

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт за темою
"Синтез та аналіз хімічно модифікованих полімерів"
з курсу "Технологія виробництва високомолекулярних сполук"
для студентів спеціальності 6.05130108
"Хімічні технології високомолекулярних сполук"
денної та заочної форм навчання

Затверджено

редакційно-видавничою радою університету, протокол №1 від 21.06.2011 р.

Харків 2011

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт за темою "Синтез та аналіз хімічно модифікованих полімерів" з курсу "Технологія виробництва високомолекулярних сполук" для студентів спеціальності 6.05130108 "Хімічні технології високомолекулярних сполук" денної та заочної форм навчання [Текст] / Нац. техн. ун-т "Харк. політехн. ін-т" ; [уклад.: В. В. Лебедєв, Г. М. Черкашина, Н. В. Дуднік]. - Х. : НТУ "ХП", 2011. - 56 с.

Укладачі Г.М. Черкашина,

В.В. Лебедєв,

М.Р. Дуднік

Рецензент О.М. Рассоха

Кафедра технології пластичних мас

ВСТУП

Хімічна модифікація є одним з найважливіших способів одержання полімерів з новими корисними властивостями. Вона здійснюється шляхом заміщення атомів водню або атомів інших елементів, а також різних груп полімерного ланцюга на інші атоми та групи. У результаті таких перетворень полімер, що утворився, набуває нових властивостей а області його застосування значно розширюються. Так, полімер може здобувати здатність розчинятися в органічних розчинниках і розм'якшуватися при нагріванні, завдяки чому стає можливою його переробка в різні вироби (плівки, волокна, литі та пресовані вироби, лаки і т.п.). Поряд із цим хімічна модифікація широко використовується для надання полімерам кислотних або основних властивостей шляхом введення відповідних груп до його складу.

Широко застосовується заміщення атомів водню в поліетилені, полівінілхлориді та інших вінільних полімерах на атоми хлору з одержанням хлорованих поліетилену, полівінілхлориду і т.д. Нерідко процес хлорування сполучають із одночасним впливом двоокису сірки, у результаті чого утворюється, наприклад, сульфохлорований поліетилен або поліпропілен. Велике поширення одержала реакція заміщення атомів водню в бензольному кільці полістиролу і його гомологів для синтезу іонообмінних полімерів - іонітів. Для цього полістирол обробляють азотною кислотою, а потім відновлюють нітרוгрупу, що утворилася, в первинну аміногрупу, яку далі піддають алкілюванню і у такий спосіб перетворюють у вторинну або третинну аміногрупу. Сульфування полістиролу приводить до одержання іонітів, що містять у бензольному кільці кислі сульфогрупи. Дія п'ятихлористого фосфору на полістирол призводить до одержання фосфорованого полімеру, який містить кислотні фосфонові групи.

Важливою реакцією для модифікації гідроксилвмісних полімерів, є заміщення атомів водню в гідроксильній групі на алкільну або ацильну. При відповідній обробці целюлози, полівінілового спирту (ПВС) та інших полімерних спиртів отримують етери та естери целюлози, а також ацеталі ПВС.

Полімер, що утвориться при реакції заміщення, характеризується різноланцюгованістю, тобто його макромолекула складається з різних ланок. При цьому ці ланки розподіляються в макромолекулі більшою частиною статистично або безладно, що ще більш збільшує ефект різноланцюгованості. Наприклад, у результаті заміщення частини гідроксильних груп у целюлозі утворюється полімер, що містить глюкозні ланки, у яких заміщено три, два або один гідроксильні (поряд з деякою кількістю незаміщених ланок). Таким чином, у макромолекулі целюлози присутні ланки чотирьох типів (при

цьому не враховується ізомерія заміщення, внаслідок якої може додатися ще шість видів ізомерних ланок). Наявність різних ланок впливає на властивості полімеру, надаючи йому розчинність і здатність переходити в в'язкоплинний стан.

Слід зазначити, що реакції хімічної модифікації полімерів протікають у досить жорстких умовах під впливом активних реагентів і можуть супроводжуватися деструкцією полімерних макромолекул. Це особливо істотно для целюлози, яка легко гідролізується внаслідок наявності ацетальних зв'язків. Тому умови, у яких проводиться реакція, повинні вибиратися з урахуванням особливостей вихідного полімеру, щоб звести до мінімуму деструктивні процеси.

Необхідно звернути увагу також на можливість протікання різних небажаних побічних реакцій, які можуть негативно відбитися на властивостях одержуваного продукту.

Реакції заміщення окремих атомів і груп, що протікають при проведенні хімічної модифікації полімерів, можуть проводитися в гомогенній системі, тобто в розчині, або в гетерогенній системі, коли твердий полімер піддається дії рідких низькомолекулярних реагентів.

Реакції в розчині протікають більш повно та у меншому ступені супроводжуються деструктивними і побічними процесами, які призводять до руйнування ланцюгів полімеру. У розчині часто вдається домогтися більше повного заміщення реакційноздатних груп.

Реакція в гетерогенній системі протікає не настільки швидко, як у розчині і залежить від швидкості дифузії реагентів у глибину твердого полімеру. Тому потрібен більш тривалий час для її завершення, а полімер, що утворюється при цьому, менш однорідний. При збільшенні часу протікання реакції ступінь заміщення зростає. Реакції заміщення в гетерогенній системі доводиться проводити у випадку нерозчинних або тривимірних полімерів, наприклад зшитих кополімерів стиролу.

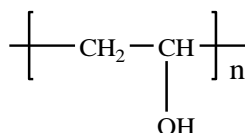
Лабораторна робота №1

Одержання полівінілового спирту

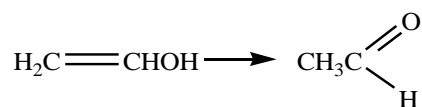
Мета роботи. Отримання та аналіз полівінілового спирту.

Полівінілові естери, такі як полівінілацетат (ПВА), полівінілформіат та ін., є найважливішими вихідними продуктами для одержання полівінілового спирту та його похідних шляхом реакцій полімераналогічних перетворень.

Полівініловий спирт (ПВС):



не можна одержати полімеризацією вінілового спирту, тому що останній у момент одержання ізомеризується в ацетальдегід:



Тому ПВС одержують омиленням ПВА. Для омилення застосовують спиртовий розчин ПВА, на який діють спиртовим розчином їдкого натру або кислотою.

При дії абсолютного спирту для повного омилення потрібно всього близько 2% лугу від теоретичної кількості, тобто процес проходить майже каталітично. Омилення ПВА лугом у розчині абсолютного спирту дає найбільш чистий ПВС.

При кислотному омиленні діють соляною або сірчаною кислотою в кількості приблизно 5% від маси ПВА, розчинником звичайно служить етиловий спирт. При кислотному омиленні ПВА отримують ПВС зі зниженою в'язкістю. При омиленні в присутності сірчаної кислоти частина гідроксильних груп ПВС витрачається на утворення кислих сульфоестерів, які згодом можуть відщеплять сірчану кислоту, що викликає деструкцію полімеру. При застосуванні соляної кислоти отримують забарвлений ПВС. Залишки кислоти можуть прискорювати дегідратацію ПВС, а також викликати корозію апаратури. Тому основним промисловим способом є лужне омилення, яке досить часто сполучають із полімеризацією вінілацетату.

Практично омилення ПВА не йде до кінця, тому в ПВС завжди втримується деяка кількість ацетатних ланок, вміст яких впливає на якість готового продукту (на його розчинність у воді, в органічних розчинниках і т.п.), а якщо ПВС йде для отримання полівінілацеталей, то й на якість останніх. Про якість ПВС для технічних цілей, також судять за кількістю ацетатних груп, розчинності у воді та вмісту летучих.

ПВС – один з найважливіших промислових полімерів з різноманітними напрямками застосуванням. ПВС іде не тільки для виробництва волокон та одержання ацеталей. Він застосовується як емульгатор або стабілізатор при суспензійній полімеризації різних мономерів, для шихтування пряжі, для підвищення міцності паперу, для виготовлення плівок, для заміни желатину в офсетній пресі, у клейових композиціях ті ін.

Аналіз ПВС

При нагріванні в полум'ї пальника полум'я зафарбовується в синюватий колір.

Кольорова реакція з розчином іода в КІ. До водного розчину ПВС додають 5 мл розчину іоду в КІ і підкислюють соляною кислотою, з'являється синє зафарблення, що поступово темніє при відстоюванні. При нагріванні зафарблення зникає. При відсутності соляної кислоти зафарблення є зеленим.

Реакція з о-нітробензальдегідом у лужному середовищі. 0,2 мг зразка ПВС переносять у пробірку з тугоплавкого скла та нагрівають на полум'ї до 400 °С. При піролізі виділяються пари, що забарвлюють у синій колір фільтрувальний папір, змочений насиченим розчином о-нітробензальдегіду в 2 н водному розчині їдкого натру.

Визначення розчинності у воді. Близько 0,5 г ПВС переносять у колбу, заливають восьмикратною кількістю дистильованої води та нагрівають при температурі не вище 50 °С при помішуванні. Розчин не повинен містити суспензії нерозчинного залишку полімеру та його набряклих часток.

Визначення летучих речовин. Летучі речовини та вологу видаляють зі зразка ПВС при нагріванні його до 103-105 °С. Вміст летучих речовин виражають у відсотках.

У бюкс діаметром 40 мм відважують на аналітичних вагах близько 5 г (з точністю до 0,001 г) випробуваного полімеру та переносять у термошафу з температурою 103-105 °С на 30 хв. Потім відкритий бюкс охолоджують в ексикаторі, закривають кришкою та знову зважують. Для розрахунку беруть середнє із двох визначень. Вміст летучих речовин x (у відсотках) розраховують за формулою:

$$\bar{\omega} = \frac{(a - b)100}{a - c},$$

де a – маса бюкса з наважкою ПВС до висушування, г; b – маса бюкса з наважкою ПВС після висушування, г; c – маса порожнього бюкса, г.

Визначення вмісту ацетатних груп. У конічну колбу ємністю 200-250 мл беруть наважку ПВС 2-2,5 г, розчиняють її в невеликій кількості, дистильованої води та визначають кислотне число титруванням 0,5 н. водним розчином NaOH у присутності фенолфталеїну (нейтралізація проби).

Потім до нейтралізованої проби додають 15-20 мл 0,5 н. водного розчину NaOH і кип'ячать розчин зі зворотним холодильником близько 2 год. Після охолодження надлишок NaOH титрують 0,5 н водним розчином HCl, додавши 2-3 краплі фенолфталеїну. Одночасно проводять контрольне визначення без наважки.

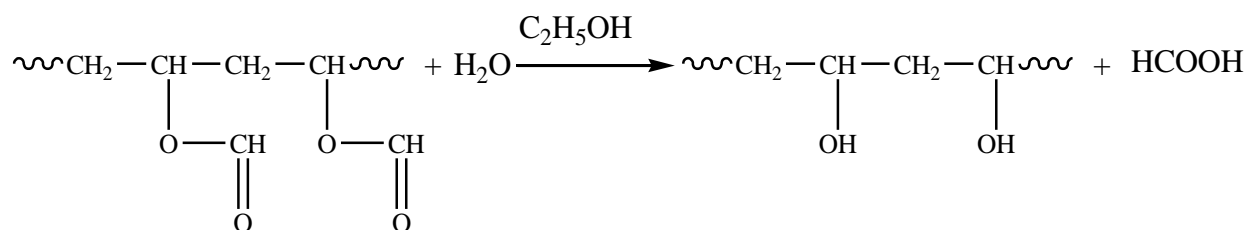
Процентний вміст ацетатних груп x (у відсотка) обчислюють за формулою:

$$\tilde{\sigma} = \frac{(a-b)K \cdot 0.0295 \cdot 100}{g}$$

де a – кількість 0,5 н. водного розчину HCl, витрачене на титрування контрольної проби, мл; b – кількість 0,5 н. водного розчину HCl, витрачене на титрування проби з наважкою, мл; K – виправлення на нормальність 0,5 н. водного розчину HCl; g – наважка ПВС, г; 0,0295 – коефіцієнт перерахування на групу CH_3COO^- , що відповідає 1 мол 0,5 н. водного розчину NaOH.

Одержання ПВС омиленням полівінілформіату

Реакція омилення полівінілформіату відбувається за наступною схемою:



Вихідні матеріали: полівінілформіат – 20 г; спирт етиловий (96 %-вий) – 40 мл.

Устаткування: трьогорла колба зі зворотним холодильником та мішалкою (рис. 1); водяна баня; термометр; воронка Бюхнера; вакуум-ексікатор.

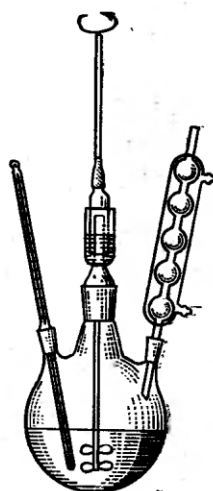
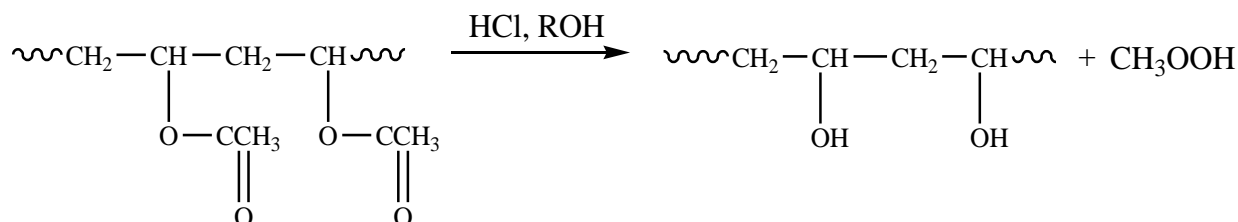


Рис. 1 – Трьогорла колба зі зворотним холодильником та мішалкою

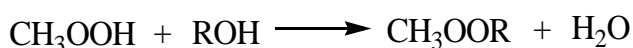
Хід роботи. Полівінілформіат завантажують у трьохгорлу колбу та розчиняють в 40 мл етилового спирту при нагріванні на водяній бані. До отриманого розчину додають 60 мл дистильованої води і нагрівають реакційну суміш при 80 °С впродовж 3 год. Поступово випадає осад ПВС; який відфільтровують на воронці Бюхнера, промивають етиловим спиртом і висушують у вакуум-ексікаторі над безводним хлористим кальцієм.

Одержання ПВС кислотним омиленням ПВА

Кислотне омилення ПВА протікає за наступною схемою:



При цьому оцтова кислота, що виділяється, при реакції зі спиртом частково утворює естер:



Вихідні матеріали: ПВА – 30 г; етиловий спирт (96 %-вий) – 170 г; сірчана кислота конц. - 11 г.

Устаткування: чотирьохгорла колба з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником, краплинною воронкою та термометром (рис. 2); воронка Бюхнера; водяна баня; вакуум-ексікатор з прожареним хлористим кальцієм.

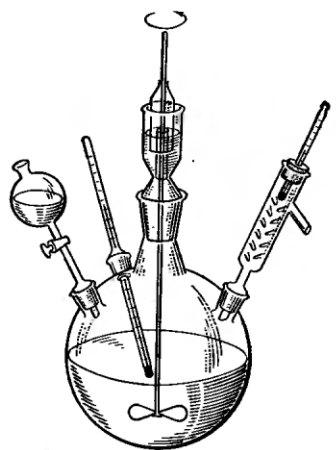


Рис. 2 – Чотирьохгорла колба з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником, краплинною воронкою та термометром

Хід роботи. У чотирьохгорлу колбу приладу завантажують попередньо приготовлений розчин 30 г ПВА в 152 мл спирту. Сірчану кислоту розбавляють 18 мл етилового спирту та переносять у краплинну воронку. Включають мішалку і при

безперервному перемішуванню з краплинної воронки поступово, по краплях, додають спиртовий розчин сірчаної кислоти. Після цього вміст колби повільно нагрівають до температури 60 °С впродовж 30 хв. При цій температурі реакцію ведуть впродовж 15-20 год.

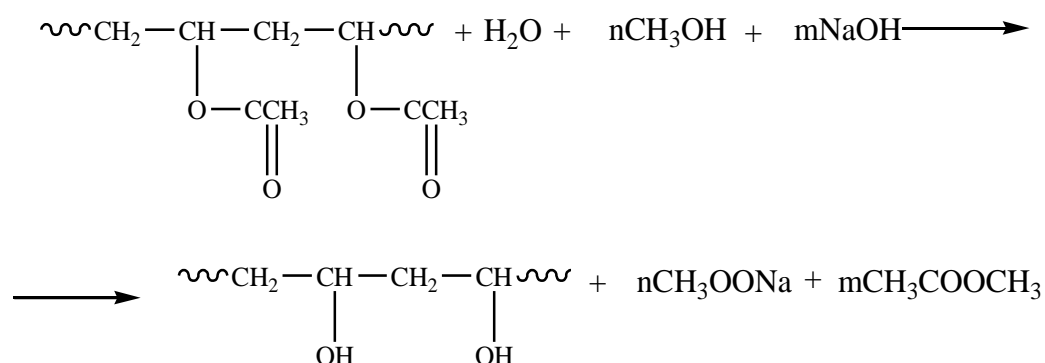
Реакцію закінчують у той момент, коли у фільтраті, розведеному подвоєною кількістю води, не з'являється каламуть, яка вказує на відсутність незаміщеного ПВА.

По закінченню реакції вміст колби охолоджують до кімнатної температури, ПВС фільтрують на воронці Бюхнера, потім кілька разів промивають декантацією від сірчаної кислоти етиловим спиртом і знову фільтрують. Промивання ведуть до нейтральної реакції промивного спирту за метиловим жовтогарячим. Промитий ПВС віджимають на фільтрувальному папері, висушують у вакуум-сушарці при 40-45 °С до постійної маси та аналізують. Визначають вихід готового ПВС по відношенню до взятого ПВА.

Іноді ПВС у процесі утворення не випадає у вигляді осаду, а залишається у розчині. У цьому випадку вміст колби являє собою або більш-менш грузлу прозору масу, або гель. У цьому випадку індикатором закінчення реакції є повна розчинність продукту у воді з утворенням прозорого розчину. При додаванні в такий розчин етанолу випадає ПВС. Отриманий грузлий продукт або гель розчиняють у невеликій кількості води, нейтралізують сірчану кислоту та осаджують ПВС етанолом. Відстояний білий порошкоподібний осад ПВС фільтрують на воронці Бюхнера, промивають спиртом і висушують, як зазначено вище.

Одержання ПВС лужним омиленням

Лужне омилення ПВА протікає за наступною схемою:



Вихідні матеріали: ПВА – 30 г; їдкий калій – 22,5 г; спирт 96 %-вий (етиловий або метиловий для розчинення луку) – 190 г; спирт (для розчинення полімеру) – 90 г.

Устаткування: трьогорла колба з мішалкою, термометром та краплинною воронкою (рис. 1); воронка Бюхнера; вакуум-ексікатор.

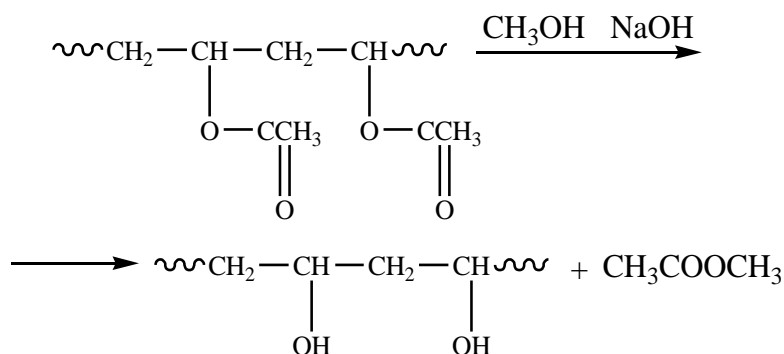
Хід роботи. 22,5 г КОН або відповідну кількість NaOH розчиняють в 190 г спирту. Приготовлений ПВА розчиняють в 90 г спирту та розчин вливають у краплинну воронку.

Спиртовий розчин лугу завантажують у трьогорлу колбу з тубусом з мішалкою і при перемішуванні із краплинної воронки додають по краплях спиртовий розчин ПВА. Реакція омилення при кімнатній температурі йде впродовж 1,5-2 год.

ПВС у вигляді осаду на дні колби промивають спиртом до нейтральної реакції промивного спирту, висушують при 40-50 °С та аналізують на вміст ацетильних груп.

Одержання ПВС методом каталітичного алкоголізу

Каталітичний алкоголіз ПВА протікає за наступною схемою:



Вихідні матеріали: 12-15%-вий розчин ПВА в метанолі – 100 г; розчин 0,15 г NaOH в 5 мл метанолу.

Устаткування: трьогорла колба ємністю 0,5 л з мішалкою, зворотним холодильником і краплинною воронкою (рис. 1); термометр; прилад для перегонки; воронка Бюхнера.

Хід роботи. ПВА розчиняють у метанолі у трьогорлій колбі (або вливають готовий розчин ПВА в метанолі) при 30 °С та постійному перемішуванні. Потім додають 3 мл дистильовані води.

При 30 °С у розчин ПВА вводять із краплинної воронки по краплях метанольний розчин лугу. Реакція триває 5 год при 30 °С до утворення суспензії. Потім впродовж 1 год температуру підвищують до 60 °С і підтримують її ще 1 год, після чого реакційну суміш переносять у колбу Вюрца та відганяють на водяній бані приблизно половину метанолу. Залишок з колби переносять у плоскодонну колбу та додають до нього 100 мл дистильованої води до повного розчинення осаду і знову висаджують полімер метанолом.

ПВС відфільтровують на воронці Бюхнера і висушують у вакуум-ексікаторі над прожареним хлористим кальцієм. Визначають вихід полімеру, та кількість залишкових ацетатних груп.

Техніка безпеки

Етиловий спирт і метанол є легкоспалахуючі рідини, пари яких у суміші з повітрям утворюють вибухонебезпечні суміші. Тому готувати розчини на їх основі необхідно подалі від джерел вогню та у витяжній шафі. Крім того метанол - отруйна рідина, отруєння нею може виникати при вдиханні парів, всмоктуванні через шкіру та особливо при прийнятті усередину. Невеликі кількості метанолу, прийняті усередину, викликають тяжкі отруєння, які спричиняють сліпоту або смерть.

Слід також дотримуватись обережності при роботі з розчинами кислот та лугів. При попаданні їх на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Виконуючи лабораторну роботу, слід суворо дотримуватися правил електро- і пожежонебезпеки і правил поведінки студентів у хімічній лабораторії.

Оформлення роботи

При оформленні роботи в лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методика синтезу та аналізу полімеру, навести схему реакції одержання ПВС та результати аналізів його властивостей.

Контрольні питання:

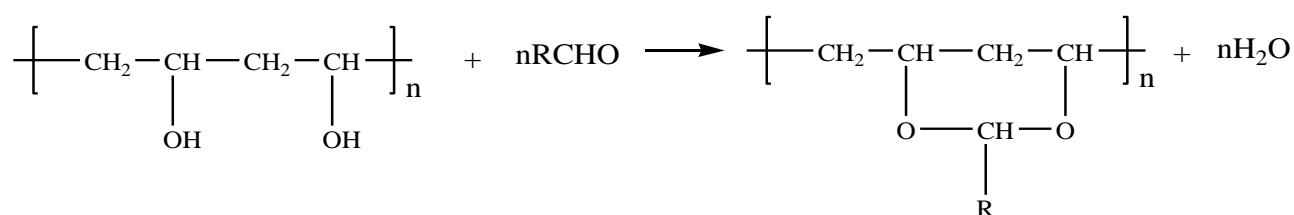
1. Назвіть основні методи одержання ПВС та наведіть відповідні до них схеми реакцій?
2. Дайте коротку характеристику аналізу ПВС.
3. Опишіть технологію одержання ПВС методами лужного та кислотного омилення ПВА.
4. Опишіть технологію одержання ПВС методами каталітичного алкоголізу ПВА та омилення полівінілформіату.
5. Області застосування ПВС.

Лабораторна робота №2

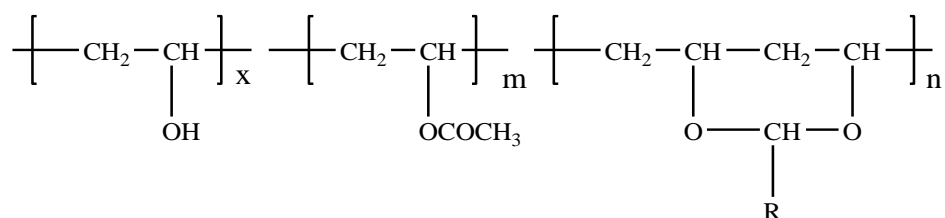
Одержання полівінілацеталей

Мета роботи: Отримання та аналіз полівінілацеталей.

Полівінілацеталі одержують реакцією ацетилювання ПВС із формальдегідом, ацетальдегідом або масляним альдегідом. Ацетилювання ПВС звичайно проводять у присутності мінеральних або органічних кислот. Процес протікає при нагріванні і перемішуванні. У загальному вигляді утворення ацеталей можна виразити наступною схемою:



Оскільки не всі гідроксильні групи ПВС вступають у реакцію, і у ньому присутня невелика кількість неомилених ацетатних груп, більш відповідну будову полівінілацеталей можна представити наступною формулою:



Найважливішими з полівінілацеталей, що мають велике практичне значення, є:

полівінілформаль – містить 68-72% ланок вінілформалю, 26-29% вінілового спирту та 2-3% вінілацетату і полівінілформаль із 85%-вим вмістом полівінілформалю;

полівінілетилаль – містить 78-83% ланок вінілетилалю, 14-19% вінілового спирту та 3% вінілацетату;

полівінілформальетилаль – змішаний ацеталь, якій містить 41-43,5% ланок вінілметилалю, 37-38% вінілетилалю, 16,5-17,5% вінілового спирту та 3% вінілацетату;

полівінілбутираль – містить 65-78% ланок вінілбутиралю, 32-19% вінілового спирту та 3% вінілацетату;

полівінілкеталь – продукт конденсації ПВС із циклогексаноном, який містить 44-70% ланок вінілкеталю, 54-27% вінілового спирту та 2-3% вінілацетату.

Властивості цих полімерів можуть у значній мірі змінюватися залежно від співвідношення функціональних груп, хімічної будови альдегіду або кетону, кількості каталізатора, а також молекулярно-масового розподілу. З огляду на вплив зазначених факторів, можна в широких межах модифікувати властивості полівінілацеталей. Так, відомо, що число вуглецевих атомів у складі альдегіду визначає теплостійкість (чим більше атомів вуглецю, тим нижче теплостійкість), відносне подовження та міцність на розрив (остання падає зі збільшенням числа атомів вуглецю, а подовження зростає).

Полівінілацетали застосовуються для одержання плівкових матеріалів, клеїв і лаків, модифікованих іншими полімерами, пластифікаторами, які характеризуються гарними діелектричними властивостями. З полівінілетилалю крім плівок одержують вироби методом лиття під тиском, екструзії, пневмоформування. Полівінілбутираль у вигляді плівки, отриманої екструзією скрізь кільцеву або плоскощильову голівку, застосовують як прошарок для триплекса. Полівінілбутиральна плівка для склеювання виготовляється з полівінілбутиралю, пластифікаційного 16-18 %-ого дибутилсебацінату. На основі полівінілбутиралю одержують великий асортимент клеїв марки БФ, модифікованих резолом, які широко застосовуються для склеювання різноманітних матеріалів. У клейових композиціях застосовують також і змішаний полівінілбутиральфурфураль.

Аналіз полівінілацеталей

Реакція з розчином йоду в йодистому калії. Готують розчин йоду в йодистому калії розчиненням 1 г KI і 0,9 г йоду в 40 мл дистильованої води та 2 г гліцерину. Приготовлений розчин змішують із 10 г 50%-вою оцтовою кислотою, 2-3 краплі отриманого розчину наносять на зразок полівінілацеталю і через 30 с спостерігають забарвлення, інтенсивність якого залежить від кількості вільних гідроксильних груп у полівінілацеталі: при 15%-ому вмісті забарвлення жовте, при 15-18%-ому – світло-зелене, при 18-27 %-ому – зелена, а при 28 %-ому – сине (реакція типова лише при відсутності пластифікаторів у складі зразка полівінілацеталю).

Забарвлення визначається також природою альдегіду: полівінілбутиралі, що містять від 16 до 28 % гідроксильних і 3% ацетатних груп, дають зелений колір, полівінілформалі - від синього до чорно-синього кольору, полівінілетилалі – зелений колір.

Піроліз полівінілацеталей. При піролізі виділяються альдегіди, які входять до складу полівінілацеталю. Альдегіди відкривають відповідними реакціями.

Формальдегід — реакція з фуксинсернистою кислотою: при взаємодії 1 мл формальдегіду або випробуваного розчину з 2 мл розчину фуксинсернистої кислоти в кислому середовищі з'являється синьо-фіолетове забарвлення внаслідок утворення

хіноїдного барвника. Ця реакція специфічна на формальдегід і є дуже чутливою. Для готування фуксинсернистої кислоти розчиняють 1 г фуксину в 1 л дистильованої води та додають 20 мл розчину бісульфіту натрію з густиною 1,263 г/см³. Після знебарвлення розчину його підкисляють 20 мл концентрованої соляної кислоти. Розчин зберігають у склянці з коричневого скла.

Ацетальдегід — реакцією з нітропруссидом натрію: до 1 мл розчину ацетальдегіду додають 1 мл свіжоприготовленого 0,3-0,5%-вого розчину нітропрусиду натрію та підшелачивають суміш розчином КОН з густиною 1,14 г/см³. Через деякий час з'являється червоне забарвлення, яке зникає при додаванні мінеральних кислот. Формальдегід при цьому не дає забарвлених продуктів, отже, користуючись цим методом, можна визначити ацетальдегід у присутності формальдегіду.

Масляний альдегід відкривають реакцією з нітропруссидом натрію – характерна поява жовто-червоного забарвлення, яке зникає при додаванні кислоти.

Розкладання фосфорною кислотою. Полівінілацетаті, піддані розкладанню 75%-вою фосфорною кислотою, можуть бути ідентифіковані за реакцією альдегіду, який виділяється при цьому, з розчином димедону. Природа альдегіду визначається за температурою топлення осаду, що утвориться.

Температура топлення продукту взаємодії з формальдегідом – 187-189 °С, з ацетальдегідом – 137-140 °С та з масляним альдегідом –134 °С.

Визначення вмісту формальних груп. Сутність методу заснована на визначенні формальдегіду, який виділяється в результаті розкладання полівінілформалю 20%-вим розчином сірчаної кислоти. Формальдегід, який утворюється, відганяють із водяною парою та кількісно визначають солянокислим гідроксиламіном.

Точну наважку полівінілформалю близько 1 г переносять у колбу для перегонки з водяною парою ємністю 1 л і доливають 100 мл 20%-вого розчину сірчаної кислоти. Колбу з однієї сторони з'єднують за допомогою гумового шланга з водяним пароутворюючем, з іншої сторони через брызгоуловитель і прямий холодильник - із приймачем для збору відгону.

Зібравши прилад, закривають затиск на шлангу, який йде до пароутворювача. Реакційну суміш нагрівають до повного розчинення наважки полівінілформалю. Потім затиск відкривають і пускають у колбу водяну пару, не припиняючи нагрівання реакційної суміші впродовж всього часу перегонки.

Збирають 1 л відгону та перевіряють на кислотність за метиловим жовтогарячим. Якщо відгін показує нейтральну реакцію, до нього доливають 15-20 мл розчину солянокислого гідроксиламіна і залишають стояти впродовж години. Якщо ж реакція

кисла, відгін спочатку нейтралізують 0,5 н. водним розчином NaOH, потім доливають 1 н. солянокислий гідроксиламін і витримують суміш 1 год. Соляну кислоту, що виділилася в результаті реакції, відтитровують 0,5 н. водним розчином NaOH у присутності 15-20 крапель метилового жовтогарячого. Забарвлення розчину порівнюють із кольором розчину в контрольному досвіді.

Контрольну пробу готують так само, як і робочу, тільки суміш із колби відганяють без наважки полівінілформалю. До отриманого 1 л відгону додають 15-20 мл 1 н. солянокислого гідроксиламіна, 15-20 крапель метилового жовтогарячого та титрують 0,5 н. водним розчином NaOH до жовтогарячого кольору (до нейтральної реакції).

Вміст формальних груп x (у відсотка) розраховують за формулою:

$$x = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 0,023 \cdot 100}{g},$$

де a – кількість 0,5 н. водного розчину NaOH, витраченого на титрування проби з наважкою полівінілацеталю, мл; b – кількість 0,5 н. водного розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл; K – виправлення на нормальність 0,5 н. NaOH; g – наважка полівінілформалю, г; 0,023 - кількість формальних груп, яка відповідає 1 мл 0,5 н. NaOH.

При аналізі високозаміщених полівінілформалей визначення проводять у присутності мурашиної кислоти, тому що 20%-вий розчин H_2SO_4 не гідролізує їх. У той же час, мурашина кислота заважає визначенню формальдегіду за допомогою гідроксиламіна, тому його визначають реактивом Несслера або полярографічно.

Визначення вмісту летучих речовин. У бюкс відважують на аналітичних вагах близько 40 г полівінілбутиралю та висушують у вакуум-термостаті при $35^\circ C$ и тиску не вище 500 мм рт. ст. до постійної ваги (різниця між двома послідовними зважуваннями не повинна перевищувати 0,0005 г). Визначення можна проводити в круглодонній колбі ємністю 150 мл.

Вміст летучих x_1 (у відсотках) розраховують за формулою:

$$x_1 = \frac{(a-b) \cdot 100}{a}$$

де a — маса зразка полівінілбутиралю до висушування, г; b — маса полівінілбутиралю після висушування, г.

Визначення в'язкості. Для визначення в'язкості застосовують 10%-вий розчин полівінілбутиралю в спирті, отриманий при визначенні розчинності. Якщо в розчині є пухирці повітря, його перемішують і залишають на 15 хв для виходу пухирців.

В'язкість визначають у віскозиметрі ФЭ-36 (сопло № 2) при $20^\circ C$ (рис. 3).

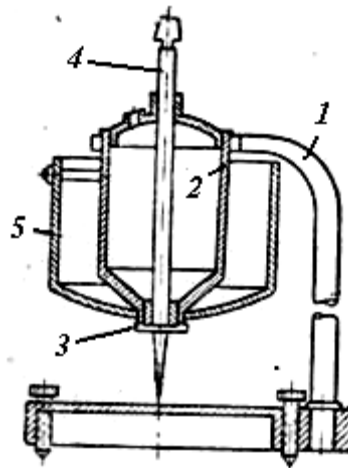


Рис. 3 – Віскозіметр ФЕ-36:

1 – станина з кронштейном; 2 – резервуар для рідини на аналіз; 3 – змінні сопла;
4 – запорний стрижень; 5 – циліндрична водяна баня.

Перед початком визначення в сопло вставляють ретельно пригнаний металевий стрижень. Для підтримки температури випробуваного розчину точно 20°C слугує баня віскозіметра, у яку наливають воду відповідної температури. Після цього внутрішній резервуар віскозіметра заповнюють випробуваним розчином полівінілбутиралу до рівня верхніх гострих вигнутих кінців шпифтиків. За допомогою гвинтів встановлюють прилад у суворо горизонтальному положенні.

Після того як температура розчину досягне 20°C , із сопла швидко виймають стрижень і одночасно з появою першої краплі пускають секундомір. У момент, коли нижній меніск рідини підніметься до мітки мірного посуду, градуйованого на 50 мл, секундомір виключають. Під час визначення око спостерігача повинно перебувати на рівні мітки мірного посуду.

Час витікання розчину в секундах, помножене на поправочний коефіцієнт віскозіметра стосовно еталонного віскозіметра, характеризує в'язкість розчину.

Визначення зольності. У прожарений тигель, зважений на аналітичних вагах, переносять 2 г висушеного до постійної маси полівінілбутиралу, обережно спалюють його і потім прожарюють у муфельній електропечі.

Процентний вміст золи x_2 (у відсотках) обчислюють за формулою:

$$x_2 = \frac{(a-b) \cdot 100}{c-b}$$

де a — маса тигля із золюю, г; b — маса порожнього тигля, г; c — маса тигля з наважкою полівінілбутиралу, г.

Визначення кислотного числа. У конічну колбу ємністю 200-250 мл відважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г близько 2 г висушеного до постійної маси полівінілбутиралу. Наважку розчиняють в 50 мл нейтрального етилового спирту при нагріванні в колбі зі зворотним холодильником, і після охолодження титрують 0,1 н. спиртовим розчином їдкого калію в присутності фенолфталеїну.

Кислотне число x_3 розраховують за формулою:

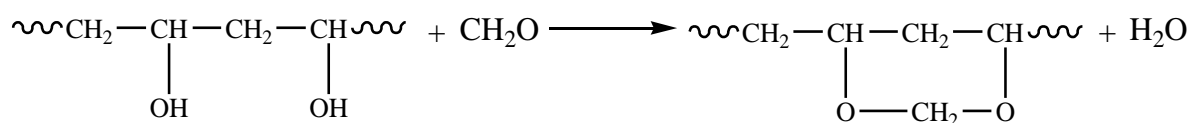
$$x_3 = \frac{a \cdot K \cdot T \cdot 100}{g}$$

де a – кількість 0,1 н. спиртового розчину лугу, витрачене на титрування наважки, мл; K – виправлення на нормальність 0,1 н. спиртового розчину лугу; g — наважка полівінілбутиралу, г; T — титр (теоретичний) 0,1 н. спиртового розчину лугу.

Для внесення виправлення на кислотність при визначенні бутиральных груп замість фенолфталеїну застосовують метиловий жовтогарячий.

Одержання полівінілформалю

Полівінілформаль отримують при дії на ПВС формальдегіду за реакцією:



Вихідні матеріали: ПВС – 10 г; соляна кислота з густиною 1,19 г/см³ –розрахункова кількість; формалін 40%-вий — 10 г.

Устаткування: трьогорла колба ємністю 250 мл з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником і термометром (рис. 1); склянки хімічні ємністю 1 л і 200 мл; воронка Бюхнера; термошафа; водяна баня.

Хід роботи. ПВС розчиняють в 50 мл дистильованої води та при 10 °С додають формальдегід (кількість формаліну розраховують виходячи із процентного вмісту формальдегіду у формаліні) і соляну кислоту (6% від загальної кількості суміші). Реакцію проводять впродовж 7 год при перемішуванні за наступним температурним режимом: 1 год при 10 °С, 1 год при 15 °С, 2 год при 20 °С, 2 год при 35 °С та 1 год при 45 °С.

Отриманий продукт виливають у великий об'єм води, осад промивають водою до нейтральної реакції промивних вод, відфільтровують і висушують при 40 °С. Визначають вихід полівінілформалю повідношенню до ПВС та розчинність у суміші спирту та дихлоретану, у фенолі, крезолі, бензиловому спирті та вміст формальних груп.

Одержання полівінілформалю в розчиннику

Вихідні матеріали: ПВС – 9 г; етанол – 20 г; метиленхлорид – 20 г; формалін (40%-вий) —10 г; сірчана кислота з густиною 1,84 г/см³ – 0,1 г.

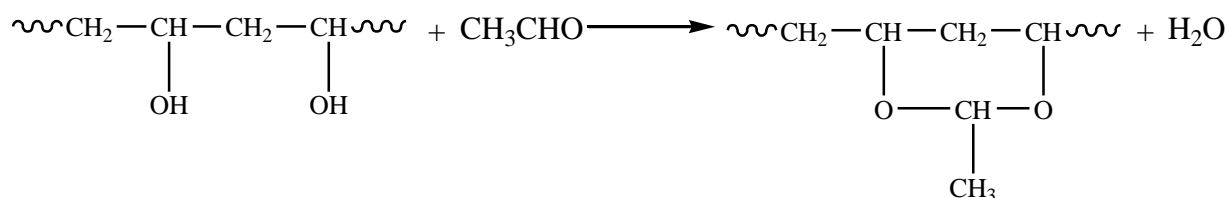
Устаткування: трьохгорла колба ємністю 250 мл з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником і термометром (рис. 1); воронка Бюхнера; водяна баня; термошафа; вакуум-ексікатор.

Хід роботи. У трьохгорлу колбу завантажують спирт, формалін і сірчану кислоту. Включають мішалку та вводять ПВС. Після інтенсивного перемішування суспензії впродовж 5-10 хв пускають воду в холодильник і колбу починають підігрівати на водяній бані, поступово доводячи температуру до 70-75 °С. При цій температурі реакцію ацетилювання проводять впродовж 3-4 год до утворення прозорого розчину полівінілформалю. Отриманий продукт осаджують водою, промивають і сушать у вакуум-ексікаторі. Отриманий полівінілформаль являє собою порошок білого кольору, розчинний у суміші спирту з бензином, хлористому метилені, хлороформі.

Визначають вихід полівінілформалю, розчинність і вміст формальних груп.

Одержання полівінілетилалю в розчиннику

Полівінілетилаль отримують при дії на ПВС ацетальдегіду за реакцією:



Вихідні матеріали: ПВС – 9 г; етанол — 20 г; етиловий або метиловий спирт – 60 г; ацетальдегід — 6 г; сірчана кислота (концентрована) — 0,1 г.

Устаткування: чотирьохгорлая колба з мішалкою, зворотним холодильником, краплинною воронкою та термометром (рис. 2); баня для охолодження; водяна баня; воронка Бюхнера; вакуум-сушарка; металеві пластинки розміром 100×20×1 мм; склянка для лаку; термошафа.

Хід роботи. У чотирьохгорлу колбу завантажують спирт і сірчану кислоту. Суміш охолоджують у бані зі льодом до 3—5 °С, включають мішалку та вводять частинами ПВС. Після перемішування з охолоджуваної краплинної воронки повільно, впродовж декількох хвилин, додають ацетальдегід, спостерігаючи за тим, щоб температура суміші не піднімалася вище за 5 °С. Після введення всього ацетальдегіду, перемішування суспензії

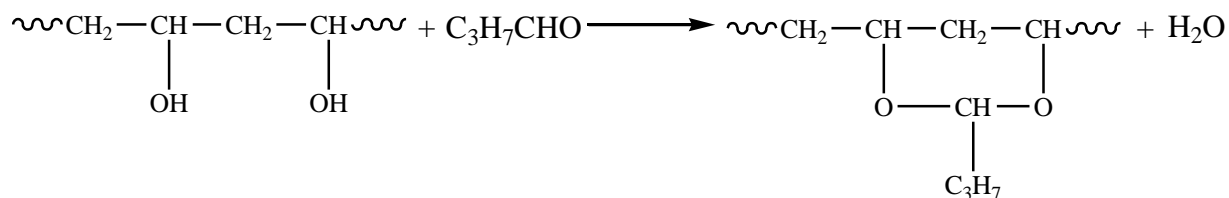
при охолодженні продовжують впродовж 30 хв, потім баню зі льодом відбирають і дають суміші в колбі поступово нагрітися за рахунок тепла навколишнього повітря. Коли температура досягне кімнатної, пускають воду в холодильник і повільно нагрівають колбу на водяній бані до 70-75 °С. При цій температурі реакція триває до утворення прозорої маси.

Отриманий полівінілетилаль зі спиртового розчину осаджують водою, для повного видалення кислоти продукт промивають кілька разів теплою водою до зникнення реакції із хлористим барієм (на іон SO_4^{2-}) і висушують під вакуумом при 40-45 °С.

Визначають вихід полімеру, розчинність його в спирті, бензолі, діоксані.

Одержання полівінілбутиралу

Полівінілбутираль отримують при дії на ПВС масляного альдегіду:



Вихідні матеріали: ПВС – 10 г; дистильована вода – 100 мл; сірчана кислота з густиною 1,84 г/см³; масляний альдегід.

Устаткування: чотирехгорлая колба з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником, краплинною воронкою та термометром (рис. 2); склянка або плоскодонна колба; вакуум-сушарка.

Хід роботи. ПВС розчиняють у дистильованій воді (у співвідношенні 1:10) у чотирехгорлій колбі приладу при нагріванні на киплячій водяній бані. Потім температуру знижують до 60 °С и вводять сірчану кислоту з розрахунку одержання 6%-вого розчину кислоти в реакційній суміші. Кількість масляного альдегіду береться з розрахунку 70% від теоретичного повного ацетилювання. У ході реакції полівінілбутираль випадає у вигляді білої маси.

Визначають вихід готового продукту, розчинність його в органічних розчинниках (спирті, бензолі, діхлоретані та ін.) і аналізують.

Одержання поливинилбутирала в розчиннику

Вихідні матеріали: ПВС — 5 г; бензол — 30 г; масляний альдегід —12 г; сірчана кислота з густиною 1,84 г/см³ —0,1 г.

Устаткування: чотирехгорлая колба з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником, термометром і краплинною воронкою; баня для охолодження; водяна баня; прилад для перегонки з водяною парою; воронка Бюхнера; вакуум-сушарка.

Хід роботи. У чотирехгорлу колбу приладу завантажують бензол і сірчану кислоту. Суміш охолоджують у бані з льодом до 3—5 °С, включають мішалку вводять частинами ПВС. Після перемішування впродовж декількох хвилин із краплинної воронки додають масляний альдегід. Після введення всього альдегіду, суспензію продовжують перемішувати при охолодженні ще 30 хв, після чого баню зі льодом відбирають і дають суміші нагрітися за рахунок тепла навколишнього повітря. Коли температура досягне кімнатної, пускають воду в холодильник і повільно нагрівають колбу на водяній бані до 70—75 °С. При цій температурі реакцію продовжують впродовж 3-4 год, до утворення прозорої маси (розчин полівінілбутиралю в бензолі).

Для виділення отриманого полівінілбутиралю бензол відганяють із водяною парою, а осад полівінілбутиралю промивають водою, висушують під вакуумом при температурі 40 °С и зважують.

Визначають вихід готового продукту, розчинність його в органічних розчинниках (спирті, бензолі, діхлоретані та ін.) і аналізують.

Одержання полівінілформальєтилалю

Полівінілформальєтилаль (вініфлекс) - продукт ацетилювання ПВС формальдегідом і ацетальдегідом у присутності кислих каталізаторів. Ацетилювання проводиться у дві стадії. На першій стадії на водний розчин ПВС діють формальдегідом і одержують низкозаміщений ацеталь (полівінілформаль). На другій стадії на низкозаміщений полівінілформаль діють ацетальдегідом і одержують кінцевий продукт (полівінілформальєтилаль).

Вихідні матеріали: ПВС — 22 г; дистильована вода; формалін; соляна кислота; ацетальдегід.

Устаткування: чотирехгорлая колба ємністю 0,75 л з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником, термометром і краплинною воронкою (рис. 2); водяна баня; вакуум-сушарка.

Хід роботи. Ацетилювання формальдегідом. У чотирехгорлій колбі розчиняють у дистильованій воді при нагріванні до 70 °С и перемішуванні ПВС (його концентрацію доводять до 8% з урахуванням води, що втримується у формаліні). Після повного розчинення ПВС вводять соляну кислоту – 0,6% від маси розчину. Суміш ретельно перемішують і визначають концентрацію кислоти в розчині, яка повинна бути в межах

0,24—0,26%. Потім при перемішуванні суміш нагрівають на водяній бані до 85 °С, після чого починають поступово із краплинної воронки вводити формалін з розрахунку 0,3 молю формальдегіду на 1 моль мономерної ланки ПВС.

Реакція ацетилювання при 85 °С йде впродовж 2,5—3 год, після чого, при постійному перемішуванні, суміш охолоджують до 18 °С шляхом занурення колби в баню з холодною водою. Перемішування при охолодженні продовжують до повного розчинення низкозаміщеного полівінілформалю.

Після розчинення полівінілформалю відбирають пробу для визначення кількості формальних груп.

Ацетилювання ацетальдегідом. У колбу при перемішуванні вводять додатково дистильовану воду до одержання в суміші розчину ПВС концентрацією 7% (з урахуванням води, що втримується в ацетальдегіді). Потім у реакційну суміш додають соляну кислоту (1,49% від маси розчину).

Після введення кислоти вміст колби охолоджують до 4 °С, занурюючи її в лазню шляхом занурення колби в баню зі льодом. Потім при постійному перемішуванні повільно вводять із краплинної воронки ацетальдегід (0,8 молю на 1 моль мономерної ланки ПВС).

Ацетилювання ведуть при наступному температурному режимі: витримка при 4—10 °С — 1 год, підйом температури до 25 °С — 2 год, підйом температури до 30 °С — 1 год, підйом температури до 40 °С — 1 год.

По закінченні ацетилювання вміст колби охолоджують до 20—25 °С та реакційну масу відфільтровують на воронці Бюхнера. Отриманий полівінілформальетилаль багаторазово промивають водою до зникнення в промивних водах реакції на іон Cl^- (проба з AgNO_3).

Промитий продукт переносять у склянку та стабілізують 3—4%-вим розчином Na_2CO_3 при нагріванні до 40° С. Концентрація соди при стабілізації повинна становити не більше 0,035—0,05% при модулі ванни 1:10. Тривалість стабілізації 2 год. По закінченні її суспензію вініфлекса охолоджують до 25 °С, відфільтровують на воронці Бюхнера та висушують у вакуум-сушарці при 45 °С. Отриманий продукт аналізують.

Техніка безпеки

Ацетон, бензол, ацетальдегід та етиловий спирт - легкоспалахуючі рідини, пари яких у суміші з повітрям утворюють вибуховонебезпечні суміші. Альдегіди викликають сильне подразнення слизових оболонок, очей та дихальних шляхів, тому всі роботи слід проводити у витяжній шафі й подалі від джерел вогню. Крім того, слід дотримуватись

обережності при роботі з кислотами, лугами. При попаданні їх на шкіру слід терміново промити уражені поверхні водою.

Виконуючи лабораторну роботу, слід суворо дотримуватися правил електро- і пожежонебезпеки і правил поведінки студентів у хімічній лабораторії.

Оформлення роботи

При оформленні роботи в лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику синтезу та аналізу полівінілацеталу, навести схему реакції його одержання, результати аналізів отриманого полівінілацеталу.

Контрольні питання

1. Які вихідні речовини використовуються при одержанні полівінілацеталей?
2. За яким механізмом йде реакція одержання полівінілацеталей, наведіть схему реакції, які функціональні групи задіяні в ній?
3. Які функціональні групи присутні в полівінілацеталах?
4. Назвіть найпоширеніші полівінілацетали та області їх застосування.
5. Дайте коротку характеристику аналізу полівінілацеталей.
6. Опишіть технологію одержання полівінілформалю в розчиннику та без нього.
7. Опишіть технологію одержання полівінілбутиралю в розчиннику та без нього.

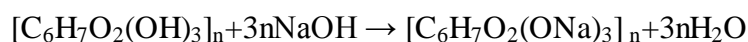
Лабораторна робота №3

Одержання похідних целюлози

Мета роботи: Отримання та аналіз етерів та естерів целюлози.

Етери та естери целюлози являють собою хімічно модифіковані природні полімери. Целюлоза є складовою частиною волокнистих матеріалів (деревини, бавовни, коноплі, льна) і належать до найпоширеніших природних полімерів з лінійною будовою макромолекул. Елементарна ланка целюлози містить три гідроксильні групи спиртового характеру та може утворювати алкоголяти, етери та естери. Вихідними матеріалами для одержання етерів та естерів целюлози є целюлоза, кислоти, ангідриди кислот, галогеналкіли, диметилсульфат, органічні розчинники (бензол, метиленхлорид та ін.).

Наявність у молекулі целюлози гідроксильних груп дає можливість одержувати при її взаємодії зі спиртами *етери целюлози*. Однак, виходячи з того, що одержати етери шляхом прямої взаємодії целюлози та спирту не вдається, спочатку одержують лужне похідне целюлози (алкаліцелюлозу) за схемою реакції:



Цей процес називають мерсеризацією целюлози. Потім здійснюють взаємодію алкаліцелюлози з галогенпохідними відповідних спиртів. Залежно від виду з галогенпохідного спирту можна одержати різні види етерів целюлози. Найбільшого поширення серед етерів целюлози знайшли метил-, етил-, карбоксиметил-, оксіетил- і бензилцелюлоза.

Розчинність етерів целюлози залежить від ступеня заміщення та природи групи замісника. При ступені заміщення 2-2,5 етери розчинні в органічних розчинниках, при ступені заміщення менш ніж 1 вони мають здатність до розчинення в лугах. При однаковому ступені заміщення розчинність тим нижча, чим вища молекулярна маса радикала замісника. У промисловості звичайно одержують етери целюлози зі ступенем заміщення 2-2,5.

Етери целюлози мають цілий ряд корисних властивостей: високу хімічну стійкість та розчинність, вони стійкі до горіння, спалаху, знижених температур, а також добре сполучаються із пластифікаторами. Етери целюлози не омиляються кислотами або лугами, етерна група відщипляється лише при дії йодистого водню.

Етери целюлози знаходять широке застосування при виготовленні ізоляції кабелів та проводів, радіодеталей і конденсаторів, захисних типографських покриттів, литтєвих і пресувальних етролів, лаків, плівок і паст, клеїв. Також вони використовуються як піноутворювачі та емульгатори в ряді галузей промисловості.

Естери целюлози є ацилпохідними целюлози, які одержують етерифікацією целюлози мінеральними кислотами або ангідридами органічних кислот. Найбільшого технічного значення набули нітрати, ацетати, ацетобутирати, ацетопропіонат та трипропіонати целюлози.

Ацетилцелюлозу одержують за допомогою реакції ацетилювання – гідроксили целюлози заміщають радикалами оцтової кислоти. Реакція ацетилювання целюлози на відміну від реакції нітрації протікає лише з оцтовим ангідридом у присутності крижаної оцтової кислоти та каталізатора. При цьому отримують тризаміщений естер целюлози. Теоретична кількість зв'язаної оцтової кислоти в триацетаті целюлози дорівнює 62,5%. Для того, щоб процес ацетилювання йшов легше, целюлозу піддають спеціальній обробці – активації. Вона полягає в обробці целюлози крижаною оцтовою кислотою для часткового її набрякання. Для одержання менш заміщених естерів триацетат целюлози піддають зворотної реакції – частковому гідролізу (омиленню) у присутності сірчаної кислоти, у результаті чого одержують вторинні ацетати зі ступенем заміщення менш 3 (діацетат і моноацетат зі вмістом зв'язаної оцтової кислоти 48,7 і 29,4%, відповідно).

Для підвищення реакційної здатності целюлози її піддають набряканню в органічних і неорганічних кислотах або в лугах (активують). При одержанні ацетатів целюлози для активації використовують крижану оцтову кислоту, яка входить до складу суміші для ацетилювання.

Ацетати целюлози це негорючі, міцні та водостійкі матеріали. На їхній основі виготовляють плівки, пластифіковані аркуші (целон), етроли з наповнювачами, пластифікаторами та пігментами, з яких одержують деталі методами пресування, лиття під тиском та екструзією. З триацетату целюлози зі вмістом ацетатних груп 61 % виготовляють кіноплівку.

Ацетобутират целюлози - змішаний естерцелюлози, оцтової та масляної кислот. Шляхом змінення співвідношення кислот, можна в широких межах варіювати властивості пластичних мас на його основі. Ацетобутират, який містить 10-15% залишків оцтової кислоти і 35-40% масляної кислоти, значно краще пластифікується, ніж ді- і триацетати.

Застосовується ацетобутират целюлози для тих же цілей, що й діацетат, а також для виготовлення побутових виробів.

Азотнокислі етери целюлози називають нітратами целюлози або ніпроцелюлозою, а процес їх одержання - нітрацією. Реакція нітрації целюлози може йти з утворенням моно-, дво- і трьозаміщених естерів. Ступінь заміщення визначається за вмістом в отриманій ніпроцелюлозі азоту. Монозаміщені естери містять теоретично 6,7% азоту, двозаміщенні – 11,1% і трьозаміщенні – 14,4%. Нітрати целюлози, що містять 12,5–13,6% азоту

(ніроксилін), використовують для одержання вибухових речовин, а 10–12,5% азоту (коллоксилін) – як зв'язуючі при виробництві пластичних мас, плівок та лаків. У промисловості пластмас ніпроцелюлоза застосовується в пластифікованому вигляді. Як пластифікатор використовують головним чином камфору, а пластифікована камфорою ніпроцелюлоза має назву – целулоїд. Пластифіковані трикрезилфосфатом, дибутилфталатом і іншими пластифікаторами нітрати целюлози застосовують у виробництві лаків і емалей.

Аналіз етерів та естерів целюлози

Етилцелюлоза. При внесенні в полум'я пальника проба етилцелюлози обуглюється, причому відчувається запах паленого паперу.

Етилцелюлоза не змінюється під впливом лугу.

Реакція з фенілізоціанатом: пробу етилцелюлози нагрівають з фенілізоціанатом впродовж декількох годин у запаяній трубці при 150 °С. При цьому утворюється етилфенілуретан, що ідентифікують за температурою топлення 51 °С.

Ацетилцелюлоза. При омиленні ацетату целюлози спиртовим розчином лугу при нагріванні виділяється осад гідратцелюлози, який розчинний тільки в реактиві Швейцера. Цей осад при нагріванні з розведеним розчином соляної кислоти гідролізується в глюкозу, яку можна виявити при реакції з 2 %-вим спиртовим розчином α -нафтолу в присутності сірчаної кислоти. При наявності глюкози в пробірці з'являється фіолетове кільце.

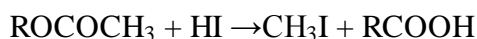
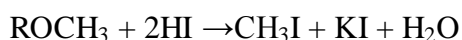
Ацетат целюлози дає кольорову реакцію з нітратом лантану.

Ацетобутират целюлози. При спалюванні ацетобутирата целюлози з'являється запах паленого паперу і їдкий запах оцтової та масляної кислот.

При нагріванні з 25%-вою сірчаною кислотою виділяється масляна кислота.

Відкриття ацетильних і бутиральних груп. Пробу ацетобутирата целюлози 15 г впродовж 2 год нагрівають на водяній бані з 200 мл 0,1 н. спиртового розчину лугу. Потім спирт випарюють, залишок промивають невеликою кількістю дистильованої води; гідрат целюлози, що виділяється при цьому, відокремлюють фільтруванням, а фільтрат упарюють досуха на водяній бані. Залишок розчиняють у невеликій кількості дистильованій води, переносять у колбу для фракціонування ємністю 200 мл з дефлегматором, додають 10 мл абсолютного спирту та 10 мл концентрованої сірчаної кислоти та фракціонують суміш при нагріванні її на піщаній бані. Етилцетат, який утворився, перегоняють при 77 °С, а етилбутират – при 120° С. Обидва естери мають характерний запах.

Визначення етоксильних груп. З відомих методів визначення етоксильних груп найбільш зручним є об'ємний метод Вібека. За цим методом, при дії киплячої йодистоводневої кислоти сполуки, які містять спиртові радикали (етери або естери), розкладаються з утворенням йодистих алкільів:



Йодистий метил або етил може бути вилучений з реакційної суміші та кількісно визначений двома методами: об'ємним за Вібеком та ваговим за Цейзелем.

У реакційну колбу приладу (рис. 4) вносять наважку 0,1-0,2 г етеру або естеру попередньо висушену при 80 °С впродовж 1 год у вакуумі та додають до неї 10 мл йодистоводневої кислоти та 0,2 г червоного фосфору. Сосуд 3 наповнюють 5 мл густої суспензії тонко здрібненого фосфору у воді. У приймач 4 наливають 7 мл розчину бром, у приймач 5 6 мл розчину бром, а в приймач 6 5 мл дистильованої води та з'єднують приймачі з реакційною колбою. Реакційну суміш нагрівають впродовж 1 год на масляній бані при 140 °С у постійному струмі двоокису вуглецю. По закінченню нагрівання вміст всіх приймачів виливають у колбу ємністю 250 мл, у яку попередньо наливають 10 мл 25%-вого розчину ацетону натрію, споліскують стінки приймачів дистильованою водою та зливають у цю же колбу. Потім додають по краплях 1-2 мл 90%-вої мурашиної кислоти, добре струшують і після видалення надлишку бром, додають ще 3 краплі мурашиної кислоти та 2 мл 10%-вого розчину сірчаної кислоти. Йод, який виділився, титрують 0,1 н. водним розчином тіосульфата натрію у присутності розчину крохмалю. Паралельно проводять контрольне вимірювання. Вміст етоксильних груп x (в відсотках) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 0,71}{g}$$

де a — об'єм 0,1 н. водного розчину тіосульфату, витрачений на титрування контрольної проби, мл; b — об'єм 0,1 н. водного розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування проби з наважкою, мл; K — виправлення до титру 0,1 н. водного розчину тіосульфату натрію; 0,71 — коефіцієнт перерахування на етоксильную групу; g — наважка, г.

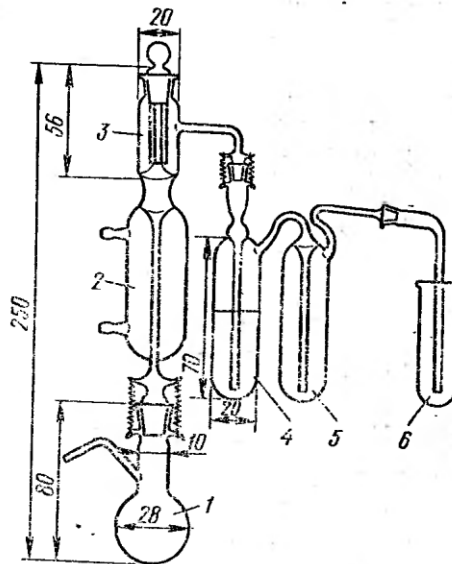


Рис. 4 – Прилад Вібека:

1- реакційна колба; 2 - холодильник; 3 - посуд із суспензією фосфору; 4, 5, 6 – приймачі.

Визначення етоксильних груп по Цейзелю проводять у такому ж приладі (рис. 4). Етилцелюлозу обробляють йодистоводневою кислотою з густиною $1,700 \text{ г/см}^3$). Йодистий етил, який утворився, поглинають розчином нітрату срібла та визначають ваговим методом.

Визначення ацетатних груп в ацетилцелюлозі. Дві наважки ацетату целюлози, зважені з точністю до $0,001 \text{ г}$, переносять у конічні колби ємністю 250 мл із притертими пробками, додають 40 мл 75% -вого етилового спирту та витримують впродовж 30 хв при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ при частому перемішуванні. Потім доливають 40 мл $0,5 \text{ н.}$ водного розчину NaOH , закривають колби та залишають стояти 24 год при 20° C . Титрують надлишок лугу $0,5 \text{ н.}$ водним розчином HCl у присутності фенолфталеїну. Паралельно ставлять контрольне вимірювання.

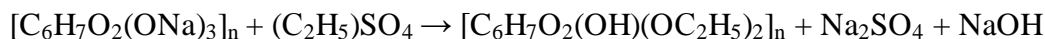
Вміст ацетатних груп x (у відсотках) обчислюють за формулою:

$$x = \frac{0,043 \cdot (a - b) \cdot K \cdot 100}{g} = 4,3 \frac{(a - b) \cdot K}{g}$$

де a — об'єм $0,5 \text{ н.}$ водного розчину HCl , витрачений на титрування контрольної проби, мл ; b — об'єм $0,5 \text{ н.}$ водного розчину HCl , витрачений на титрування проби з наважкою, мл ; K — виправлення до титру $0,5 \text{ н.}$ водного розчину HCl ; $0,043$ — масова кількість ацетатних груп, що відповідає 1 мл $0,5 \text{ н.}$ водного розчину HCl , мг ; g — наважка, г .

Одержання етилцелюлози

У лабораторних умовах звичайно застосовується метод одержання етилцелюлози за реакцією взаємодії лужної целюлози з діетилсульфатом:



Звичайно при однократній обробці можна ввести 2-2,5 етоксильних груп на один залишок глюкози.

Вихідні матеріали: целюлоза бавовняна; 50%-вий водний розчин NaOH; бензол — 100 мл; їдкий натр — 9 г; діетилсульфат — 57 г.

Устаткування: трьогорла колба з мішалкою, зворотним холодильником, уловлювачем Дина-Старка та термометром (рис. 5); воронка Бюхнера; водяна баня; термошафа; чашка порцелянова або скляна.

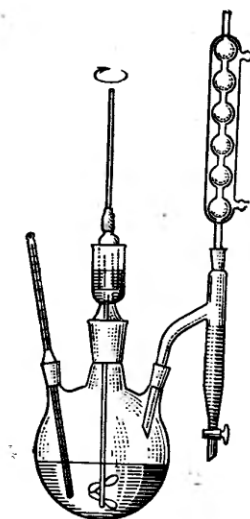


Рис. 5 – Трьогорла колба з мішалкою, зворотним холодильником, уловлювачем Дина-Старка та термометром.

Хід роботи. 10 г бавовняної целюлози просочують 50%-вим водним розчином NaOH. Після витримки впродовж 1 год надлишок розчину лугу віджимають. Лужну целюлозу завантажують у колбу з холодильником і насадкою, наливають 20 мл бензолу та залишок води відганяють із бензолом.

Отриману лужну целюлозу завантажують у трьогорлу колбу, звожують 3 мл дистильовані води, додають 70 мл бензолу та при кімнатній температурі вводять 9 г твердого їдкого натру. Потім у реакційну суміш додають 57 г діетилсульфата і ведуть нагрівання при 60—80 °С впродовж 2-3 год. Бензол відганяють, замінивши прямий холодильник на зворотний; надлишок діетилсульфата відсмоктують на воронці Бюхнера, продукт промивають гарячою водою та висушують у термошафі. Визначають вихід і вміст етоксильних груп.

Одержання триацетату целюлози гомогенним способом

Ацетилювання целюлози в присутності сірчаної кислоти оцтовим ангідридом протікає за наступними схемами:

1. Утворення ацетилсірчаної кислоти



2. Ацетилювання целюлози ацетилсірчаною кислотою



Вихідні матеріали: бавовняна целюлоза, вата або линтер — 5 г; крижана оцтова кислота — 20 г; оцтовий ангідрид – 15 г; сірчана кислота з густиною 1,84 г/см³ — 1-1,5 г.

Устаткування: широка пробірка з мішалкою з герметичним затвором і краплинною воронкою (рис. 6); водяна баня; вакуум-сушарка; воронка Бюхнера; склянка скляна та порцелянова.

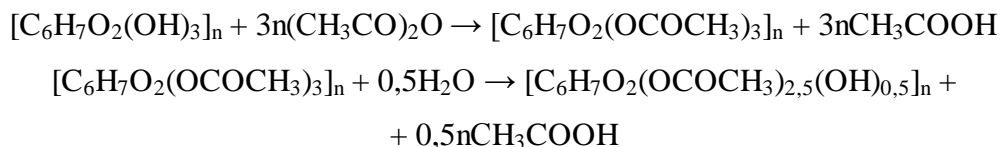
Хід роботи. У реакційну пробірку завантажують бавовняну целюлозу (вату або линтер) і обробляють її холодною сумішшю для ацетилювання, яка складається із зазначених кількостей крижаної оцтової кислоти, оцтового ангідриду та сірчаної кислоти. Суміш для ацетилювання готують окремо в склянці та заливають у краплинну воронку. Температура реакційної суміші підтримується не вище 35 °С впродовж 3-4 год. Реакція закінчується з утворенням густої прозорої сиропоподібної рідини. Сироп виливають у надлишок води в порцеляновій склянці при перемішуванні мішалкою. Ацетилцелюлозу, яка випала, ретельно відмивають від кислоти спочатку в склянці, зливаючи промивну воду та заливаючи чистою. Потім віджимають продукт на воронці Бюхнера або між аркушами фільтрувального паперу. Підсушують спочатку на повітрі, потім у вакуум-сушарці при 60 °С. Визначають вихід продукту, вміст ацетатних груп та розчинність.



Рис. 6 – Широка пробірка з мішалкою з герметичним затвором і краплинною воронкою

Одержання ацетонорозчинного діацетату целюлози

Ацетонорозчинний діацетат целюлози отримують у дві стадії: спочатку ведуть реакцію одержання триацетату целюлози, який потім гідролізують:



Вихідні матеріали: линтер очищений — 20 г; оцтовий ангідрид — 60 г; оцтова кислота крижана — 6,7 г; метиленхлорид — 80 г; сірчана кислота з густиною 1,84) — 1,5 г; розчин ацетату натрію — 8 мл насиченого водного розчину.

Устаткування: колба трьогорла ємністю 0,5 л з краплинною воронкою, мішалкою з герметичним затвором і зворотним холодильником (рис. 2); колба скляна із притертою пробкою ємністю 1 л; холодильник Лібіха; пульверизатор; мішалка сталевая лопатева; термостат; віскозиметр; водяна баня.

Хід роботи. Активация. Наважку ретельно розпушеного линтера завантажують у скляну колбу із притертою пробкою та додають до неї із пульверизатора 6,7 г крижаної оцтової кислоти при постійному перемішуванні сталевую мішалкою. Потім колбу закривають кришкою та переносять у термостат при 55 °С на 4 год, потім реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури та переносять у трьогорлу колбу.

Ацетилювання. До активованої целюлози через краплинну воронку впродовж 30 хв додають суміш для ацетилювання, яка складається з 60 г оцтового ангідриду, 80 г метиленхлориду та 0,2 г сірчаної кислоти. За для запобігання перегріву, колбу охолоджують холодною водою. Після введення суміші для ацетилювання приєднують зворотний холодильник, переносять колбу у водяну баню та ведуть нагрівання при 40 °С. Коли целюлоза частково розчиниться, включають мішалку. У процесі реакції визначають однорідність проб «сиропу» під мікроскопом при 36-кратному збільшенні: допускається наявність невеликої кількості волокон, однак краще, якщо поле буде прозорим. Визначають також в'язкість за кулькою.

Гідроліз. Після досягнення необхідної однорідності та в'язкості додають 20 мл дистильованої води та 1,3 г сірчаної кислоти. Зворотний холодильник замінюють на прямий і нагрівають колбу до 60 °С, при цьому відганяється метиленхлорид. Реакцію гідролізу вважають закінченою, якщо проба добре розчиняється в ацетоні, що відбувається приблизно через 6-8 год. По закінченню реакції розчин нейтралізують 8 мл насиченого розчину ацетату натрію у воді. Після ретельного перемішування розчин ацетату целюлози

виливають у колбу з 1 л води з температурою 40 °С. При цьому метиленхлорид випаровується, а продукт осаджується.

Відразу ж після осадження продукт переносять у колбу з гарячою водою, і промивають до повного випару метиленхлориду, після чого визначають в'язкість, яка повинна бути не менше 70 с, за кулькою за часом падіння сталеві кульки діаметром 3,2 мм у трубці діаметром 30 мм, висотою 15 см, яка наповнена сиропом. Продукт промивають холодною водою до нейтральної реакції промивних вод і висушують при 100 °С. Визначають вихід полімеру, розчинність і вміст ацетатних груп.

Техніка безпеки

Діетилсульфат – отруйна речовина. Усі роботи з ним виконують під тягою. Роботи з одержання етилцеллози пожежонебезпечні. При одержанні ацетатів целюлози застосовують сірчану кислоту, оцтовий ангідрид, які можуть викликати опіки при попаданні на шкіру. У цьому випадку речовину, яка потрапила на шкіру, варто негайно змити спиртом, потім сильним струменем води. Целюлозний пил є вибухонебезпечним. Тому роботу проводять у витяжній шафі з дотриманням правил пожежної безпеки.

Виконуючи лабораторну роботу, слід суворо дотримуватися правил електро- і пожежонебезпеки і правил поведінки студентів у хімічній лабораторії.

Оформлення роботи

При оформленні роботи в лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику синтезу та аналізу полімеру, навести схему реакції одержання полімеру та результати аналізів його властивостей.

Контрольні питання

1. Які вихідні речовини використовуються при одержанні етерів та естерів целюлози?
2. За яким механізмом йде реакція одержання етерів та естерів целюлози, наведіть схеми реакцій, які функціональні групи задіяні в ній?
3. Назвіть найпоширеніші етери та естери целюлози та області їх застосування.
4. Дайте коротку характеристику аналізу етерів та естерів целюлози.
5. Опишіть технологію одержання етилцеллози та триацетату целюлози.
6. Опишіть технологію одержання ацетонорозчинного діацетату целюлози.

Лабораторна робота №4

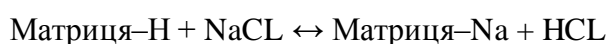
Одержання іонообмінних полімерів (іонітів)

Мета роботи: Отримання та аналіз іонітів полі конденсаційного та полімеризаційного типів.

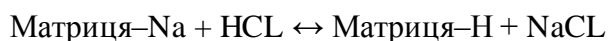
Теоретична частина. Іонообмінними полімерами називають синтетичні органічні полімери (поліелектроліти), які нерозчинні у воді та органічних розчинниках та здатні обмінювати свої рухливі іони при контакті з розчинами поліелектролітів.

Іонообмінні полімери (іоніти) розділяються на *катионообмінні* (катионіти), які містять кислотні групи (карбоксильні, сульфогрупи та ін.), *аніонообмінні* (аніоніти), які мають основні групи (первинні, вторинні або третинні аміногрупи та ін.) і *амфотерні* (амфоліти), які містять одночасно кислотні та основні групи.

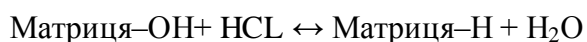
Для здійснення іонного обміну необхідно, щоб іоногенні групи іоніту при знаходженні його в розчині дисоціювали. У цьому випадку утворюється іонна пара, один іон якої (так званий фіксований іон) є пов'язаним з полімерною матрицею ковалентним зв'язком, а інший –рухливий, може обмінюватися з іонами розчину. Катионіти в кислотній формі (Н-форма) обмінюють у розчині іони водню за схемою:



У такий спосіб здійснюється знесолення розчину. Коли обмінна здатність катионіту витрачена, його регенерують розчином кислоти, звичайно соляної:



Аніонний обмін при знаходженні аніоніту в розчині, наприклад, соляної кислоти, відбувається за схемою:



Регенерація аніонітів проводиться розчинами луг.

Важливою характеристикою іонітів є їхні кислотно-основні властивості, через рівень яких вони розподіляються на такі основні типи:

Сильнокислотні катионіти, які містять сульфо ($-\text{SO}_3\text{H}$) і фосфоно ($-\text{P}(\text{OH})(\text{OH})_2$) групи, проявляють високу активність у нейтральному, лужному та кислому середовищах.

Середньокислотні катионіти, які мають в своєму складі, наприклад, групи фосфіністої кислоти вступають у реакцію іонного обміну в нейтральному середовищі лише з катіонами солей слабких кислот і сильних луг при збільшенні повноту обміну зі зростанням рН середовища.

Слабкокислотні аніоніти, які містять карбоксильні та фенольні гідроксильні групи. Вони обмінюють свої протони на катіони солей у лужних середовищах.

Сильноосновні аніони мають в своєму складі головним чином четвертинні амонієві ($-NR_3$), фосфонієві ($-PR_3$) і сульфонієві ($-SR_3$) групи. Вони взаємодіють із аніонами солей у нейтральному, кислому та слабколужному середовищах.

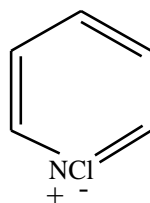
Слабкоосновні аніони, які містять в своєму складі первинні, вторинні або третинні аміногрупи, вступають у реакцію тільки в кислих середовищах.

На сьогодні відомо багато марок катіонів як конденсаційного, так і полімеризаційного типу.

Висока механічна міцність та водостійкість структурованих феноло-альдегідних олігомерів при наявності в них іонообмінної здатності робить ці матеріали високоякісними іонітами. Носіями іонообмінних властивостей у феноло-альдегідних олігомерах є фенольні ОН-групи, однак активність цих груп невисока та для збільшення обмінної ємності у фенольні ядра макромолекул вводять сульфо-, фосфо- або карбоксильні групи. Сульфовмісні феноло-альдегідні катіони під маркою КУ-1 одержують, при синтезі фенолсульфокіслотних олігомерів або при сульфурванні твердих феноло-альдегідних олігомерів.

Полімеризаційні катіони одержують двома методами: тривимірною кополімеризацією мономерів, які містять іоногенні групи, з дивінілбензолом, а також введенням іоногенних груп у полімер просторової структури. За першим методом виробляються іони КМ, КМТ, КБ-2 і інші, які одержують кополімеризацією акрилової або метакрилової кислоти з дивінілбензолом, який виконує роль агента зшивання. За другим методом – сильнокислотний катіон КУ-2 – продукт кополімеризації стиролу з дивінілбензолом з наступною обробкою набряклого кополімеру хлорсульфоною кислотою.

Аніони почали застосовувати значно пізніше катіонитів, але в наш час розроблено вже багато марок цих матеріалів. Зі слабкоосновних аніонів широке поширення одержав аніон ЕДЕ-10П, а із сильноосновних – аніони АВ-17 і АВ-16М. Аніон ЕДЕ-10П одержують поліконденсацією поліетиленполіамінів з епіхлоргідрином. Він містить здатні до іонного обміну вторинні та третинні аміногрупи, а також деяку кількість четвертинних амонієвих груп. Поряд з аніонами він може поглинати зі слабкокислих розчинів солей катіони при утворенні з ними комплексних сполук. Аніон АВ-17, який містить групи – $N^+(CH_3)_3$, активні в нейтральному, кислому та слабколужному середовищі, одержують амінуванням хлорметильованного кополімеру стиролу та дивінілбензолу. Аніон АВ-16М одержують конденсацією поліетиленполіамінів, піридину та епіхлоргідрину. Він містить у своєму складі вторинні та третинні аміногрупи, а також четвертинні піридинові цикли:



Іоніги використовують як у промисловості (наприклад, для зм'якшення твердої води, витягу металів з відпрацьованих вод, рафінування сирого цукру), так і в лабораторних цілях. З їхньою допомогою можна легко очищати водні розчини (очищення мурашиної кислоти від розчинів формальдегіду), готувати кислоти або луги високого ступеня чистоти (наприклад, тіоціанову кислоту з тіоціанатом алюмінію). Іоніги також застосовуються для каталізу хімічних реакцій, наприклад у реакціях етерифікації і гідролізу білків.

Аналіз іонігів

Одним з основних показників, який характеризує якість іонообмінних матеріалів, є величина їхньої обмінної здатності. Існує два основних методи визначення обмінної здатності: статичний і динамічний. При статичному методі обмінна ємність визначається в умовах, коли іоніг перебуває в контакті з постійним об'ємом розчину електроліту. При динамічному методі розчин електроліту безупинно пропускають через шар іонігу, який перебуває в колонці. Для оцінки якості технічних іонігів найбільше часто використовують статичний метод визначення обмінної ємності.

Визначення статичної обмінної ємності катіоніту. У плоскодонну колбу ємністю 250 мл відважують на аналітичних вагах 1,0 г катіоніту (з розрахунку на сухий продукт) у Н-формі, доливають до нього з бюретки 200 мл 0,1 н. водного розчину NaOH і залишають на добу час від часу збовтуючи суміш. Наступного дня катіоніт відфільтровують від рідкої фази, відбирають піпеткою 25 мл фільтрату та титрують його 0,1 н. водним розчином HCl, при додаванні декількох крапель розчину змішаного індикатора, що складає із суміші 8 мг метилового червоного і 160 мг метиленового синього, які розчинені в 100 мл 50%-ого етилового спирту.

Статистичну обмінну ємність (в мг-екв/г) розраховують за формулою:

$$x_1 = \frac{(200 \cdot K - \frac{200}{25} \cdot a \cdot K_1) \cdot 0,0040 \cdot 1000}{40 \cdot g} = \frac{200 \cdot K - 8 \cdot a \cdot K_1}{10 \cdot g}$$

де a — об'єм 0,1 н. водного розчину NaOH, витрачений при титруванні, мл; K — виправлення на нормальність 0,1 н. водного розчину NaOH; K_1 — виправлення на

нормальність 0,1 н. водного розчину HCl; 0,004 - титр 0,1 н. водного розчину NaOH; 40 — молекулярна маса NaOH, г/моль; g — наважка катіоніту, г.

Визначення статичної обмінної ємності аніоніту. У плоскодонну колбу ємністю 250 мл відважують на аналітичних вагах 1,0 г аніоніту (у перерахуванні на сухий продукт) у OH-формі, доливають до нього з бюретки 200 мл 0,1 н. водного розчину HCl та залишають на 24 год, періодично збовтуючи суміш. Наступного дня аніоніт відфільтровують від рідкої фази, відбирають піпеткою 25 мл фільтрату та титрують 0,1 н. водним розчином NaOH при додаванні декількох крапель змішаного індикатора.

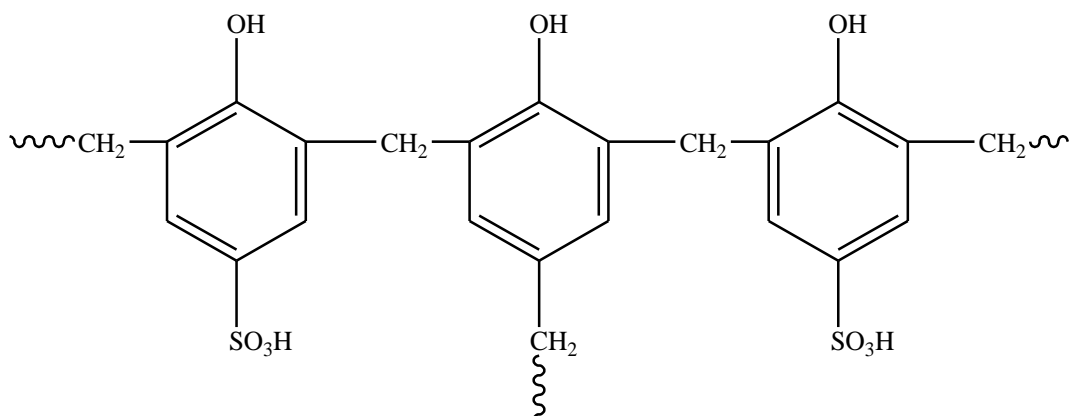
Статичну об'ємну ємність x_2 (у мл-екв/г) розраховують за формулою:

$$x_2 = \frac{(200 \cdot K - \frac{200}{25} \cdot a \cdot K_1) \cdot 0,00365 \cdot 1000}{36,5 \cdot g} = \frac{200 \cdot K - 8 \cdot a \cdot K_1}{10 \cdot g}$$

де a - об'єм 0,1 н. водного розчину NaOH, витрачений при титруванні, мл; K — виправлення на нормальність 0,1 н. водного розчину HCl; K_1 — виправлення на нормальність 0,1 н. водного розчину NaOH; 0,00365 - титр 0,1 н. водного розчину HCl; 36,5 — молекулярна маса HCl; g — наважка аніоніту, г.

Одержання катіоніту КУ-1 сульфуванням феноло-формальдегідного олигомеру

Будова катіоніту КУ-1 може бути представлене в наступному вигляді:



Вихідні матеріали: феноло-формальдегідний олігомер новолачного типу – 40 г; 95%-ва сірчана кислота – 120 г; 37%-вий водний розчин формальдегіду (формалін) – 30 мл.

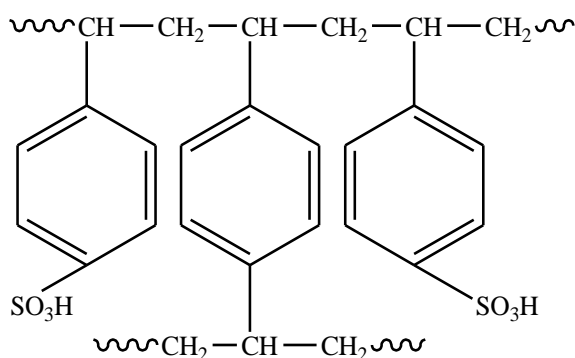
Устаткування: круглодонна колба ємністю 250 мл зі зворотним холодильником; металева ємність; масляна баня; молоток; ступка.

Хід роботи. У круглодонній колбі ємністю 250 мл зі зворотним холодильником нагрівають суміш 40 г феноло-формальдегідного олігомеру та 120 г 95%-вої сірчаної кислоти до 140 °С. Як тільки олігомер повністю розчиниться, розчин охолоджують до

кімнатної температури, переливають у металеву ємність і швидко перемішують з 30 мл 37%-вого водного розчину формальдегіду. Металеву ємність переносять на масляну баню при 110 °С и її вміст структурують впродовж 2 год. Після охолодження продукт промивають водою, розбивають молотком і розтирають у ступці до одержання шматочків розміром 1-3 мм. Катіоніг промивають водою доти, поки промивні води не стають прозорими.

Виготовлення катіоніту КУ-2 на основі кополімеру стиролу з дивінілбензолом

Будова сульфованного кополімеру стиролу з дивінілбензолом може бути представлено в наступному вигляді:



Вихідні матеріали: кополімер стиролу з дивінілбензолом гранульований — 100 г; олеум 5%-вий — 400 г; дихлоретан — 400 г; скляна тканина.

Устаткування: трьогорла колба з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником і термометром (рис. 1); воронка Бюхнера; баня з поліетилсілоксановою рідиною.

Хід роботи. У трьогорлу колбу завантажують кополімер стиролу з дивінілбензолом і вводять повністю звільнений від вологи дихлоретан. Кополімеру дають попередньо набрякнути при витримки його в дихлоретані 4-5 год при кімнатній температурі без перемішування. Потім надлишок дихлоретана зливають, включають мішалку, пускають воду в холодильник і при нагріванні на бані з поліетилсілоксановою рідиною до 95 °С у колбу з набряклим кополімером повільно додають олеум. При 95 °С та постійному перемішуванні реакція сульфонування триває 5—6 ч.

По закінченні реакції сульфонування кополімер відфільтровують на воронці Бюхнера через скляну тканину, промивають чотири рази сірчаною кислотою (відповідно 60, 40, 20 і 10%-вий концентрації), а потім дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Промитий водою продукт (катіоніг) розподіляють тонким шаром на аркуш фільтрувального паперу, віджимають від зайвої вологи та остаточно висушують на повітрі

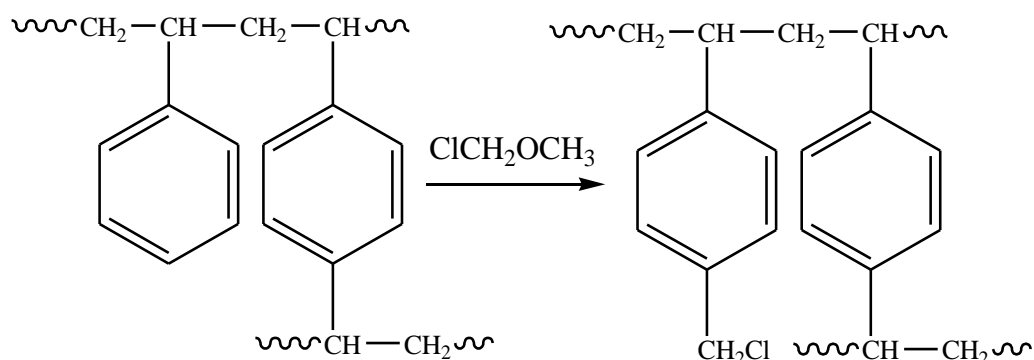
при кімнатній температурі впродовж декількох годин. Визначають статичну обмінну ємність.

Виготовлення аніоніту АВ-17 на основі кополімеру стиролу з дивінілбензолом

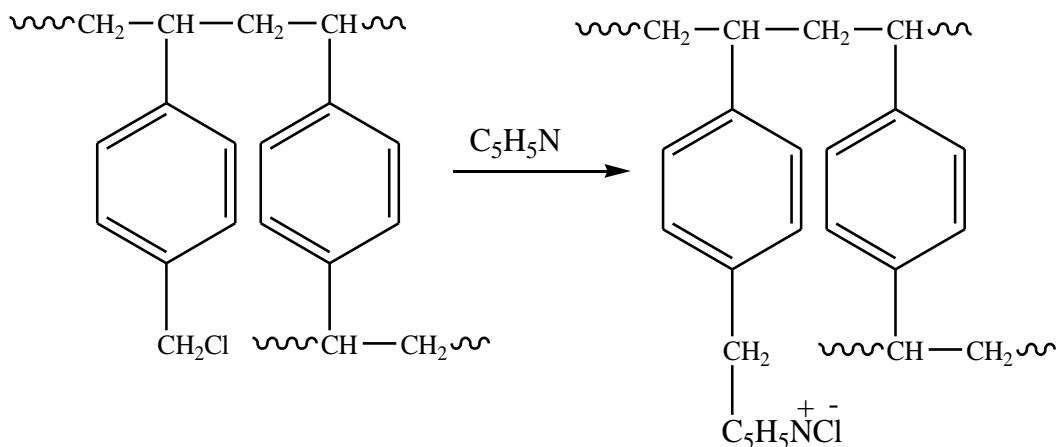
Високоосновний аніоніт АВ-17 виготовляють у дві стадії:

- 1) хлорметилування кополімеру стиролу з дивінілбензолом,
- 2) амінування хлорметильованного продукту.

Один з найпоширеніших способів хлорметилування - обробка кополімеру стиролу з дивінілбензолом монохлорметиловим етером у присутності двохлористого олова:



Амінування хлорметильованного продукту здійснюють за допомогою триметиламіну, диметилетаноламіну, триетиламіну або піридину:



Хлорметилування кополімеру

Вихідні матеріали: гранульований кополімер стиролу з дивінілбензолом – 100 г; монохлорметиловий етер — 500 г; двохлористе олово — 30 г.

Устаткування: трьохгорла колба з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником і термометром (рис. 1); водяна баня; термошафа; воронка Бюхнера.

Хід роботи. Кополімер стиролу з дивінілбензолом попередньо добре промивають від мономера, що втримується в ньому, і ПВС гарячою дистильованою водою та висушують.

У трьохгорлу колбу завантажують кополімер стиролу з дивінілбензолом і аналогічну за масою кількість моноклорметилового етеру. Кополімер набухає впродовж 3 год при кімнатній температурі без перемішування. Після цього в колбу вводять залишившуся кількість моноклорметилового етеру, включають мішалку, додають каталізатор і проводять хлорметилування впродовж 6 год при 60 °С при нагріванні колби на водяній бані. Потім хлорметильований продукт ретельно промивають спочатку дистильованою водою, потім метиловим спиртом до зникнення в промивному спирті іонів хлору, що визначається за реакцією з азотнокислим сріблом.

Промитий продукт висушують при температурі близько 80 °С та використовують для амінування.

Амінування хлорметильованного продукту

Вихідні матеріали: хлорметильований кополімер стиролу з дивінілбензолом – 100 г; піридин (х.ч.) – 200 г.

Устаткування: циліндрична колба ємністю 0,5 л з мішалкою з герметичним затвором, зворотним холодильником, термометром; баня з поліетилсілоксановою рідиною; хімічна склянка ємністю 1 л; термошафа.

Хід роботи. У циліндричну колбу завантажують хлорметильований кополімер стиролу з дивінілбензолом і піридин. Включають мішалку, пускають воду в холодильник і вміст колби нагрівають на бані при 100 °С впродовж 4 год. Після цього амінований продукт відбирають і промивають спочатку 15%-вим розчином HCl для видалення надлишкового піридину (промивають до зникнення запаху піридину), а потім дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод за індикатором метиловим жовтогарячим.

Промитий продукт висушують при 80-90 °С до вологості 50% і аналізують. Визначають вміст вологи, азоту, хлору та статичну обмінну ємність.

Техніка безпеки

Токсичні властивості ФФ олігомерів визначаються насамперед наявністю в них залишкових мономерів – фенолу і формальдегіду. Феноли – сильні отрути, які можуть викликати ураження нервової системи як при попаданні в дихальні шляхи, так і на шкіру, особливо у вигляді 70-80 %-вих розчинів. Отруєння парами можливо при концентрації $(8,8-12,2) \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Гранично припустима концентрація в повітрі виробничих приміщень складає $5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ (5 мг/м³). Парі формальдегіду викликають сльози і подразнення дихальних шляхів, запах його відчувається при концентрації 0,0001 г/м³.

В умовах експериментів при впливі на стирольні полімери може мати місце часткова термомеханічна та термоокислювальна деструкція з виділенням стиролу, бензальдегіду, ацетофенону та ін. Тому в приміщенні необхідно мати вентиляцію.

Полістирольний пил легко електризується; у суміші з повітрям утворює вибухові суміші, нижня межа вибуху яких становить 25-27,5 г/м³. Полістирол фізіологічно нешкідливий.

У роботі також використовуються легкоспалахуючі рідини, пари яких у суміші з повітрям утворює вибуховонебезпечні суміші. Альдегіди викликають сильне подразнення слизових оболонок очей та дихальних шляхів, тому всі роботи слід проводити у витяжній шафі й подалі від джерел вогню.

Слід також дотримуватись обережності при роботі з розчинами кислот. При попаданні їх на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Оформлення роботи

При оформленні роботи в лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику синтезу та аналізу полімеру, навести схему реакції одержання полімеру та результати аналізів його властивостей.

Контрольні питання

1. Що таке іонообмінні полімери та на які дві основні групи матеріалів вони підрозділяються?
2. На які типи підрозділяються іоніти за кислотно-основними властивостями?
3. За якими реакціями отримують іоніти?
4. Назвіть найпоширеніші катіоніти та аніоніти та області їх застосування.
5. Дайте коротку характеристику аналізу іонітів.
6. Опишіть технологію одержання катіонітів КУ-1 та КУ-2.
7. Опишіть технологію одержання аніоніту АВ-17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браун Д., Шедрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. Пер. с нем. под ред. В.П. Зубова. – М.: Химия, 1976. – 256 с.
2. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
3. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. В двух частях. Ч.1. Полимеризационные пластические массы. Учеб. пособие для химико-технол. вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., Высшая школа, 1977. – 248 с.
4. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. В двух частях. Ч.2. Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы. Учеб. пособие для химико-технол. вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., Высшая школа, 1977. – 264 с.

Навчальне видання

Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт з курсу
«Технологія виробництва високомолекулярних сполук»
для студентів спеціальності 6.091605
«Хімічна технологія високомолекулярних сполук»
денної та заочної форм навчання

Роботу до видання рекомендував

Укладачі Г.М. Черкашина,
В.В. Лебедєв,
М.Р. Дуднік

Відповідальний за випуск В.Л. Авраменко

Редактор