотермічний характер і відбувається легко при 60-100 °С під впливом кислих і основних каталізаторів.

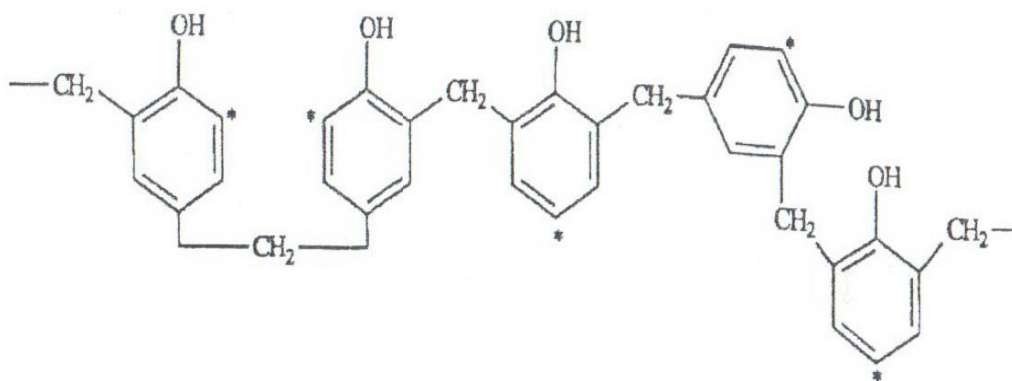
Отримані в результаті реакції приєднання метилольні групи надалі реагують між собою або з активними атомами водню бензольного кільця з утворенням смоло подібних продуктів:



Двометилеферні угруповання в процесі реакції можуть розкладатись з виділенням молекули формальдегиду:



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 уротропіну.

На практиці затвердівання новолачної смоли проводять виключно з використанням уротропіну. Сполука утворюється з формальдегіду і аміну:



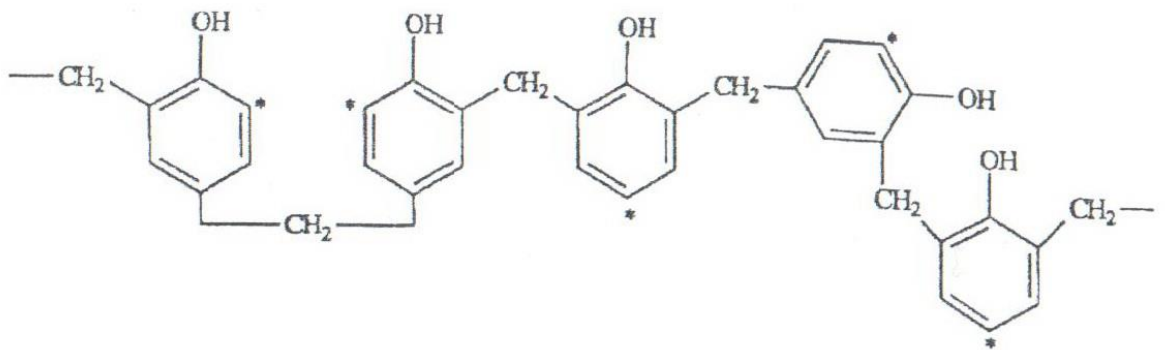
Рисунок 5.1. Структурна формула уротропіну

Новолачна смола загального призначення має таку характеристику:

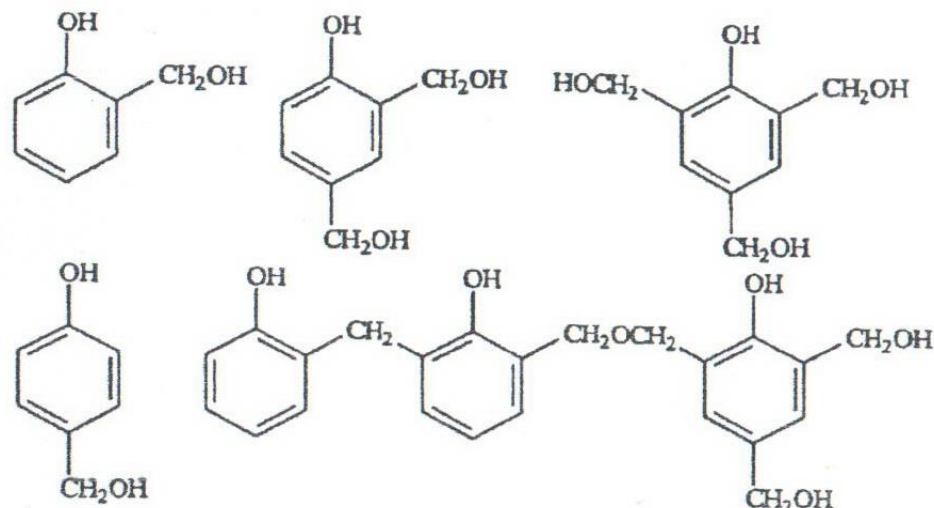
| | |
|--|----------------------------|
| температура топлення | 95...105 °С; |
| в'язкість 50 % спиртового розчину | 7-16 (NC)/м ² ; |
| вміст вільного фенолу | 9 % |
| час затвердіння (10 % уротропіну) при 150 °С | 40...50 сек. |

Температура топлення залежить, передусім від молекулярної маси.

Останнім часом розроблений метод отримання, так званих, орто-новолаків, що містять активні атоми водню в пара-положенні:



У лужному середовищі між фенолом і формальдегідом відбуваються реакція гідроксиметилування і, меншою мірою, реакція конденсації. У результаті цього отримують суміш фенолів, що містять метилольні групи. Поряд з тим продуктами реакції є також більші молекули олігомерного характеру з гідроксиметилільними групами. Тому резольні смоли є сумішшю таких сполук:



Використання надлишку формальдегіду дозволяє отримувати смоли з високим вмістом метилольних груп, здатних до утворення зшиті структури.

Новолачні смоли мають ланцюгоподібну будову і є термопластичними. Вони є плавкими, розчинними і являють собою тверді матеріали жовтуватого кольору. Новолачні смоли застосовують для виготовлення спиртових (ідитольних) лаків, політур, масляних емалей, ізоляційних твердих мастик, як зв'язувальні речовини у виробництві абразивних інструментів.

Процес отримання новолачної смоли проводять в кислому середовищі. При рН=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 терморективну смола. Критичним мольним співвідношенням фенолу до

формальдегіду в реакційній суміші при отриманні новолаку є 1:0,9 відповідно і не може бути нижчим.

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 °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 130-150 °C (інколи навіть при 180-200 °C).

Температура топлення смоли залежить, передусім, від її молекулярної маси. Чим вища температура топлення, тим довшим є час конденсації і теплової обробки, і вища температура процесу. Істотне значення має також мольне співвідношення фенолу до формальдегіду.

5. Зміст роботи.

5.1. Одержання новолачної смоли.

Методика роботи

У колбу завантажують наважки фенолу, формаліну і перемішують до повного суміщення реагентів. Потім до суміші додають розчин кислоти і перемішують. Подальші дії: збірку установки для конденсації, конденсацію, вивантаження реакційної маси, відділення надсмольної води від смоляного шару і його промивання виконують відповідно до вказівок, наведених в ЛР 3. Потім залишки вологи і реагентів, що не прореагували, упарюють на електроплитці до припинення інтенсивного піноутворення. Визначають вихід продукту.

5.2. Одержання резольної смоли.

Методика роботи

У круглодонну колбу на 100 мл вносять 8,4 г фенолу, 9,4 мл 40 %-го формаліну, 0,6 мл 25 %-го розчину аміаку і нагрівають суміш на водяній бані до 90 °С. Через 30-40 хвилин реакційна суміш мутніє і розділяється на 2 шари: верхній – водний і нижній – смоляний. Цю суміш нагрівають при 90 °С ще 1 годину, а потім переливають у порцелянову чашку, охолоджують і зливають водний шар.

Смоляний шар промивають водою до нейтральної реакції на лакмус і нагрівають на водяній бані протягом 30 хвилин при 60 °С.

Одержаний у вигляді клейкої прозої маси резол витримують ще 4-6 годин на повітряній бані при 75 °С.

Утворюється тверда щільна смола – резит.

Тести

1. Як зміниться ступінь набухання полівінілового спирту при додаванні тіоціанату калію?
 - А. не зміниться
 - В. спочатку зменшиться, а далі збільшиться
 - С. спочатку зменшиться, а далі не зміниться
 - Д. зменшиться
 - Е. збільшиться
2. За допомогою яких реакцій можна одержати ВМС?
 - А. полімеризації та поліконденсації;
 - В. карбоксилювання та нейтралізації;
 - С. полімеризації та карбонілювання;
 - Д. всі відповіді вірні.
3. Середньочислому ММ визначають...
 - А. осмометричним методом;
 - В. світлорозсіюванням;
 - С. методом віскозиметрії;

- D. методами ебуліоскопії або кріоскопії.
4. Яким методом не можливо визначити ММ полімеру?
- A. перекристалізацією
 - B. Методом віскозиметрії
 - C. Ультрацентрифугуванням
 - D. Світлорозсіювання
5. Число елементарних ланок, що повторюється в макромолекулі, називається:
- A. Кислотністю.
 - B. Основністю.
 - C. Ступенем полімеризації;
 - D. Ступенем дисоціації речовини;
 - E. Молекулярною масою речовини;
6. Речовина з великою молекулярною масою, молекули якої складаються з великої кількості повторюваних угруповань, називається:
- A. Естер
 - B. Складна сполука;
 - C. Полімер;
 - D. Мономер;
 - E. Структурна ланка;
7. Полівінілформаль отримують...
- A. гідруванням полівінілового спирту в присутності формальдегіду;
 - B. ацеталюванням полівінілового спирту формальдегідом у водному середовищі;
 - C. сульфуванням полівінілового спирту формальдегідом у сильно лужному середовищі;
 - D. хлоруванням полівінілового спирту формальдегідом у кислому середовищі.

8. За яких умов обмежене набрякання желатину переходить у необмежене (утворення розчину)?

- A. При нагріванні
- B. При охолодженні.
- C. За рН середовища, що відповідає ізoeлектричній точці
- D. У присутності йонів Cl^-
- E. У присутності йонів SO_4^{2-} .

9. Як зміниться ступінь набухання полівінілового спирту при додаванні сульфату калію?

- A. спочатку збільшиться, а далі не зміниться
- B. збільшиться
- C. не зміниться
- D. зменшиться
- E. спочатку збільшиться, а далі зменшиться

10. Яка властивість істинних розчинів характерна для розчинів ВМР?

- A. термодинамічна стійкість
- B. броунівський рух
- C. наявність поверхні поділу
- D. розсіювання світла
- E. велика структурована в'язкість

Задачі

1. Визначте молекулярну масу полівінілхлориду за такими даними ($T = 298 \text{ K}$):

| | | | | |
|------------------------------|-------|-------|--------|--------|
| $c \cdot 10^3 \text{ г/м}^3$ | 4,0 | 6,0 | 10,0 | 14,0 |
| $\Sigma, \text{ Па}$ | 69,58 | 107,8 | 196,98 | 295,96 |

Р о з в ' я з а н н я. Розрахуємо значення $\frac{\Sigma}{c}$:

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $C \cdot 10^{-3}, \text{ г/м}^3$ | 4,0 | 6,0 | 10,0 | 14,0 |
| $\frac{\Sigma}{c} \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ | 17,39 | 17,97 | 19,70 | 21,14 |

Значення $\frac{\Sigma}{c}$ знаходимо екстраполяцією залежності $f(c)$ до $c = 0$.

Використовуючи метод найменших квадратів:

$$\frac{\Sigma}{c} = 15,79 * 10^{-3} \text{ Па} * \text{ м}^3 * \text{ г}^{-1}$$

Молярну масу обчислюємо за рівнянням (10,5):

$$M = \frac{8,314 * 298 * 10^3}{15,79} = 1,57 * 10^5 \text{ г/моль.}$$

Молекулярна маса полівінілхлориду дорівнює $1,57 * 10^5 \text{ г/моль}$.

2. Розрахуйте молекулярну масу полівінілового спирту за даними віскозиметричного методу. Характеристична в'язкість дорівнює 0,15 л/г. Константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 4,53 * 10^{-5}; = 0,74$.

3. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу за величиною характеристичної в'язкості $[K] = 0,105$ л/г. Розчинник — толуол, константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 1,7 * 10^{-5}; = 0,69$.

4. Обчисліть молекулярну масу полівінілацетату в хлороформі, використовуючи такі дані: характеристична в'язкість $[K]$ дорівнює 0,340 л/г; $K = 6,5 * 10^{-5}; = 0,71$.

5. Знайдіть молекулярну масу нітроцелюлози за даними віскозиметричного методу. Характеристична в'язкість розчину нітроцелюлози в ацетоні $[K] = 0,204$ л/г, константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 0,89 * 10^{-5}; = 0,90$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Реакції поліконденсації. Наведіть приклади, особливості.
2. Складіть схему одержання резиту з метану.
3. Правила роботи з фенолом, формаліном, розчинами хлорводневої кислоти та аміаку.
4. Опишіть фізичні властивості одержаних продуктів реакцій.

5. Опишіть процес закінчення стадії конденсації смоли.
6. У чому полягає небезпека роботи з фенолом. Опишіть його вплив на організм людини
7. Опишіть хімічні властивості резольної смоли.
8. Опишіть хімічні властивості новолачної смоли.
9. Вкажіть галузі застосування резольної та новолачної смол.
10. Вкажіть відмінності в синтезі резольної та новолачної смол та складіть схеми реакцій їх одержання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Літковець О.К., Похмурська М.В., Полімерні сполуки. Методичні вказівки з курсу " Органічна хімія ":- Львів: ДУЛП. 1996 (с.52).
2. Храпкина М.Н. Практикум по органической химии : Л.: Химия. 983 (с. 281 – 283).

РОЗДІЛ 6

Реакції полімеризації. Синтез поліакриламід у розчиннику Лабораторна робота № 6.

1.Тема. *Реакції полімеризації. Синтез поліакриламід у розчиннику*

2.Мета. Використовуючи 10 г акриламід отримати поліакриламід у розчиннику.

3. Реактиви і обладнання.

- 3.1. Акриламід – 10 г.
- 3.2. Ізопропіловий спирт - 1,55 г.
- 3.3. Персульфат калію -0,02 г.
- 3.4. Диоксид вуглецю або інертний газ.
- 3.5. Етиленгліколь -1 г.
- 3.6. Колба тригорла.
- 3.7. Зворотній холодильник.
- 3.8. Механічна мішалка.
- 3.9. Термометр.
- 3.10. Водяна баня.

4.Теоретичні відомості.

Полімеризацією називається реакція послідовного сполучення однакових молекул у більшій за розміром. У результаті полімеризації утворюються молекули полімеру (високомолекулярні сполуки).

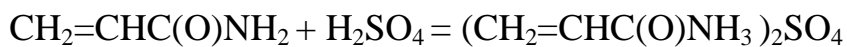
Поліакриламід (ПАА) – група полімерів і кополімерів на основі акриламід та його похідних. Високов'язкий водний розчин або порошок.
Склад: $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$.

Молекулярна маса – 71,08.

Температура плавлення – 84,5 °С, температура кипіння 215 °С /25 мм.рт.ст., 87 °С /2 мм.рт.ст..

Густина 1,122. Тиск пари 0,93 Па (25 °С); 9,3 Па (50 °С).

Група CONH₂ входить у реакції, характерні для аліфатичних амідів карбонових кислот. Акриламід слабоамфотерний, з трет-бутилатом Na утворює Na-солі, з H₂SO₄ – сульфат:



У присутності кислотних каталізаторів й у надлишку акриламиду – в N,N'-метилен-біс-акриламід (>CH₂=>CHCONH)₂>CH₂.

По подвійній зв'язку акриламід легко приєднує первинні і вторинні аліфатичні аміни, NH₃, спирти, меркаптани, H₂S, кетони та інші сполуки.

З дієновими вуглеводнями проходить синтез. Шляхом електрохімічної гідродимеризації перетворюється на адиподіамід. Полімеризується із утворенням поліакриламиду і сополімеризується з акриловими мономерами, стиролом, вініліденхлоридом та іншими.

Основне застосування неіонних полімерів – очищення природних і стічних вод і зневоднення відходів на целюлозно-паперовій промисловості, водообробка, флокуляція хвостів флотації руд, збагачення і регенерація з корисними копалинами і, обробка паперу, і текстильних матеріалів (створення лежить на поверхні нитки еластичною і міцною плівки із високою водопоглинаючою здатністю, яка закріплює виступаючі волокна на стовбурі нитки і покращує процес ткацтва й поліпшує властивості нитки), і флокуляція біологічних клітин. Високомолекулярні полімери (ММ=2–18*10⁶), ефективність яких зростає збільшенням ММ, використовують як флокулянти, згущувачі, структуро- і плівкоутворювачі у мастил. Низькомолекулярні полімери (>ММ = (0,005–0,4*10⁶)) використовують як розріджувачі нафти, диспергатори і стабілізатори бурових розчинів, і навіть як добавки для герметизації, зниження втрат цементного розчину. Прививкою АА на різні полімери отримують підвищення властивостей полімерів (наприклад, при щепленні на поліакрилонітрил підвищуються гідрофільність, забарвленість і адгезія).

Акриламід та його похідні діють переважно на нервову систему незалежно від шляху надходження у організм (порушується координація рухів, виникають судоми, паралічі). Вражаються також печінка та нирки. Легко

проникаючи через неушкоджену шкіру, викликають розвиток неврологічних симптомів. Найбільш токсичний акриламід.

5.Зміст роботи

5.1. Одержання поліакриламиду в розчиннику.

Методика роботи

80 мл дистильованої води, заливають в колбу прибору, добавляючи ізопропіловий спирт, персульфат калію. Після розчинення солі вливають мономер і перемішують розчин, нагріваючи його на водяній бані при 60 °С на протязі 2 годин.

Визначають в'язкість отриманого розчину полімеру і використовують в якості клею для паперу.

Тести

1. Як зміниться ступінь набухання полівінілового спирту при додаванні тіоціанату калію?

А. не зміниться

В.спочатку зменшиться, а далі збільшиться

С.спочатку зменшиться, а далі не зміниться

Д.зменшиться

Е.збільшиться

2. За формою макромолекул розрізняють ВМР:

А.глобулярні і тетраедичні

В.кулеподібні і глобулярні

С.фібрилярні і тетраедичні

Д.полі молекулярні і розгалужені

Е.глобулярні і фібрилярні

3. Органічні ВМР за складом макромолекул розділяють на:

А. карболанцюгові, фіброланцюгові

В.карболанцюгові, моноланцюгові, елементарні

С.сульфоланцюгові, гетероланцюгові

Д.нітроланцюгові, поліланцюгові, елементоорганічні

Е. карболанцюгові, гетероланцюгові, елементоорганічні

4. ВМР можна отримати методом:

А. органічних перетворень

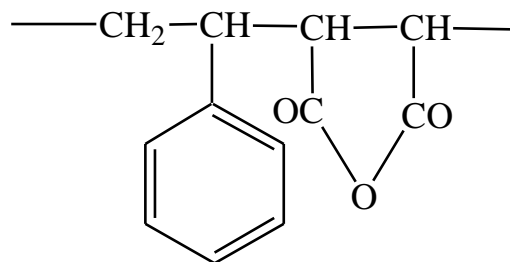
В. біологічних перетворень

С. хімічних перетворень

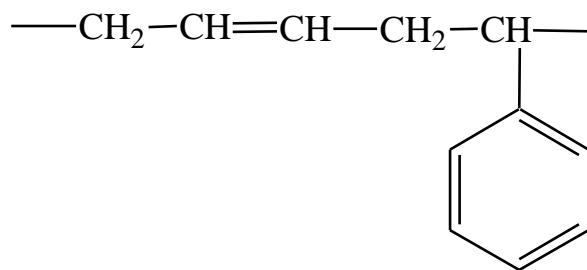
Д. синтетичних перетворень

Е. фізичних перетворень

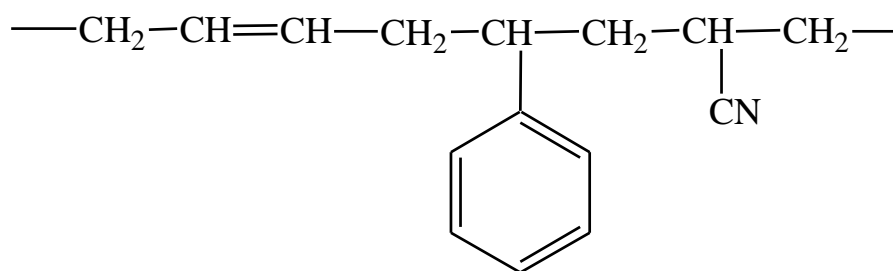
5. Вкажіть формулу синтетичного каучуку бутдієнстирольний-нітрильний (СКБСН).



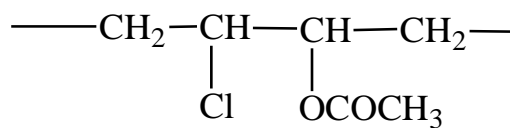
A.



B.



C.



D.

6. Яку кислоту використовують при отриманні полівінілформалю?

А. 30-40% HNO_3 ;

В. 60-80% H_2SO_4 ;

С. 40-55% H_3PO_4 ;

D. 20-30% HCl.

7. На стадії росту ланцюга при поліконденсації енергія активації...

A. не потрібна;

B. має бути такою ж, як і на стадії зародження ланцюга;

C. повинна бути вищою порівняно з попередньою стадією;

D. залежить від виду функціональних груп мономерів.

8. Новолачні смоли відносяться до...

A. термореактивних;

B. термоізоляційних;

C. термопластичних;

D. терморегулятивних.

9. Тиск набухання полімеру визначають за рівнянням:

A. $\pi = \frac{c}{m} RT$

B. $\pi = \frac{v - v_0}{v_0}$

C. $\pi = icRT$

D. $\pi = c^2 RT$

E. $\pi = cRT$

10. Добра розчинність желатини у воді пояснюється:

A. універсальністю розчинника

B. великою молекулярною масою

C. наявністю в молекулах желатини гідрофільних груп

D. полярністю розчинника

E. наявністю в молекулах желатини гідрофобних груп

Задачі

1. Визначте молекулярну масу полівінілхлориду за такими даними (T = 298 K):

| | | | | |
|------------------------------|-------|-------|--------|--------|
| $c \cdot 10^3 \text{ г/м}^3$ | 4,0 | 6,0 | 10,0 | 14,0 |
| $\Sigma, \text{ Па}$ | 69,58 | 107,8 | 196,98 | 295,96 |

Р о з в ' я з а н н я . Розрахуємо значення $\frac{\Sigma}{c}$:

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $C \cdot 10^{-3}, \text{ г/м}^3$ | 4,0 | 6,0 | 10,0 | 14,0 |
| $\frac{\Sigma}{c} \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ | 17,39 | 17,97 | 19,70 | 21,14 |

Значення $\frac{\Sigma}{c}$ знаходимо екстраполяцією залежності $f(c)$ до $c = 0$.

Використовуючи метод найменших квадратів:

$$\frac{\Sigma}{c} = 15,79 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$$

Молярну масу обчислюємо за рівнянням (10,5):

$$M = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 10^3}{15,79} = 1,57 \cdot 10^5 \text{ г/моль.}$$

Молекулярна маса полівінілхлориду дорівнює $1,57 \cdot 10^5 \text{ г/моль}$.

2. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу за величиною характеристичної в'язкості $[K] = 0,105 \text{ л/г}$. Розчинник — толуол, константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 1,7 \cdot 10^{-5}; = 0,69$.

3. Обчисліть молекулярну масу полівінілацетату в хлороформі, використовуючи такі дані: характеристична в'язкість $[K]$ дорівнює $0,340 \text{ л/г}$; $K = 6,5 \cdot 10^{-5}; = 0,71$.

4. Знайдіть молекулярну масу нітроцелюлози за даними віскозиметричного методу. Характеристична в'язкість розчину нітроцелюлози в ацетоні $[K] = 0,204 \text{ л/г}$, константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 0,89 \cdot 10^{-5}; = 0,90$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Опишіть особливості реакції полімеризації та вкажіть її відмінності від реакції поліконденсації.

2. Характеристика фізичних властивостей акриламід у та поліакриламід у.

3. Характеристика хімічних властивостей поліакриламід у.

4. Скласти схему одержання поліакриламід у з пропілену.

5. Напишіть рівняння реакції одержання поліакриламід у з акриламід у.

6. Опишіть хімічні властивості акриламідy.
7. Опишіть типи полімерів, до якого класу належить одержаний продукт.
8. Як визначають в'язкість отриманого розчину полімеру?
9. Вкажіть вплив акриламідy на організм людини.
10. Вкажіть галузі застосування поліакриламідy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторний практикум по технологии пластических масс. Том 1; (с.191).
2. Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак .Хімія високомолекулярних сполук: П. – Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 460 с.

РОЗДІЛ 7

Реакції полімеризації. Одержання співполімеру стиролу з метилметакрилатом

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7

1.Тема. *Реакції полімеризації. Одержання співполімеру стиролу з метилметакрилатом*

2. Мета. Одержати співполімер стиролу з метилметакрилатом.

3.Реактиви і обладнання.

3.1. Метилметакрилат – 10 г (0,1 моль).

3.2. Стирол – 50 г (0,5 моль).

3.3. Персульфат амонію – 1,45 г.

3.4. Полівініловий спирт – 2 г.

3.5. Хлорид натрію, 10 % розчин – 100 г.

3.6. Колба круглодонна три горла на 500 мл.

3.7. Холодильник Лібіха.

3.8. Крапельна лійка.

3.9. Термометр.

3.10. Лійка Бюхнера.

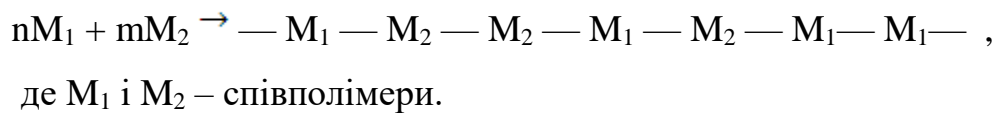
3.11. Колба Бунзена.

3.12. Запобіжна склянка.

4.Теоретичні відомості.

Оскільки процес полімеризації є послідовним багатократним поєднанням молекул мономера одна з одною, то в цю реакцію вступають тільки ті сполуки, що мають у молекулі кратний зв'язок ($C=C$, $C=O$, $C\equiv C$, $C\equiv N$ та інші) або цикл.

Співполімеризація є різновид реакції, в якій беруть участь два або більше різні мономери, що отримали назву співмономери. Одержану в результаті такої реакції високомолекулярну сполуку називають співполімером. Схематично процес співполімеризації можна подати так:



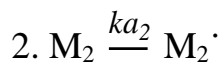
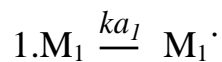
Черговість розташування мерів в більшості співполімерів є статистичною, оскільки молекули співполімеру можуть з'єднуватись як між собою, так і до молекул іншого співполімеру.

Підбір відповідних співполімерів та їх кількісного співвідношення дає змогу в широкому діапазоні змінювати фізичні й експлуатаційні властивості співполімерів (наприклад, збільшувати або зменшувати температури склування і топлення, розчинність у визначених розчинах, покращувати механічні, електричні та інші властивості). З цього погляду співполімери мають дуже велике практичне значення.

Кінетика співполімеризації є складнішою, ніж кінетика полімеризації. Дана реакція подібно до полімеризації складається із трьох стадій, які в спрощеному вигляді можна подати так:

I. Стадія ініціювання

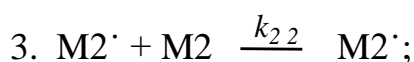
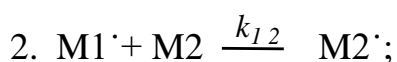
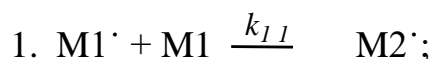
Співмономери M_1 і M_2 під впливом фізичних чинників або ініціаторів утворюють радикали (активні центри). Можливі дві реакції:



Де ka_1, ka_2 – відповідні константи швидкості реакції.

II. Стадія росту ланцюга

До радикалів, що утворилися на стадії ініціювання, можуть приєднуватись молекули співмономеру M_1 і M_2 згідно з поданою далі схемою:



Де $M_1 \cdot, M_2 \cdot$ - останій мер в молекулі, що росте;

$k_{11}, k_{12}, k_{22}, k_{21}$ – відповідні константи швидкості реакції.

III. Стадія закінчення ланцюга

Закінчення ланцюга співполімеру аналогічно полімеру можливе рекомбінацією, диспропорціюванням, а також перенесенням кінетичного ланцюга реакції на мономер, полімер, розчинник або інші речовини.

Найчастіше закінчення ланцюга відбувається в результаті реакції рекомбінації:

1. $M1\cdot + M1\cdot \xrightarrow{kz_{11}}$ співполімер;
2. $M1\cdot + M2\cdot \xrightarrow{kz_{12}}$ співполімер;
3. $M2\cdot + M2\cdot \xrightarrow{kz_{22}}$ співполімер.

5.Зміст роботи.

5.1 Одержання сополімеру стиролу з метилметакрилатом.

Методика роботи

У тригорлу колбу на 500 мл поміщають 2 г полівінілового спирту і 240 мл дистильованої води. Полівініловий спирт вводиться в реакцію в якості емульгатора.

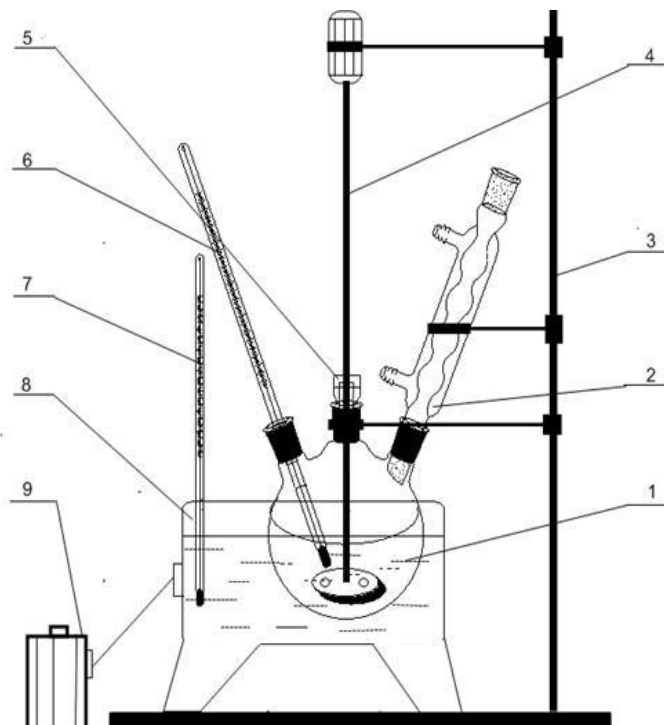


Рисунок 7.1. Схема установки.

1 - тригорла колба; 2 - холодильник Лібиха; 3 - штатив; 4 - мішалка; 5 - корок; 6,7 - термометри; 8 - водяна баня; 9 - джерело струму.

До одержаного розчину додають 1,45 г персульфату амонію (ініціатор), і нагрівають вміст колби до 80 °С та додають краплинами з крапельної лійки суміш 50 г стиролу і 10 г метилметакрилату.

Реакція сополімеризації продовжується протягом 5 годин. Після цього одержану емульсію руйнують при тій самій температурі, додаючи 10 % розчин хлориду натрію до повного осадження сополімеру.

Після відстоювання сополімер відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають водою і висушують.

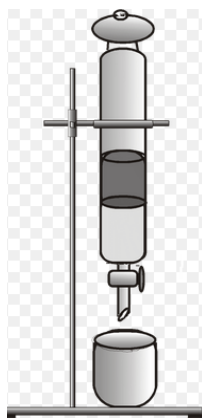


Рисунок 7. 2. Установка для розділення.

Тести

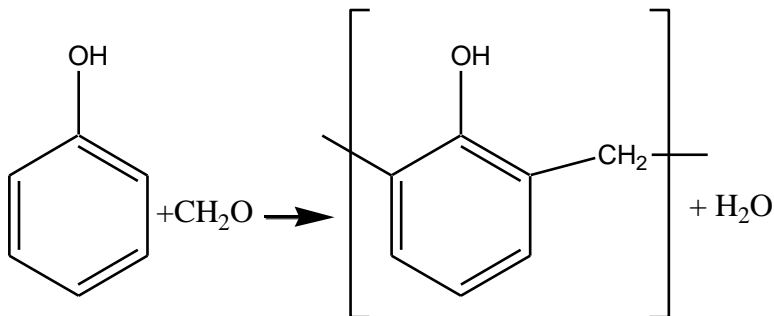
1. Чим є угруповання $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ в молекулі $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$?
 - А. Мономер
 - В. Олігомер
 - С. Елементарна ланка
 - Д. Полімер
2. Полімеризацією якої сполуки можна отримати каучук?
 - А. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - В. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - С. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - Д. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
3. Стадія росту ланцюга супроводжується
 - А. приєднанням молекул співполімеру M_1 і M_2 до радикалу;
 - В. утворенням вільних радикалів;

- C. редукцією;
- D. диспропорціюванням.

4. Чим відрізняється олігомер від полімеру:

- A. Ступенем полімеризації
- B. Природою мономера
- C. Довжиною макромолекулярного ланцюга
- D. Підходять варіанти А і В

5. Вкажіть назву полімеру, який утвориться внаслідок реакції?



- A. Поліамід
- B. Полісилоксан
- C. Фенолоформальдегідний
- D. Поліуретан

6. Що таке поліелектроліти ?

- A. сукупність електролітів з високою і низькою молекулярною масою
- B. низькомолекулярні речовини
- C. електроліти з високою молекулярною масою
- D. білки, здатні до дисоціації у водних розчинах
- E. електроліти з низькою молекулярною масою

7. Поліакриламід шляхом електрохімічної гідродимеризації перетворюється на...

- A. формальдегід;
- B. пропаналь;
- C. адиподіамід;
- D. не має правильної відповіді.

8. Що утвориться у результаті взаємодії димеру з мономером?
- тример
 - тетрамер
 - димер
 - гексамер
9. Які полімери розм'якшуються при нагріванні і тверднуть при охолодженні?
- Термопластичні
 - Термореактивні
 - Термопластичні і термореактивні
 - Не можна відповісти однозначно
10. У якому з розчинників одержують термодинамічно стійкі розчини білків?
- вода
 - ацетон
 - гексан
 - бензол
 - толуол

Задачі

1. Зразок ацетилфталілцелюлози (АФЦ), містить 5 г ВМР з молекулярною масою 58600 і 5 г ВМР з молекулярною масою 190200. Розрахуйте середньо чисельну і середньомасову молекулярні маси, а також коефіцієнт полі дисперсності АФЦ у даному зразку.

Р о з в ' я з а н н я. розраховуємо кількість молекул АФЦ у кожній фракції зразку:

$$N_1 = 5:58600 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 5.12 \cdot 10^{19};$$

$$N_2 = 5:190200 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.58 \cdot 10^{19}.$$

За рівнянням розраховуємо середньочисельну молекулярну масу:

$$M_n = \frac{5,12 \cdot 10^{19} \cdot 58600 + 1,58 \cdot 10^{19} \cdot 190200}{5,12 \cdot 10^{19} + 1,58 \cdot 10^{19}} = 89552$$

За рівнянням знаходимо середньочислову молекулярну масу:

$$M_w = \frac{5,12 * 10^{19} * 58600^2 + 1,58 * 10^{19} * 190200^2}{5,12 * 10^{19} * 58600 + 1,58 * 10^{19} * 190200} = 124597.$$

Коефіцієнт полі дисперсності K_m визначаємо за рівнянням:

$$K_m = \frac{124597}{89552} = 1,4$$

2. Водний розчин полівінілового спирту (ПВС), що характеризується таким вмістом ВМР з різною молекулярною масою:

| | | | |
|------------------|-------|--------|--------|
| Маса ПВС, г | 3 | 1,5 | 4 |
| Молекулярна маса | 45000 | 100000 | 400000 |

Знайдіть середньочисельну і середньомасову молекулярні маси, а також коефіцієнт полідисперсності ПВС.

3. Розрахуйте константу швидкості набухання вулканізованого каучуку в чотирихлористому вуглеці за такими даними:

| | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|
| t, хв | 5 | 30 | 90 | 150 | φ |
| t | 0,22 | 1,16 | 2,32 | 2,89 | 3,23 |

4. Розрахуйте константу швидкості набухання ВМР за даними залежності ступеня набухання () від часу (t).

Номер Дані задачі варіанту

| | | | | | | | |
|-----------|--------|------|------|------|------|------|------|
| | t, год | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | φ |
| 1 варіант | | | | | | | |
| | | 0,34 | 0,58 | 0,74 | 0,85 | 0,91 | 0,93 |
| | t, год | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | ∞ |
| 2 варіант | | | | | | | |
| | 0 | 0,50 | 0,76 | 0,96 | 1,10 | 1,19 | 1,22 |

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Назвіть унікальні фізико-механічні властивості полімерів, від чого вони залежать?
2. Назвіть 4 основних типи співполімерів.
3. У чому полягає відмінність між реакціями полімеризації та співполімеризації.
4. У чому полягає відмінність між реакціями полімеризації та поліконденсації.
5. У чому полягає відмінність між реакціями поліконденсації та полімеризації та співполімеризації. Наведіть приклад
6. Наведіть приклади реакції співполімеризації.
7. Охарактеризувати властивості вихідних речовин і продукції реакції.
8. Опишіть процес одержання вихідних речовин та продуктів реакції в промисловості та їх використання.
9. Опишіть кінетику реакції співполімеризації.
10. Вкажіть вплив одержаного співполімеру на організм людини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Літковець О.К., Похмурська О.В.. Полімерні сполуки. Методичні вказівки з курсу «Органічна хімія»: -Львів. ДУЛП, 1996. С. 50.
2. Храпкина М.Н.. Практикум по органической химии: -Л.: Химия. 1988. С.278.

РОЗДІЛ 8

Одержання бензолового ефіру полівінілового спирту ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8

1. Тема. *Одержання бензолового ефіру полівінілового спирту*

2. Мета. Одержати співполімер полівінілового спирту з бензолом.

3. Реактиви і обладнання.

3.1. Полівініловий спирт – 10 г

3.2. Їдкий натр– 20% .

3.3. Хористий бензол.

3.4. Установка для перегонки з водяною парою

3.5. Чашка петрі

3.6. Колба круглодонна три горла на 500 мл.

3.7. Холодильник Лібіха.

3.8. Крапельна лійка.

3.9. Термометр.

3.10. Конічна колба- 500 мл.

4. Теоретичні відомості.

Полівініловий спирт містить сильно полярні групи ($C(O)CH_2-OH$). Попри те, що елементарними ланками полівінілового спирту є молекули вінілового спирту, його синтез безпосередньою полімеризацією неможливий через нестійкість мономеру. Натомість його отримують з полівінілацетату.

Під час синтезу співполімерів велике значення має максимальний відсоток перетворення вихідних мономерів у співполімер, оскільки залишкові мономери є токсичними речовинами і погіршують властивості матеріалів. Використовуючи різні мономери, добираючи різні їх кількісні співвідношення, можна отримувати пластмаси з необхідними властивостями.

Полівініловий спирт - синтетичний полімер, білий порошок, густина 1,2-1,3²⁰. Розчинний у воді при нагріванні. ПВС-плівка володіє жиростійкістю, газопроникністю. Використовується у виробництві полівінілацеталей,

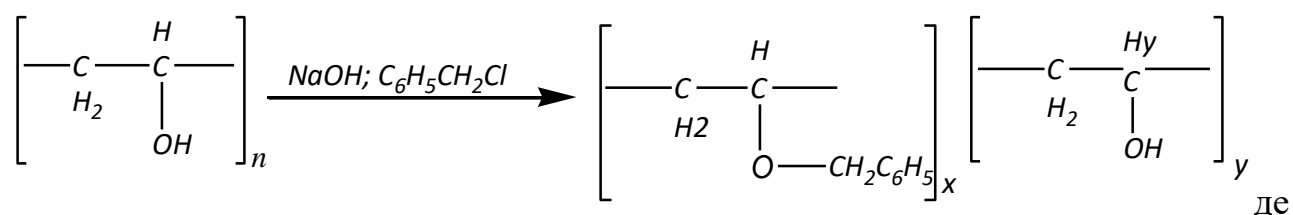
водорозчинних плівок, в тому числі для ковбас і інших м'ясних продуктів. Спеціальні марки ПВС використовують як плазмозамінник, а також у парфумерно-косметичній промисловості. Використовується для виготовлення клеїв, мазей і емульсій. В желеподібному стані служить для пломбування, а також для покриття опіків. Оброблений формальдегідом водонепроникний застосовувався у 1988 році для вживлень.

Бензен — безбарвна рідина зі своєрідним запахом. Густина — 0.88 г/см³. За температури 80.1 °С кипить, а за 5.5 °С замерзає в білу кристалічну масу.

Бензен завдяки своїй симетричності є неполярною речовиною, тому не розчиняється у воді, проте утворює з нею азеотропну суміш (91.17 мас%) з температурою кипіння 69.25 °С. З більшістю неполярних розчинників змішується в будь-яких відношеннях, сам є добрим розчинником для багатьох органічних речовин.

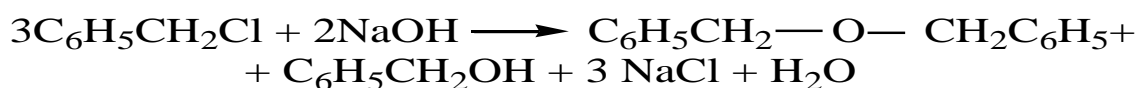
В ультрафіолетовій ділянці спектру поглинання проявляється рядом смуг тонкої структури із відстанню між ними 5—6 нм (найінтенсивніше воно спостерігається в діапазоні 170—120 нм і менше в діапазоні — 270—240 нм).

Бензоловий ефір полівінілового спирту отримують при взаємодії лужного розчину полівінілового спирту з хлористим бензолом за реакцією:



, x —ступінь заміщення; $n = x + y$.

Паралельно з основною, відбувається і побічна реакція омилення, яка призводить до утворення дибензилового ефіру і бензилового спирту:



Внаслідок протікання побічної реакції витрата бензил хлориду складає 3-10 моль на 1 моль полівінілового спирту.

5.Зміст роботи.

Одержують бензольний ефір полівінілового спирту при температурі 60°C в протягом 2,5 та 8 год. при мольному співвідношенню компонентів:

1) ПВС : NaOH : C₆H₅CH₂Cl = 1 : 5,5 : 5,5

2) ПВС : NaOH : C₆H₅CH₂Cl = 1 : 6 : 6

Методика виконання роботи

Для одержання лужного розчину полівінілового спирту в колбу з зворотнім холодильником. ділильною лійкою та мішалкою вносять 10 грам полівінілового спирту, заливають розраховану кількість розчину луку і перемішують реакційну масу протягом 1 год. при температурі 60°C. Одержаний таким чином продукт може бути використаний для подальшої реакції без виділення продукту. При необхідності очистку проводять внісши в реакційну масу п'ятикратний надлишок спирту, одержаний осад промивають на вакуум фільтрі спиртом до відсутності луку і сушать у вакуумній сушильній шафі при температурі 20°C.

Бензолування проводять в тій же реакційній колбі у лужному середовищі. Через крапельну лійку при енергійному перемішуванні та температурі 60°C в колбу вносять розраховану кількість хлористого бензолу. Через 15-30 хвилин утворюється стійка густа емульсія. Через 1,5 год. відбирають пробу (30-50 мл.). Цю та наступні проби поміщають в колбу для перегонки з водяною парою. Перегонку проводять до повної відсутності маслянистих крапель в дистилаті.

Осілий в перегінній колбі полімер відділяють за допомогою ділильної лійки від води та промивають до відсутності хлорид- іонів. Одержаний полімер підсушують на повітрі, ріжуть на дрібні кусочки і сушать в вакуумній сушильній шафі при температурі 40-50°C.

Подукт, що залишився в реакційній колбі обробляють аналогічно до проб.

Тести

1. Макромолекули яких полімерів мають довгі ланцюги з бічними відгалуженнями:

A. Лінійних

- B.** Розгалужених
- C.** Сітчастих (тривимірних)
- D.** Не можна відповісти однозначно

2. Ступенем набухання гелів називається:

- A.** відношення приросту об'єму полімеру до його початкового об'єму;
- B.** приріст маси полімеру при набуханні;
- B.** збільшення об'єму полімеру при набуханні;
- Г.** відношення приросту маси полімеру до його початкової маси

A. A, B

B. A, Г

C. B, Г

D. A, B

E. B, Г

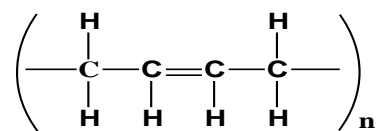
3. Синтез полівінілового спирту безпосередньою полімеризацією неможливий через...

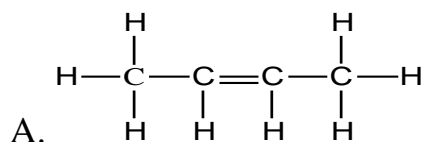
- A.** нестійкість мономеру;
- B.** неможливість припинення реакції;
- C.** високу енергію активації процесі;
- D.** жодної правильної відповіді.

4. Реакцію бензолування проводять ...

- A.** у кислому середовищі;
- B.** у нейтральному середовищі;
- C.** у лужному середовищі;
- D.** при будь-яких значеннях рН.

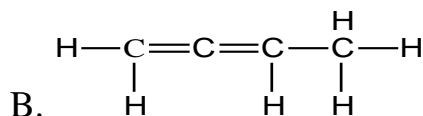
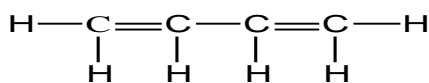
5. Який мономер відповідає формулі полімеру



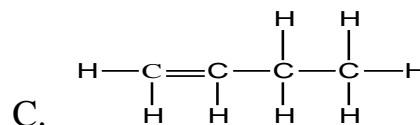


A.

B.



B.



C.

6. На ступінь набухання гелів не впливають такі фактори:

- A. pH середовища; Б. тиск; В. температура; Г. об'єм розчинника;
 Д. природа розчинника; Е. присутність електролітів

A. Д, Е

B. А, Б, В

C. Г, Д, Е

D. Б, Г

E. А, Б

7. Які залишки не присутні у молекулі целюлози?

A. α - амінокислот

B. β - амінокислот

C. β - глюкози в циклічній формі

D. Підходять варіанти А і В

8. Ступінь набухання вираховують за формулою:

A. $\alpha = \frac{V-V_0}{V_0}$

B. $\alpha = \frac{V_0-V}{V_0}$

C. $\alpha = \frac{m-m_0}{m_0}$

D. $\alpha = \frac{V_0-k}{V_0}$

9. Стадія росту ланцюга супроводжується

A. приєднанням молекул співполімеру M_1 і M_2 до радикалу;

B. утворенням вільних радикалів;

$$v_1 = \frac{dV}{dt},$$

де V- об'єм поглиненого розчинника у час t.

З рівняння випливає, що

$$V = \alpha * V_0$$

де V_0 - об'єм сухого зразка.

Отже,

$$v_1 = \frac{d(\alpha V_0)}{dt} = V_0 * \frac{d\alpha}{dt}.$$

Значення $\frac{d\alpha}{dt}$ знаходимо як тангенс кута нахилу дотичної до кривої

$\alpha = f(t)$ у точці, відповідній $t = 2$ год (рис):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{BC}{AC} = \frac{1,0 - 0,58}{2} = 0,21$$

Таким чином, швидкість набухання через 2 год дорівнює

$$v_1 = 5 * 0,21 = 1,05 \text{ см}^3/\text{год}$$

Об'єм розчинника поглиненого за 3,5 год, розраховуємо наступним рівнянням, визначивши попередньо за графіком ступінь набухання через $t = 3,5$ год:

$$V = 0,80 * 5 = 4,0 \text{ см}^3$$

2. Осмотичний тиск водного розчину з масовою часткою гемоглобіну $\omega = 5\%$ при 10°C дорівнює 7315 Р/м^2 . Визначте молекулярну масу гемоглобіну. (Густина розчину прийняти рівною 1 г/мл).

Р о з в ' я з а н н я. молекулярну масу гемоглобіну розраховуємо за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT,$$

де c – молярна концентрація, моль/м³.

$$c = \frac{\omega * \rho * 10^4}{M};$$

$$\pi = \frac{\omega * \rho * RT * 10^4}{M}$$

$$M = \frac{\omega * \rho * RT * 10^4}{\pi} = \frac{5 * 1 * 8,314 * 283 * 10^4}{7315} = 1,61 * 10^4$$

$$M_r = 1,61 * 10^4$$

3. Обчисліть швидкість набухання ВМР через 2,5 год після початку набухання і об'єм розчинника, що поглинув зразок за 3,5 год, за даними кінетики набухання зразка ВМР об'ємом 5 см .

| Номер варіанту | Дані задачі | | | | | | |
|-------------------|-------------|--------|------|------|------|------|------|
| | 1 | t, год | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | | 0,34 | 0,58 | 0,74 | 0,85 | 0,91 | 0,93 |
| 2 | t, год | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | 0,50 | 0,76 | 0,96 | 1,10 | 1,19 | 1,22 |

4. Константа швидкості набухання желатину у воді дорівнює $2,01 * 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$. Обчисліть максимальний ступінь набухання, якщо через 5 хв від початку процесу $\alpha_1 = 0,32$.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Назвіть унікальні фізико-механічні властивості полімерів, від чого вони залежать?
2. Назвіть 4 основних типи співполімерів.
3. У чому полягає відмінність між реакціями полімеризації та співполімеризації.
4. Опишіть фізичні та хімічні властивості реагентів.
5. Напишіть реакцію лужного гідролізу полівінілового спирту.
6. Опишіть вплив тривалості реакції на склад співполімерів.
7. Напишіть хімічну реакцію одержання бензольного ефіру полівінілового спирту.
8. Опишіть фізичні та хімічні властивості продукту реакції.

9. Напишіть реакцію омилення, що є побічною реакцією відносно одержання бензольного ефіру полівінілового спирту.

10. Опишіть можливі перспективи використання отриманого співполімеру.

Література

1. А.М.Торопцева, К.В.Белгородская, В.М.Бондаренко Лабораторний практикум по химии и технологи высокомолекулярных соединений.- Л.: Химия. 1972р.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Meyer, Kurt H.; Mark, H.: Gummi. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Abteilung B: Abhandlungen, 1928, 61B 1939-49.
2. Staudinger H., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1920, 53, 1073.
3. Staudinger, H.: Die Struktur des Gummis. VI.; Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Abteilung B: Abhandlungen 1924, 57B 1203-8.
4. Staudinger H. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1926, Ges. 59.201.
5. Staudinger, H.; Frey, K.; Starck, W.: Verbindungen hohen Molekulargewichts IX. Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Abteilung B: Abhandlungen 1927, 60B 1782-92.
6. Natta, G.; Pasquon, I.; Zambelli, A.: Stereospecific catalysts for the head-to-tail polymerization of propylene to a crystalline syndiotactic polymer.; Journal of the American Chemical Society, 1962, 84, 1488-90.
7. Flory, P. J.; Yoon, D. Y.: Moments and distribution functions for polymer chains of finite length. I. Theory.; Journal of Chemical Physics; 1974, 61, 5358-65.
8. <https://studopedia.org/5-13474.html>
9. Літковець О.К., Похмурська М.В. Полімерні сполуки, методичні вказівки з курсу «Органічна хімія». – Львів: ДУЛП, 1996 (с.47).
10. Храпкина М. Н. Практикум по неорганической химии. - Л: Химия, 1988 (с.276).
11. Жогло Ф., Возняк В., Попович В. та ін. Допоміжні речовини та їх застосування в технології лікарських форм. — Львів, 1996;
12. Полимеры в фармации / Под ред. А.И. Тенцовой и М.Т. Алюшина. — М., 1985;
13. Літковець О.К., Похмурська О.В.. Полімерні сполуки. Методичні вказівки з курсу «Органічна хімія»: -Львів. ДУЛП, 1996. С. 50.

14. Храмкина М.Н.. Практикум по органической химии: -Л.: Химия. 1988. С.278.
15. А.М.Торопцева, К.В.Белгородская, В.М.Бондаренко Лабораторный практикум по химии и технологи высокомолекулярных соединений.- Л.: Химия. 1972р.
16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – Изд.2-е.-М.: Химия, 1968. - 536 с.
17. Шварц М. Анионная полимеризация/ Пер. с англ.. Под ред. Н.С. Ениколопяна. – М.: Химия, 1971. – 669 с.
18. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров Пер. с нем. под ред. М.М.Котона – М.: Химия, 1965. – Т.1. – 676 с; Т.2. – 512 с.
19. Иванчев С.С. Реакции в полимерных системах. – Л.: Химия, 1987. – 304 с.
Иванчев С.С. и друг
20. Курта С.А., Федорченко С.В., Хабер М.В. Модифікація карбамідоформальдегідних смол на стадії поліконденсації //Питання хімії та хімічної технології. – 2002. - №3. – С.40-44.
21. Иванчев С.С. Рдикальная полимеризация. – Л.:Химия, 1985. – 372 с.
22. Воробьев В.А. Технология полимеров. В.А. Воробьев, Р.А. Андринов. М.Висшая школа, 1981. – 360 с.
23. Липатов Ю.С. и др. Справочник по химии полимеров. – К.: Наук. Думка, 1972. – 536 с.
24. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров/ Пер. с англ. Л.: Химия – 448 с.
25. Иванчев С.С. Сополимеризация стирола и метилметакрилата с ненасыщенными сложными эфирами α -оксидиалкилперекисей / С.С. Иванчев, О.Н. Романцева, О.С. Романова // Высокомол. соед. Сер. А. – 1975. – Т. 18. – № 11 : С. 2401–2405.
26. Пучин В.А. Исследование сополимеризации алкеналкенильных мономеров со стиролом на глубоких стадиях превращения / В.А. Пучин, М.С. Британ, С.А. Воронов, Л.Я. Сказина, Л.П. Мамчур, Л.А. Косик // Высокомол. соед. Сер. Б. – 1974. – Т. 16. – № 3 : С. 178–181.

27. Кожарский А.И. Модификация полистирола перекиснофункциональными каучуками // В сб. Синтез и физико-химия полимеров / А.И. Кожарский, В.А. Пучин, Т.И. Юрженко, Б.Л. Рублев, Л.П. Мамчур, Л.А. Косик // Наукова-думка. – 1971. – С. 41–46.
28. Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты : уч. пособие / Л.М. Сперлинг. – М. : Химия, 1979. – 440 с.
29. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. : моногр. / М.А. Брук, С.А. Павлов. – М. : Химия, 1990. – 184 с.
30. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов : моногр. / Е.П. Ковальчук, Е.И. Аксиментьева, А.П. Томилов. – М. : Химия, 1991. – 223 с.
31. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ : моногр. / М.Т. Брык. – К. : Наукова думка, 1981. – 288 с.
32. Воронов С.А. Синтез, свойства и применение гетерофункциональных полипероксидов : дисс. на соиск. уч. степени док. хим. наук : спец. 02.00.06 «Химия 20 высокомолекулярных соединений» / С.А. Воронов ; ИХВС НАН Украины. – Киев, 1984. – 348 с.
33. Курта С.А., Хабер М.В., Федорченко С.В. Синтез карбмідо-формальдегідних смол на основі форконденсту // Хімічн промисловість України. – 2001. №6(47). – С. 40-44.
34. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – Л.:Химия, 1978. – 840 с.
35. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорид. – М.:Химия, 1968. – 432 с.

Основні правила техніки безпеки під час виконання лабораторних робіт:

1. При виконанні лабораторних робіт потрібно користуватися методичними посібниками, точно виконуючи вказівки які в них наведені. Будь-яке відхилення від методики чи порядку аналізу можливо тільки з дозволу викладача.

2. До виконання лабораторних робіт студенти допускаються тільки при наявності захисного одягу – халату.

3. Працюючи з хімічними реактивами, необхідно уникати попадання реактивів на руки.

4. Забороняється куштувати хімічні речовини на смак. Нюхати їх можна, тільки направляючи до себе пари або газу рухом руки, а не вдихаючи запах на повні легені.

5. Для роботи можна використовувати тільки реактиви, які знаходяться в хімічному посуді, на яких є етикетки з назвами реактивів.

6. Об'єми кислот та лугів, а також інших отруйних рідин дозволяється вимірювати тільки з допомогою мірного циліндру, піпетка з гумовою грушею.

7. Забороняється нахилитися над посудиною в яку наливається рідина чи в якій вона нагрівається (кипить), так як бризки рідини можуть попасти на обличчя та в очі. Забороняється нагрівати рідину в герметично закритому посуді.

8. Всі роботи пов'язані з виділенням летючої речовини, випаровуванням та кип'ятінням розчину, які містять кислоту та аміак, роботи з органічними розчинниками, а також спалювання досліджених речовин виконують тільки в витяжній шафі при ввімкненій тязі та опущеним захисним екраном.

9. Забороняється працювати з легкозаймистими речовинами, які знаходяться близько до відкритих електронагрівальних пристроїв.

10. При переміщенні колб та хімічних стаканів з гарячими рідинами потрібно бути особливо уважним.

11. Працювати слід стоячи. Працювати в лабораторії одному забороняється.

12. При роботі з електроприладами суворо дотримуватись всіх правил, які приведені при описанні приладу. Переносити чи ремонтувати обладнання, яке знаходиться під напругою, забороняється.

13. Категорично забороняється залишати діючі прилади включеними без догляду.

14. При виконанні робіт підвищеної небезпеки (можливість самозгорання, зриву, розбризкування гарячих та агресивних рідин) надівають захисний козирок з оргскла, захисні окуляри або встановлюють захисний екран.

15. При роботі зі скляним посудом, збиранні та розбиранні приборів та їх деталей зі скла дотримуються наступних мір застереження:

- скляні трубки вставляють в пробки чи в резинові трубки, попередньо змочивши їх водою, гліцерином або вазеліновим маслом;

- при закритті пробкою судини, який обернений рушником, тримають за верхню частину горла як можна ближче до пробірки.

16. Залишки розчинника, концентрованих кислот та луги, а також інших їдких рідин зливають в каналізацію тільки після нейтралізації та знешкодження.

17. В випадку займання горючих рідин або інших речовин при нагріванні прилади вимикають, посудину з вогнебезпечними рідинами видаляють від вогню та приймають міри по ліквідації пожежу.

28. В лабораторії необхідно підтримувати чистоту. По закінченні роботи вимикають електроприлади, ретельно миють використаний посуд, прибирають робоче місце, миють руки з милом та закривають водопровідні крані.

Додаток 2

Відповіді до тестів

| Розділ 2 | | Розділ 3 | | Розділ 4 | | Розділ 5 | |
|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|
| 1. | A | 1. | A | 1. | C | 1. | A |
| 2. | A | 2. | C | 2. | B | 2. | E |
| 3. | A | 3. | C | 3. | C | 3. | E |
| 4. | A | 4. | B | 4. | C | 4. | D |
| 5. | A | 5. | D | 5. | A | 5. | A |
| 6. | A | 6. | A | 6. | B | 6. | A |
| 7. | A | 7. | C | 7. | D | 7. | E |
| 8. | A | 8. | B | 8. | D | 8. | E |
| 9. | A | 9. | E | 9. | A | 9. | A |
| 10. | A | 10. | D | 10. | C | 10. | B |
| Розділ 6 | | Розділ 7 | | Розділ 8 | | Розділ 9 | |
| 1. | E | 1. | E | 1. | C | 1. | B |
| 2. | A | 2. | B | 2. | B | 2. | D |
| 3. | A | 3. | E | 3. | A | 3. | A |
| 4. | A | 4. | C | 4. | A | 4. | C |
| 5. | C | 5. | C | 5. | C | 5. | B |
| 6. | C | 6. | B | 6. | B | 6. | C |
| 7. | B | 7. | B | 7. | C | 7. | A |
| 8. | E | 8. | C | 8. | A | 8. | A |
| 9. | E | 9. | C | 9. | A | 9. | A |
| 10. | A | 10. | C | 10. | A | 10. | C |