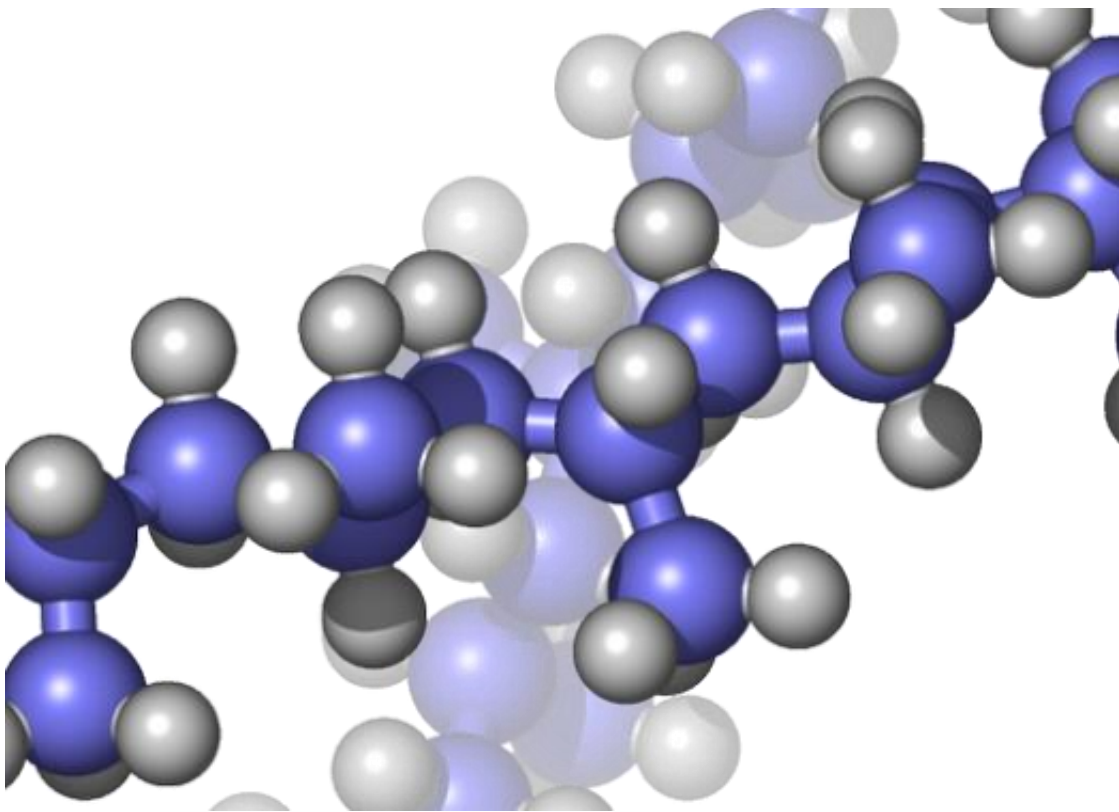


**Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет**

В.І. Генчева, І.Б. Лабенська



**Запоріжжя
2019**

**Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет**

В.І. Генчева, І.Б. Лабенська

ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Методичні рекомендації до лабораторних занять
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія»

Затверджено
вченою радою ЗНУ
Протокол № від р.

**Запоріжжя
2019**

УДК:54-3(075.8)

Г348

Генчева В.І., Лабенська І.Б. Хімія високомолекулярних сполук: методичні рекомендації до лабораторних занять для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія». Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2019. 54 с.

У виданні відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Хімія високомолекулярних сполук» подано зміст десяти лабораторних занять (тему, теоретичні відомості, питання для актуалізації знань, методику виконання дослідів із зазначенням необхідних реактивів і обладнання), у кожному з яких чітко окреслено практичне значення лабораторної роботи. Для закріплення вивченого програмного матеріалу та набутих навичок, систематизації знань запропоновано завдання для домашнього виконання. Рекомендовано основну та додаткову літературу для ретельної підготовки до лабораторних занять і виконання завдань.

На початку видання викладено загальні правила техніки безпеки у хімічній лабораторії та вимоги безпечного поводження з мономерами й полімерами.

Для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія».

Рецензент

М.П. Завгородній, канд. біол. наук, доцент кафедри хімії

Відповідальний за випуск

О.А. Бражко, д-р біол. наук, проф., завідувач кафедри хімії

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Загальні правила техніки безпеки під час роботи в хімічній лабораторії	6
Техніка безпеки під час роботи з фторовмісними мономерами та полімерами, стиролом, вінілацетатом і етилацетатом, акрилонітрилом, метилакрилатом і метилметакрилатом, метакриловою кислотою, ϵ -капролактамом	7
Перша допомога.....	10
Лабораторне заняття 1	
Основні поняття хімії високомолекулярних сполук.....	11
Лабораторне заняття 2	
Радикальна полімеризація. Способи її проведення.....	18
Лабораторне заняття 3	
Іонна полімеризація. Катіонна полімеризація.....	23
Лабораторне заняття 4	
Іонна полімеризація. Аніонна полімеризація.....	28
Лабораторне заняття 5	
Іонно-координаційна полімеризація.....	31
Лабораторні заняття 6-7	
Поліконденсація та її види	34
Лабораторні заняття 8-9	
Хімічні реакції полімерів. Деструкція полімерів	40
Лабораторне заняття 10	
Характеристика та ідентифікація полімерів.....	45
Рекомендована література.....	52
Використана література.....	53

ВСТУП

Курс «Хімія високомолекулярних сполук» є нормативним і належить до дисциплін циклу професійної підготовки здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра, які навчаються за освітньо-професійною програмою «Хімія».

Високомолекулярні сполуки (далі – ВМС), або полімери являють собою сполуки з молекулярною масою від декількох тисяч до багатьох мільйонів. Складаються вони з повторюваних фрагментів (мономерів). До складу молекул високомолекулярних сполук (макромолекул) входять тисячі атомів, з'єднаних хімічним зв'язком. ВМС володіють специфічним комплексом фізико-хімічних властивостей, що зумовлено наявністю хімічних і міжмолекулярних зв'язків, які утримують макромолекулярні ланцюги один біля одного, та гнучкістю ланцюгів. Виокремлюють природні та синтетичні ВМС. Останні одержують полімеризацією та поліконденсацією. Виробництво синтетичних ВМС набуло останнім часом винятково великого значення та успішно розвивається.

Хімія високомолекулярних сполук є самостійним і важливим розділом органічної хімії, що виокремився сьогодні в самостійну наукову дисципліну. Без засвоєння її основ важко уявити висококваліфікованого фахівця в галузі хімії.

Метою вивчення курсу «Хімія високомолекулярних сполук» є набуття студентами формування знань про хімію високомолекулярних сполук, засвоєння сутності полімеризації та поліконденсації як способів добування полімерів, набуття навичок їх проведення; ознайомлення з хімічними реакціями полімерів і методами їх дослідження; усвідомлення практичного значення полімерів.

Ключовими завданням вивчення навчальної дисципліни «Хімія високомолекулярних сполук» є ознайомлення з основними шляхами синтезу полімерів (полімеризацією, поліконденсацією, хімічними реакціями полімерів); засвоєння способів полімеризації та поліконденсації; набуття вміння дослідження, виявлення характерних особливостей та ідентифікації полімерів; поглиблення навичок роботи з хімічними реактивами, посудом і обладнанням.

У результаті вивчення дисципліни студент повинен:

знати:

- основні поняття хімії високомолекулярних сполук;
- основні характеристики та специфічні властивості ВМС;
- реакції, в які здатні вступати ВМС;
- механізми радикальної, катіонної, аніонної, іонно-координаційної полімеризації та механізм поліконденсації;
- кінетику полімеризації та поліконденсації;
- практичне значення та сфери використання полімерів;

уміти:

- класифікувати ВМС;
- називати полімери за раціональною та міжнародною номенклатурою;

- пояснювати механізми радикальної, катіонної, аніонної, іонно-координаційної полімеризації, механізм поліконденсації, кінетику полімеризації та поліконденсації;
- самостійно проводити полімеризацію та поліконденсацію різними способами;
- застосовувати методи експериментального дослідження високомолекулярних сполук;
- порівнювати властивості полімерів та способи їх добування;
- здійснювати характеристику та ідентифікацію полімерів;
- застосовувати методики проведення синтезу високомолекулярних сполук;
- аналізувати, робити аргументовані висновки й узагальнювати результати проведених досліджень.

Запропоноване авторами навчально-методичне видання сприятиме засвоєнню найважливіших положень хімії високомолекулярних сполук, підготовці до лабораторних занять та успішному проведенню дослідів. Поданий матеріал систематизований і чітко структурований: теоретичні основи тем лабораторних занять, методика проведення дослідів, завдання для домашнього виконання.

Кожне лабораторне заняття складається з двох частин: перша частина – теоретична – спрямована на актуалізацію знань і перевірку готовності до виконання завдань лабораторної роботи, друга частина – експериментальна – передбачає виконання дослідів лабораторної роботи й формулювання висновків. Лабораторні заняття спрямовані на закріплення та поглиблення теоретичних знань, набуття вмінь, навичок і практичного досвіду, необхідних студентам для успішного здійснення професійної діяльності в майбутньому.

Кожна лабораторна робота має бути запротокольована в робочому зошиті. Записи необхідно вести за такою схемою: дата виконання лабораторної роботи, назва теми, короткий опис дослідів, основні механізми реакції, результати спостережень (оформлюються в таблиці) або розрахунки за наведеними формулами, висновки.

Лабораторна робота оформлюється студентом в аудиторний час і надається викладачеві для перевірки наприкінці заняття.

Обов'язковою умовою допуску студента до виконання дослідів є ознайомлення з вимогами техніки безпеки, правилами роботи в хімічній лабораторії (проходження інструктажу засвідчується особистим підписом у журналі).

ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС РОБОТИ У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Студенти допускаються до роботи в хімічній лабораторії тільки в захисному одязі – халаті.

Рюкзаки, сумки та особисті речі потрібно залишити у відведеному для цього місці.

Виконання лабораторних робіт вимагає максимальної уважності, обережності та чіткого дотримання методики виконання дослідів.

З реактивами слід працювати тільки за робочими столами, з концентрованими кислотами, лугами й леткими речовинами – у витяжній шафі, звідки їх категорично забороняється переносити. Перш ніж використовувати реактиви, необхідно уважно ознайомитися з інформацією на етикетці.

Для досліду треба брати речовини в кількостях, вказаних в інструкції до лабораторної роботи. Сухі реактиви потрібно брати чистим шпателем або спеціальною ложечкою; розчини наливати в пробірки в невеликих кількостях (по краплях).

Досліди з легкозаймистими речовинами потрібно проводити дуже обережно й подалі від вогню.

Під час нагрівання розчинів у пробірках слід використовувати тримачі із затискачами. Пробірку з рідиною при нагріванні необхідно тримати в нахиленому положенні, так щоб її отвір був спрямований в протилежний бік від себе та своїх сусідів.

Завжди потрібно наливати кислоту у воду, а не навпаки. Працювати з їдкими лугами й концентрованими кислотами слід дуже обережно для уникнення хімічних опіків і псування одягу.

Залишки концентрованих кислот, основ, солей важких металів, цінних реактивів (наприклад, аргентум нітрату) необхідно зливати тільки у спеціально відведені для цього склянки.

Після закінчення роботи всі електронагрівальні прилади слід вимкнути та прибрати своє робоче місце.

У разі виникнення пожежі для її гасіння потрібно використовувати вогнегасники, щільну ковдру, пісок.

З метою уникнення травм, опіків, нещасних випадків **заборонено:**

1) пити воду з хімічного посуду; пробувати хімічні речовини на смак; проливати й розсипати реактиви;

2) користуватися обладнанням та приладами без їх попередньої перевірки на справність та ознайомлення з інструкцією з експлуатації;

3) залишати без нагляду ввімкнені електронагрівальні прилади, палаючі спиртівки;

4) відміряти концентровані кислоти й луки, втягуючи їх ротом у піпетку;

5) зберігати леткі й легкозаймисті речовини поблизу джерел тепла, відкритого вогню, ввімкнених приладів;

б) торкатися руками неізольованих проводів;

7) вдихати пари отруйних речовин та допускати потрапляння отруйних речовин на шкіру й одяг.

Під час роботи в лабораторії **студент зобов'язаний**: дотримуватися правил техніки безпеки та пожежної безпеки; чітко виконувати інструкції викладача (лаборанта); підтримувати в чистоті й порядку своє робоче місце.

Техніка безпеки при роботі з фторовмісними мономерами та полімерами.

Фторовмісні мономери – токсичні речовини, роботи проводяться у витяжній шафі з ефективною вентиляцією.

Токсичність тетрафторетилену і трифторхлоретилену пояснюється їх здатністю при змішуванні з повітрям окиснюватись з утворенням нестійких перекисних сполук, легко розкладаються і утворюють фторофосген, який володіє сильною отруйною дією. Реагуючи з вологим повітрям, фторофосген гідролізується з утворенням карбон (IV) оксиду і гідроген фторидну кислоту.

Полімери трифторхлоретилену при нагріванні до температури вище 200 °С починають дуже повільно розкладатися до газоподібних ненасичених сполук. З підвищенням температури до 270 °С розкладання йде значно швидше. При цьому виділяється до 0,04% (від маси полімеру) газоподібних продуктів за годину.

Мономери фторхлорохідних етилену, так і продукти розкладання полімерів (фторопластів), що виділяються при термічній їх переробці, сильно токсичні. Небезпека цих продуктів полягає у тому, що вони не мають запаху і кольору; отруєння ними відбувається непомітно.

Політетрафторетилен розкладається при 500-550 °С з виділенням фторофосгену.

Полімери як фтор-, так і фторхлорохідних етилену (фторопласти) внаслідок хімічної інертності зовсім не шкідливі. Тому зберігання їх або використання виробів із них за невисоких температурах не завдає шкоди здоров'ю людини.

Техніка безпеки при роботі зі стиролом.

Стирол – горючий вуглеводень; вимагає суворого дотримання вимог безпеки при роботі з легкозаймистими рідинами. Стирол утворює вибухові суміші з повітрям при концентрації 1,1%-1,6%.

У незначних концентраціях пари стиролу помірно токсичні.

Подразнення слизових оболонок очей і носа відчувається при концентрації стиролу 6,0-6,3 мг/л. Максимально допустима концентрація парів стиролу становить 2 мг/л при дії на людський організм протягом 8 годин.

Повторне потрапляння або довготривала дія стиролу на шкіру викликає подразнення. Потрапляння стиролу безпосередньо в організм небезпечно; якщо це трапилося, потерпілому необхідно якнайшвидше прийняти речовину, яка здатна викликати блювоту.

Техніка безпеки під час роботи з вінілацетатом і етилацетатом.

Вінілацетат – легкозаймиста рідина, безбарвна, легша за воду, температура кипіння 73 °С. Забороняється нагрівання колби з мономером вінілацетатом поблизу відкритого полум'я, а також зберігання вінілацетату в незначних кількостях без стабілізатора понад одну добу; при полімеризації сильне нагрівання маси може спричинити вибух.

Вінілацетат має наркотичну загальнотоксичну дію, а також володіє здатністю подразнювати слизові оболонки очей і верхніх дихальних шляхів.

При концентрації вінілацетату в повітрі близько 0,01 мг/л через 1 хв. людина відчуває слабкий запах, до якого при концентрації 0,1 мг/л додається відчуття подразнення в горлі, легкий кашель. Пари вінілацетату при концентрації у повітрі 4 мг/л можуть викликати хімічний опік рогової оболонки очей. Потрапляння на шкіру спричиняє її сильне подразнення і навіть омертвіння. Гранично допустима концентрація вінілацетату в повітрі становить 0,0002 мг/л.

Вимоги безпеки під час роботи з вінілацетатом: герметизація приладів, робота у витяжній шафі з належною вентиляцією.

Відходи, що містять вінілацетат, потрібно зливати виключно в банки для зливу. **Забороняється робити злив у каналізацію!**

Етилацетат – безбарвна рідина, температура спалаху нижче 0 °С. Застосовується етилацетат як розчинник.

Етилацетат характеризується наркотичною дією на організм. Пари етилацетату помірно подразнюють слизові оболонки носа, очей, горла, трахеї. Потрапляння етилацетату на шкіру спричиняє дерматити й екземи. Гранично допустима концентрація етилацетату становить 0,2 мг/л.

Вимоги безпеки під час роботи з етилацетатом: герметизація приладів, належна вентиляція приміщення.

Техніка безпеки під час роботи з акрилонітрилом.

Акрилонітрил – рідина (н.у.), яка має запах піридину в розбавленому розчині (густина 0,806 г/см³).

При тривалому зберіганні акрилонітрилу без інгібіторів можлива його здатність до полімеризації. Низька температура при зберіганні (приблизно 0 °С) практично повністю унеможливорює полімеризацію. Акрилонітрил легко займається в присутності пероксидів.

Максимально допустима концентрація парів акрилонітрилу в атмосфері робочих приміщень, яка не становить загрози для людського організму, – 0,02%. З повітрям акрилонітрил утворює вибухові суміші – 3,05-17,5%.

Техніка безпеки під час роботи з метакриловою кислотою

Метакрилова кислота – безбарвна рідина з різким запахом, подібним до оцтової кислоти.

При всіх можливих шляхах потрапляння в організм метакрилова кислота спричиняє місцеві опіки.

Потрапляння метакрилової кислоти на шкіру, в очі викликає запальні процеси, які носять зворотний характер. Відновлення спостерігається через 14-20 днів.

При концентрації метилакрилової кислоти 0,05 мг/л та короткотривалій дії жодних змін у загальному стані людини не спостерігається. Гранично допустима концентрація метакрилової кислоти становить 0,01 мг/л.

Техніка безпеки під час роботи з метилакрилатом і метилметакрилатом.

Пари метилакрилату руйнують слизову оболонку дихальних шляхів людини; тривалий вплив метилакрилату спричиняє гостре отруєння, що супроводжується руйнуванням нервової тканини, внутрішнім крововиливом і патологічними змінами внутрішніх органів.

Потрапляння рідкого мономера метилакрилату на шкіру зумовлює її подразнення, а потрапляння в очі – подразнення кон'юнктиви. Вміст парів метилакрилату в повітрі робочих приміщень понад 25 мг/л викликає інтенсивне виділення мокроти.

Перед роботою з метилакрилатом слід перевірити тягу у вентиляційних каналах.

Повністю очищений від інгібітора метилакрилат і той, який перегнали, зберігають при температурі не вище 5 °С, оскільки чистий мономер при кімнатній температурі швидко піддається полімеризації. Полімеризація метилакрилату за відсутності кисню повітря іноді протікає з вибухом.

Метилметакрилат – горючий, легкозаймистий продукт з дуже низькою температурою спалаху (10 °С), тому при роботі з ним необхідно чітко дотримуватись правил протипожежної безпеки.

У приміщенні під час роботи з метилметакрилатом має працювати вентиляція, не повинно бути відкритого полум'я, оскільки з повітрям метилметакрилат утворює вибухові суміші. Його вибухова концентрація в повітрі становить 4,99-12,5%.

Рідкий мономер метилметакрилату може тимчасово викликати незначне подразнення шкіри. Пари метилметакрилату менш токсичні, ніж етилацетат, і більш токсичні, ніж ацетон.

Першою ознакою гострого отруєння метилметакрилатом є пригнічений стан, який супроводжується порушенням дихання та подразненням слизової оболонки очей.

Техніка безпеки під час роботи з ϵ -капролактамом.

ϵ -Капролактамом – добре розчинний у воді, з гірким смаком і неприємним запахом. При гострому отруєнні ϵ -капролактамом відзначаються: задуха, судоми, смерть від зупинки дихання. Довготривала дія ϵ -капролактаму при концентрації у повітрі 0,003-0,009 мг/л спричиняє нудоту, втрату апетиту, втому, головний біль.

Усі роботи з ϵ -капролактамом і його полімером необхідно проводити у витяжній шафі.

Перша допомога

Перев'язувальні матеріали (вата, бинти, серветки), необхідні розчини та медикаменти знаходяться в аптечці першої медичної допомоги, якою забезпечена кожна лабораторія.

При пораненнях, отруєннях, опіках та інших нещасних випадках потерпілому треба надати на місці першу долікарську допомогу й за необхідності направити його до медичної установи. У разі потреби лікаря слід викликати безпосередньо на місце пригоди.

При виникненні пожежі в лабораторії необхідно негайно вимкнути всі газові та нагрівальні прилади, прибрати легкозаймисті рідини. Якщо осередок пожежі невеликий, загоряння можна спробувати ліквідувати первинними засобами пожежогасіння: засипати піском або накрити щільною тканиною (ковдрою, шматком азбесту) чи залити тетрахлорметаном. Для припинення інтенсивного горіння слід скористатися вогнегасником. Не можна задувати палаючу рідину або заливати її водою.

У разі загоряння одягу потерпілого необхідно негайно повалити на підлогу та намагатися збити полум'я, накинувши на нього мокру тканину.

Дерев'яні предмети, охоплені полум'ям, потрібно гасити водою або вогнегасником.

Під час роботи в хімічній лабораторії найбільш можливими є порізи склом, термічні та хімічні опіки, а також інгаляційне ураження парами токсичних речовин.

При теплових опіках роблять примочки з розчином 2%-го калій перманганату або етанолу, після чого наносять мазь від опіків.

При хімічних опіках шкіри першочергово необхідно видалити відповідним розчинником речовину, яка стала їх причиною, а потім обробити уражену ділянку етанолом і нанести мазь від опіків.

При опіках кислотами уражену ділянку, насамперед, потрібно промити сильним під струменем проточної води, а потім обробити 3%-им розчином натрій гідрогенкарбонату; при опіках їдкими лугами – промити водою, обробити 3%-им розчином оцтової або борної кислоти, а потім знову обполоснути водою.

При опіках очей кислотою або лугом необхідно промити їх великою кількістю води. Після цього треба негайно звернутися до лікаря.

При порізах необхідно пінцетом, попередньо обробленим спиртом, видалити з рани видимі шматочки скла, промити рану дистильованою водою або протерти тампоном, змоченим в етанолі, після чого змастити 5%-им спиртовим розчином йоду й забинтувати. Невеликі порізи можна заклеїти антисептичним пластиром.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Мета заняття: засвоїти основні поняття хімії високомолекулярних сполук; розглянути класифікацію полімерів; навчитися визначати молекулярну масу полімеру.

Теоретичні відомості

Полімери – високомолекулярні сполуки, що складаються з однакових або різних ланок, стабілізованих хімічними зв'язками.

Мономери – низькомолекулярні речовини, здатні вступати в реакції полімеризації та поліконденсації залежно від термодинамічного й кінетичного чинників.

Способи добування полімерів включають такі процеси:

1) полімеризація – процес послідовного сполучення великої кількості молекул низькомолекулярних речовин (мономерів), що мають кратні зв'язки. Ця реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів. Приклади полімерів, отриманих у результаті полімеризації: поліетилен, поліізобутилен;

2) поліконденсація – процес сполучення молекул однакової або різної будови, що супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин. Вихідні молекули (мономери) мають містити не менше 2-х функціональних груп (-ОН, -COOH). При поліконденсації біфункціональних сполук отримують лінійні або циклічні ВМС. При поліконденсації три- і тетрафункціональних сполук отримують ВМС просторової будови. Приклади полімерів, отриманих у результаті полімеризації: поліестери, поліаміди;

3) хімічна реакція полімерів – процес, що ґрунтується на хімічних реакціях, в яких до готових ВМС вводять нові функціональні групи або відбувається зшивання чи деструкція макромолекул.

Хімічні реакції полімерів розподіляють на: полімераналогічні перетворення та макромолекулярні реакції. Приклади полімерів, отриманих у результаті хімічних реакцій полімерів: полівінілен, полівініловий спирт.

Полімери характеризуються **трьома основними параметрами**:

1) конфігурація – дозволяє визначити будову полімеру; формується в процесі синтезу і не може бути порушена інакше, ніж руйнуванням хімічних зв'язків;

2) конформація – дозволяє визначити форму, якої набуває полімер даного конфігураційного складу під дією теплового руху або фізичних полів;

3) молекулярна маса (молекулярно-масове розподілення) – дозволяє визначити довжину й розмір полімеру. Діапазон молекулярних мас полімеру характеризує ступінь полідисперсності. Визначення полідисперсності полягає в розподіленні полімеру на фракції, що містять полімери, близькі за молекулярною масою, у встановленні маси кожної фракції в полімері та визначенні середньої молекулярної маси цих фракцій.

Класифікація полімерів базується на таких ознаках:

1) залежно від молекулярної маси виокремлюють високомолекулярні сполуки, олігомери та низькомолекулярні сполуки;

2) за походженням розрізняють природні, синтетичні та штучні полімери;

3) за галузями застосування полімери розподіляють на пластичні маси; синтетичні каучуки; синтетичні, штучні волокна; лаки, фарби, емалі; біополімери;

4) за топологією (геометрія скелета макромолекул): лінійні розгалужені, зіркоподібні, дендримери, гребнеподібні, зшиті (сітчасті) та драбинчасті (ступінчасті) полімери;

5) за наявністю в макромолекулі полімерного ланцюга одного або декількох типів мономерних ланок: гомополімери, гетерополімери, співполімери;

б) хімічна класифікація, що залежить від атомів, які входять до складу ланцюга: органічні, неорганічні та елементоорганічні полімери.

Молекулярна маса (ММ) ВМС – характеристика, що визначає хімічні, фізичні та технологічні властивості полімеру. Оскільки під час синтезу полімерів завжди утворюється суміш полімерів різної молекулярної маси (різного ступеня полімеризації), то мають на увазі середнє значення молекулярної маси.

Молекулярну масу можна визначити для лінійних і розгалужених молекул полімеру; **для зшитих полімерів – неможливо.**

За допомогою світлорозсіювання, ультрацентрифугування, осмометричного методу, методу віскозиметрії визначають середню ММ полімеру.

Молекулярні маси високомолекулярних сполук, визначені різними методами, як правило, не збігаються, тому залежно від методу визначення розрізняють *середньочислову, середньомасову, середньов'язкісну* ММ ВМС.

Середньочислова молекулярна маса (\bar{M}_n) – сумарна маса всіх молекул у зразку полімеру, віднесена до однієї молекули (1):

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

де N_x – число молекул з молекулярною масою M_x .

Для визначення середньочислових молекулярних мас застосовують ті методи, що ґрунтуються на визначенні числа молекул у розбавлених розчинах полімерів, а саме: кріоскопія, ебуліоскопія, визначення кінцевих груп у полімерах, осмометрія.

Середньомасова молекулярна маса \bar{M}_w – добуток маси всіх фракцій полімеру на молекулярну масу фракції (2):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_x M_x}{\sum W_x} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (2)$$

де W_x – маса фракції з молекулярною масою M_x (тобто $W_x = N_x M_x$);

N_x – число молекул з молекулярною масою M_x .

Для визначення середньомасових молекулярних мас застосовують методи, що ґрунтуються на використанні властивостей розчинів, які залежать від маси окремих полімерів (наприклад, дифузії, седиментації, світлорозсіювання).

Середньов'язкісну молекулярну масу визначають за допомогою віскозиметрів при вимірюванні часу витікання дуже розведеного розчину полімеру через капіляр.

Характеристична в'язкість залежить лише від природи полімеру й не залежить від його концентрації. Її залежність від природи полімеру описується узагальненим рівнянням Штаудингера (або рівняння Марка-Куна-Хувінка) (3):

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (3)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість;

M – молекулярна маса полімеру;

K – константа, що залежить від природи розчинника й полімеру та характеризує полімергомологічний ряд;

α – константа, що характеризує форму полімеру в розчині й пов'язана із гнучкістю їх ланцюгів та може змінюватися від 0 (полімерна молекула має форму глобули) до 2 (для абсолютно жорсткого полімеру).

Величини K та α для полімерів у різних розчинниках визначають попередньо та наводять у довідникових таблицях.

Питання для актуалізації знань

1. Проаналізуйте історію розвитку хімії високомолекулярних сполук (ВМС).
2. Перерахуйте основні поняття хімії ВМС. Дайте їх визначення.
3. Розкрийте особливості будови мономерів і полімерів.
4. Надайте класифікацію полімерів. Наведіть приклади.
5. Наведіть номенклатуру полімерів. Відповідь підкріпіть прикладами.
6. Розкрийте сутність конфігурації та конформації макромолекули. Наведіть приклади.
7. Що таке молекулярна маса полімерів? Назвіть її види та наведіть основні формули. Охарактеризуйте способи визначення молекулярної маси.
8. Охарактеризуйте способи добування полімерів, як-от: полімеризація, поліконденсація, хімічні реакції полімерів (визначення понять процесів). Наведіть приклади полімерів, які отримують завдяки цим способам.
9. Розкрийте значення полімерів. Наведіть приклади.

Хід виконання лабораторної роботи

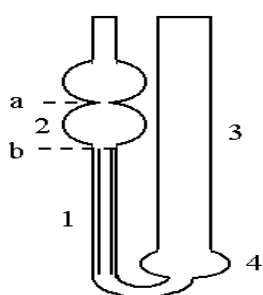
Практичне значення лабораторної роботи: набуття навичок визначення молекулярної маси полімеру шляхом застосування віскозиметричного методу; визначення кислотного й амінного чисел для розрахунку середньої молекулярної маси поліаміду.

Дослід 1. Визначення молекулярної маси полімерів віскозиметричним методом.

Реактиви та обладнання: 2-3 г полівінілового спирту, дистильована вода, розчинники (бензол, толуол, ацетон, метиловий спирт, хлороформ, циклогексан, диметилформамід 200 см³); віскозиметр Оствальда, секундомір, піпетки градуйовані об'ємом 5 і 10 см³, скляні фільтри №1 і №2, фільтр паперовий; колба мірна, лійки скляні; склянки; груша гумова.

Методика виконання досліду

Віскозиметр Оствальда (рис. 1) використовується для визначення в'язкості при одній концентрації полімеру. При його використанні необхідно заливати у віскозиметр однакові кількості розчинника й розчинів, так щоб рівень їх у кульці був завжди однаковий.



- 1 – капіляр;
- 2 – резервуар для вимірювання кількості рідини, що проходить крізь капіляр;
- 3 – допоміжний резервуар;
- 4 – резервуар для збору рідини;
- a, b – позначки, відносно яких проводять вимірювання

Рисунок 1 – Віскозиметр Оствальда

Перед вимірюванням віскозиметр необхідно ретельно вимити та просушити.

Для визначення молекулярної маси полімеру за допомогою віскозиметра Оствальда необхідно приготувати розчин з концентрацією 1 г /100 см³ розчинника.

Розведенням вихідного розчину готують 4 розчини по 15 см³ у концентраціях: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 г/100 см³ розчинника.

Для визначення часу витікання розчинника (t_0) через широку трубку віскозиметра потрібно залити 10 см³ розчинника. За допомогою гумової груші зтягнути розчинник по капіляру вище верхньої позначки, ввімкнути секундомір, відмітити час, за який рідина дійде до нижньої відмітки. Час витікання визначити не менше 3-х разів і розрахувати середнє значення. Аналогічно виміряти час витікання розчину полімеру, починаючи з найменшої концентрації. Отримані результати t_1, t_2, t_3, t_4 вписати в таблицю 1.

Відносну, питому й наведену величини в'язкості обчислити за формулами (4-6):

$$\eta_{відн} = \frac{t_i}{t_0} \quad (4)$$

$$\eta_{нум} = \eta_{відн} - 1 \quad (5)$$

$$\eta_{\text{наведена}} = \frac{\eta_{\text{вим}}}{c} \quad (6)$$

де t_i – час витікання i -го розчину полімеру;
 c – концентрація розчину (г/100 мл розчинника)

Таблиця 1 – Результати вимірювань і розрахунків в'язкості

Показник	t_0, c	t_1, c	t_2, c	t_3, c	t_4, c
1	2	3	4	5	6
1 проба					
2 проба					
3 проба					
Середнє значення					
$\eta_{\text{відн}}$					
$\eta_{\text{пит}}$					
$\eta_{\text{наведена}}$					

Потім побудувати графік залежності наведеної в'язкості від концентрації розчину й екстраполяцією залежності, що одержана, до нульової концентрації знайти величину характеристичної в'язкості $[\eta]$ як відрізок, що відтинається прямою на осі ординат (рис. 2).

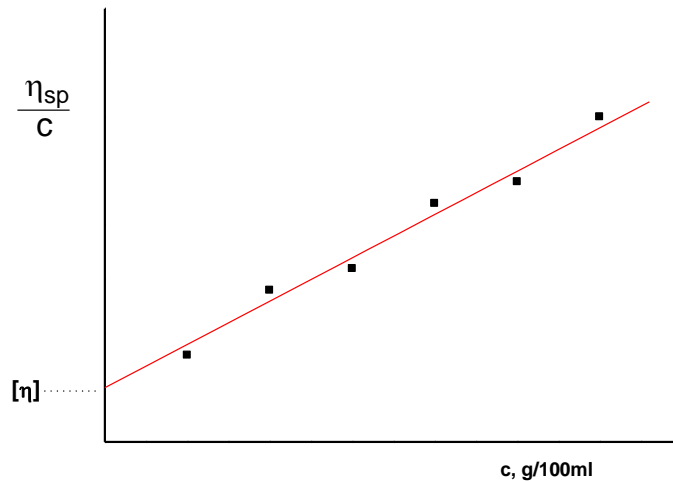


Рисунок 2 – Залежність питомої в'язкості від концентрації

Точніше $[\eta]$ розраховується за допомогою методу найменших квадратів як вільний член рівняння (7):

$$\frac{[\eta]_{\text{вим}}}{c} = [\eta] + a \cdot c \quad (7)$$

де a – числовий коефіцієнт (тангенс кута нахилу прямої).

Використовуючи величину $[\eta]$ і дані K та α , обчислити молекулярну масу полімеру за рівнянням Марка-Куна-Хувінка (8):

$$M = \exp\{(\ln[\eta] - \ln K)/\alpha\} \quad (8)$$

де M – молекулярна маса.

Після проведення вимірювання необхідно декілька разів промити віскозиметр чистим розчинником, який використовувався для приготування розчину полімеру, що досліджували; обов'язково прополоскати капіляр і вимірювальну кульку.

Дослід 2. Визначення кислотного й амінного чисел для розрахунку середньої молекулярної маси поліаміду.

Реактиви та обладнання: наважки поліаміду по 0,5 та 0,1 г, 0,1 н розчин гідрогенхлоридної кислоти, 0,1 н розчин калій гідроксиду (КОН), метилоранж, фенолфталеїн; конічні колби об'ємом 100 та 250 см³, бюретки для титрування.

Методика виконання дослідів

Визначення амінного числа (АЧ).

Взяти дві наважки 0,5 г поліаміду, внести в конічні колби з притертими корками й залити 25 см³ 0,1 н спиртового розчину гідрогенхлоридної кислоти. Через 3 год провести зворотне титрування 0,1 н спиртовим розчином КОН у присутності метилоранжу та визначити надлишок кислоти.

АЧ, виражене в мг НСІ на 1 г речовини, розрахувати за формулою (9):

$$АЧ = \frac{aT - bT \cdot 1000}{g} \quad (9)$$

де a – кількість 0,1 н розчину гідрогенхлоридної кислоти, см³;

b – кількість 0,1 н розчину КОН, витраченого на зворотне титрування, см³;

T – титр розчину гідрогенхлоридної кислоти, г/см³;

T – титр розчину КОН, г/см³;

g – наважка, г.

Визначення кислотного числа (КЧ).

Дві точні наважки по 1 г переосадженого полімеру внести в конічні колби ємністю 250 см³ та додати 25 см³ 0,1 н розчину КОН. Одночасно провести контрольний дослід без наважки. Через 2 год провести титрування 0,1 н розчином гідрогенгалогенідної кислоти до зникнення рожевого забарвлення фенолфталеїну. КЧ розрахувати за формулою (10):

$$КЧ = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 1000}{g} \quad (10)$$

де a – кількість 0,1 н розчину гідрогенгалогенідної кислоти, витраченого на титрування контрольного розчину, см^3 ;

b – кількість 0,1 н розчину гідрогенгалогенідної кислоти, витраченого на титрування розчину з наважкою, см^3 ;

T – титр розчину гідрогалогенідної кислоти за КОН, г/ см^3 ;

g – наважка полімеру, г.

Для зручності розрахунку молекулярної маси за обома кінцевими групами амінне число доцільно виразити в міліграмах КОН на 1 г речовини. Для цього кількість 0,1 н розчину кислоти потрібно помножити на титр 0,1 н розчину кислоти, виражений у грамах КОН.

Молекулярну масу розраховують за такою формулою (11):

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{AЧ + KЧ} \quad (11)$$

За результатами лабораторної роботи зробити загальний висновок.

✍ Завдання для домашнього виконання

1. Заповнити таблицю 2. Указати структури мономерів: етилен, пропілен, ізобутилен, бута-1,3-дієн, ізопрен, акрилонітрил, вінілхлорид, вініліденхлорид, хлоропрен, вініловий спирт, акриламід, вінілацетат, нітроетилен, тетрафторетилен, стирол, акрилова кислота, метакрилова кислота, метилакрилат, метилметакрилат, етилентерефталат, етиленоксид і відповідних їм полімерів з використанням сучасної української номенклатури.

Таблиця 2 – Особливості будови мономерів і відповідних їм полімерів.
Номенклатура полімерів

№ з/п	Формула і назва мономера	Формула й назва полімеру (номенклатура: раціональна, систематична)
1	2	3

2. Заповнити таблицю 3.

Таблиця 3 – Значення та застосування полімерів у різних галузях

№ з/п	Назва полімеру	Застосування полімеру в побуті	Хімічна формула полімеру
1	2	3	4

3. Описати методики визначення молекулярних мас полімерів (кріоскопія, ебуліоскопія, осмометрія, метод кінцевих груп, ультрацентрифугування, метод розсіювання світла).

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 2

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ. СПОСОБИ ЇЇ ПРОВЕДЕННЯ

Мета заняття: усвідомити сутність радикальної полімеризації; засвоїти способи проведення радикальної полімеризації та з'ясувати їх переваги.

Теоретичні відомості

Радикальна полімеризація – полімеризація, що ініціюється вільними радикалами, які знаходяться в реакційному середовищі. В радикальній полімеризації беруть участь сполуки з кратними зв'язками (зазвичай мономері вінілового ряду), які здатні полімеризуватися під дією вільних радикалів.

Радикальна полімеризації складається з 3-х основних етапів: ініціювання, ріст та обрив ланцюга. На реакційну здатність мономера впливає природа замісника й радикала, який утворився.

Способи проведення радикальної полімеризації:

1) полімеризація в газовій фазі: мономер перебуває в газоподібному стані з низькою критичною температурою випаровування (етилен, тетрафторетилен); застосовують високий тиск (близько 108 Па);

2) полімеризація в рідкій фазі:

а) у мономері (в масі, у блоці): відбувається в середовищі мономера, в якому розчиняють ініціатор при повній відсутності розчинника. Використовують спеціальні форми (блоки), куди завантажують мономер, ініціатори, регулятори молекулярної маси або стабілізатори; полімер, що утворюється, набуває відповідної форми.

Основною перевагою полімеризації в мономері є відсутність домішок при одержанні прозорих матеріалів. Основні труднощі під час проведення блочної полімеризації полягають у регулюванні температури в масі полімеру внаслідок високої екзотермічності. Цей спосіб використовують для одержання поліметилметакрилатів;

б) у розчиннику (в розчині): відбувається в середовищі органічного розчинника, в який вводять мономер. Виокремлюють два способи полімеризації в розчині. **Гомогенна або «лакова» полімеризація:** в розчиннику розчиняється і мономер, і полімер, що утворився. Розчин полімеру (лак) можна використовувати для формування виробу (волокон, плівок, захисного покриття). **Осаджувальна полімеризація:** в розчиннику розчиняється лише мономер, а полімер у процесі зростання молекулярної маси, випадає в осад. При полімеризації в розчині знижується небезпека перегріву та полідисперсність полімеру за молекулярною масою. Недоліки: зменшення молекулярної маси полімеру, забруднення залишками розчинника;

в) у дисперсії: Виокремлюють два способи полімеризації в дисперсії. **Суспензійна (гранульна) полімеризація:** мономер диспергують у водному розчині органічних колоїдів або у водній суспензії неорганічних солей у вигляді маленьких краплин і застосовують розчинні в мономері ініціатори. Реакційну масу нагрівають при температурі 65-90 °С залежно від природи

мономера. Стійкість дисперсії досягається механічним перемішуванням і введенням у реакційну систему стабілізаторів. Полімеризація відбувається в краплях диспергуючого мономера, і при цьому їх в'язкість зростає. При 20-30% конверсії мономера утворені з крапель гранули мають схильність до склеювання. При досягненні 70% конверсії гранули стають твердими, після закінчення реакції їх можна легко відділити осаджуванням. Недолік: низький вихід і можливість забруднення полімеру залишками стабілізатора.

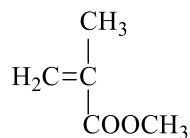
Емульсійна (латексна) полімеризація: проводиться у водній емульсії мономера із використанням емульгаторів і водорозчинних ініціаторів або в окисно-відновних системах. Оскільки ініціатор полімеризації в мономері не розчиняється, процес може бути ініційований лише в системі спільної фази. Це виникає при переході крапель мономера й молекул ініціатора до міцел емульгатора, де утворюється полімер. Переваги емульсійної полімеризації: висока швидкість полімеризації з одночасним досягненням великих молекулярних мас. Недоліки: необхідність видалення залишків емульгатора, кількість стічних вод;

3) полімеризація у твердій фазі: використовується при полімеризації мономерів, які перебувають у склоподібному або кристалічному стані. При цьому молекули мономера жорстко фіксовані в просторі, рухливість їх дуже обмежена, що визначає особливості кінетики процесу та структуру полімеру. Для ініціювання використовують рентгенівське або γ -опромінення, прискорені електрони та інші частинки з високою енергією. Залежно від вимог до полімеру, умов подальшої переробки й використання в промисловості застосовують полімеризацію в рідкій фазі.

Поліметилметакрилат (або органічне скло) – акрилова смола, синтетичний вініловий полімер метилметакрилату, термопластичний прозорий пластик, який відомий під назвою «акрилове скло».

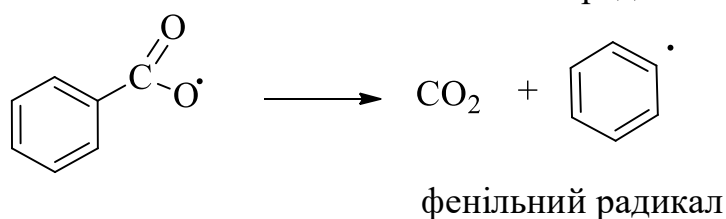
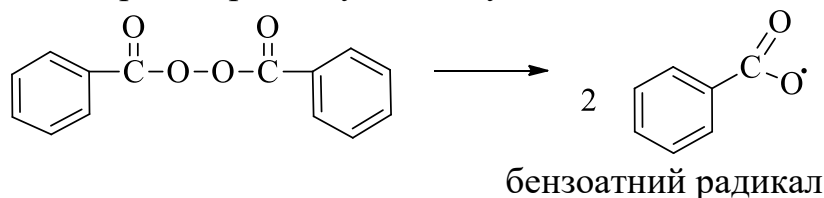
Механізм радикальної полімеризації метилметакрилату (ММА):

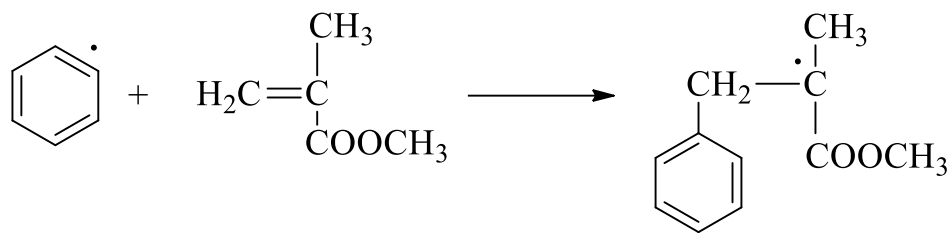
Мономер – ММА:



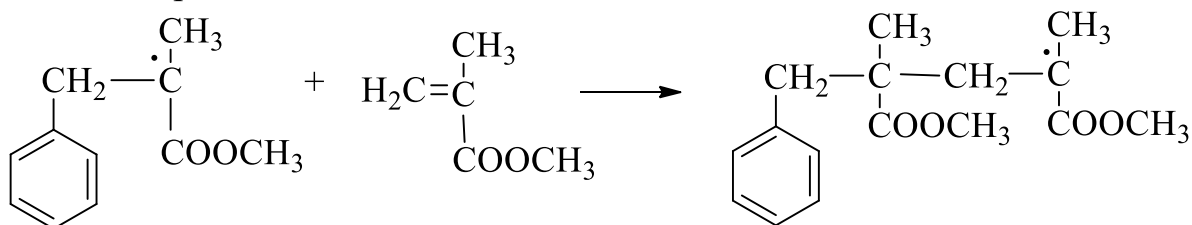
I стадія – ініціація

Розклад ініціатора – пероксиду бензоїлу:



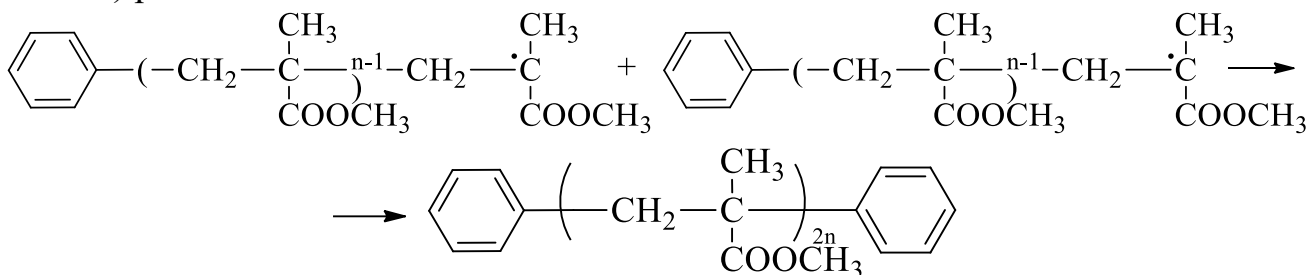


II стадія – ріст ланцюга

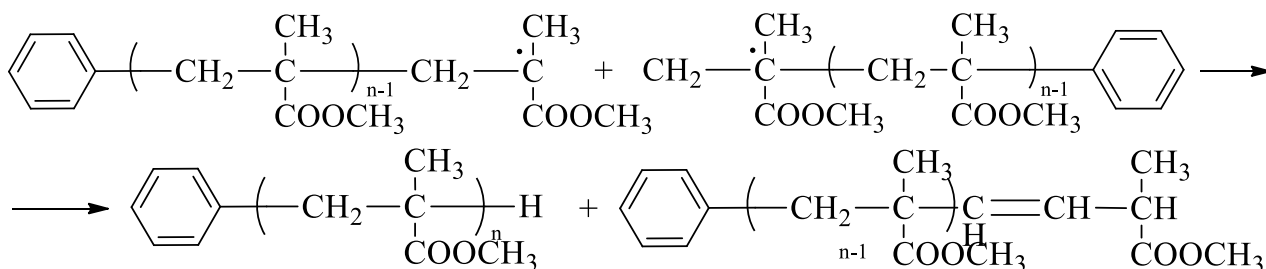


III стадія – обрив ланцюга

а) рекомбінація:



б) диспропорціонування:



Питання для актуалізації знань

1. Розкрийте сутність радикальної полімеризації. Вкажіть її переваги. Наведіть загальні формули мономерів.

2. Охарактеризуйте стадії радикальної полімеризації (в загальній формі): ініціація та види ініціювання; реакції розкладу ініціаторів; ріст ланцюга; обрив ланцюга; передача ланцюга на мономер, ініціатор, розчинник, полімер.

3. Опишіть кінетику радикальної полімеризації та поясніть вплив різних чинників на швидкість радикальної полімеризації та молекулярну масу полімеру.

4. Назвіть та охарактеризуйте способи проведення полімеризації.

Хід виконання роботи

Практичне значення лабораторної роботи: набути навичок проведення вільнорадикальної полімеризації метилметакрилату в рідкій фазі, в мономері, в розчиннику.

Дослід 1. Вільнорадикальна полімеризація метилметакрилату в рідкій фазі, в мономері.

Реактиви та обладнання: 22 г метилметакрилату, 0,07 г пероксид бензоїлу, толуол 6 см³, петролейний ефір або гексан (гептан), інертний газ; пробірки із пришліфованими пробками об'ємом 10 см³, термостати на 70, 75 і 80 °С, склянки, піпетки, воронка Бюхнера, вакуум-сушильна шафа.

Методика виконання дослідів

Для приготування 0,3%-го розчину ініціатора в мономері в склянку помістити 22 г метилметакрилату і 0,07 г пероксиду бензоїлу. Приготовлений розчин по 3 см³ розлити в шість пробірок з пришліфованими пробками, у кожен з яких додати по 1 см³ толуолу. Вміст пробірок продути інертним газом протягом 1 хв. У три термостати з температурою 70, 75 і 80 °С помістити по дві пробірки з реакційною сумішшю. Контроль за ходом процесу провести візуально за зміною в'язкості реакційної суміші. Після досягнення стану сиропу (10-15% конверсії) пробірки вийняти з термостата, зареєструвати час закінчення полімеризації та охолодити проточною водою до кімнатної температури. Вміст кожної пробірки вилити у склянку з осаджувачем при інтенсивному перемішуванні.

Полімер кількісно перенести на зважене годинникове скло, висушити у вакуум-сушильній шафі до постійної маси. Отримані результати вписати в таблицю 4:

Таблиця 4 – Контроль проведення вільнорадикальної полімеризації метилметакрилату в рідкій фазі, в мономері

Завантаження мономера, г	Температура полімеризації, °С	Час полімеризації, хв	Вихід полімеру, X	
			г	%

На основі отриманих даних розрахувати швидкість полімеризації, (моль/(л · с)) при різних температурах за значеннями виходу полімеру (12):

$$V = \frac{X \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot \tau \cdot 60 \cdot 100} \quad (12)$$

де X – вихід полімеру за τ , %;

ρ – щільність мономера, г/см³;

M – молекулярна маса мономера, г/моль;

τ – час полімеризації, хв.

Дослід 2. Вільнорадикальна полімеризація метилметакрилату в розчиннику.

Реактиви та обладнання: 30 г метилметакрилату, 0,4 г пероксид бензоїлу, діоксан, 60 г ацетону, 60 г хлороформу, 60 г бензолу, петролейний ефір; колби круглодонні, холодильники кулькові, склянки об'ємом 100 см³, порцелянові чашки, віскозиметр, секундомір, термостат.

Методика виконання досліду

У склянці об'ємом 100 см³ розчинити 0,4 г пероксиду бензоїлу та 30 г метилметакрилату. У три круглодонні колби внести по 10 г мономера з ініціатором і по 20 г розчинника (ацетон, хлороформ, бензол). Колби з'єднати із зворотними холодильниками і помістити в термостат при температурі 75 °С. Реакцію проводити протягом 2 год. Після закінчення реакції колби охолодити й додати осаджувач – петролейний ефір (при осадженні з бензолу та хлороформу) або воду (при осадженні з ацетону). Отримані полімери випадуть в осад. Маточний розчин злити, полімери кількісно перенести в порцелянові чашки та висушити до постійної маси. Віскозиметричні вимірювання провести в розчині хлороформу. Значення молекулярної маси полімеру визначити за формулою (3).

При віскозиметричних вимірюваннях у хлороформі $K = 0,63 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$ (у толуолі $K = 0,71 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,73$).

Результати вимірювань та розрахунків вписати в таблицю 5.

Таблиця 5 – Контроль проведення вільнорадикальної полімеризації метилметакрилату в розчиннику

Розчинник	$[\eta]$	M	Час полімеризації, хв	Вихід полімеру, %
1	2	3	4	5

За результатами лабораторної роботи зробити загальний висновок.

✍ Завдання для домашнього виконання

1. Розкрити сутність термічного, фото- і радіаційного ініціювання. Поясніть особливості цього процесу.

2. Написати реакції розкладу ініціаторів, які використовуються в радикальній полімеризації: пероксиду бензоїлу, трет-бутилпероксиду, трет-бутилпербензоату, гідропероксиду ізопропілбензолу (кумолу), калій персульфату, динітрилу азоізомаєляної кислоти, діазоамінобензолу, реактиву Фентона.

3. Написати механізм радикальної полімеризації на прикладі мономера складу $\text{CH}_2=\text{CHX}$.

4. Пояснити вплив температури, концентрації ініціатора, концентрації мономера, тиску на швидкість радикальної полімеризації та молекулярну масу полімеру. Розкрийте залежність швидкості полімеризації від часу.

5. Які інгібітори використовують при радикальній полімеризації?

6. Заповніть таблицю 6:

Таблиця 6 – Способи проведення полімеризації

№ з/п	Назва полімеризації *	Особливості проведення полімеризації	Переваги	Недоліки	Приклади полімерів
1	2	3	4	5	6
1.	Полімеризація в масі (у блоці)				
2.	Полімеризація в розчині				
3.	Суспензійна полімеризація				
4.	Емульсійна полімеризація				
5.	Твердофазна полімеризація				
6.	Газофазна полімеризація				

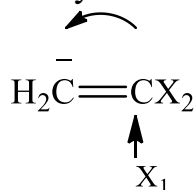
ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 3

ІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ. КАТІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

Мета заняття: усвідомити сутність катіонної полімеризації та ознайомитися з механізмом її перебігу.

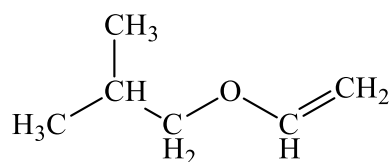
Теоретичні відомості

Катіонна полімеризація – полімеризація, ініціаторами процесу якої є катіони; вступають мономери з кратним зв'язком C=C, що мають надлишкову електронну густину на подвійному зв'язку.

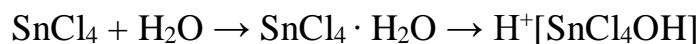


де X_1 – -OR (R – алкіл або арил); X_1, X_2 – R (алкіл).

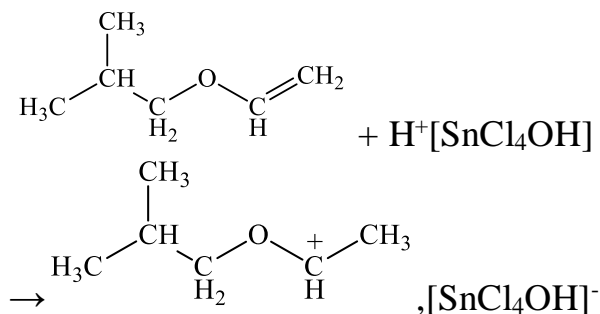
Механізм катіонної полімеризації ізобутилвінілового етеру:



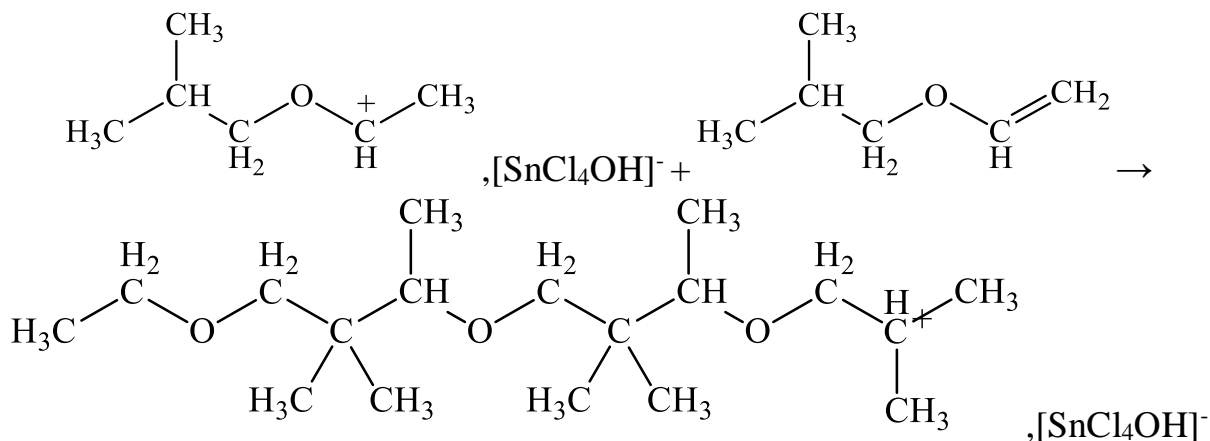
Ініціатор SnCl_4 (SnCl_2) (кислота Льюїса), співкаталізатор H_2O :



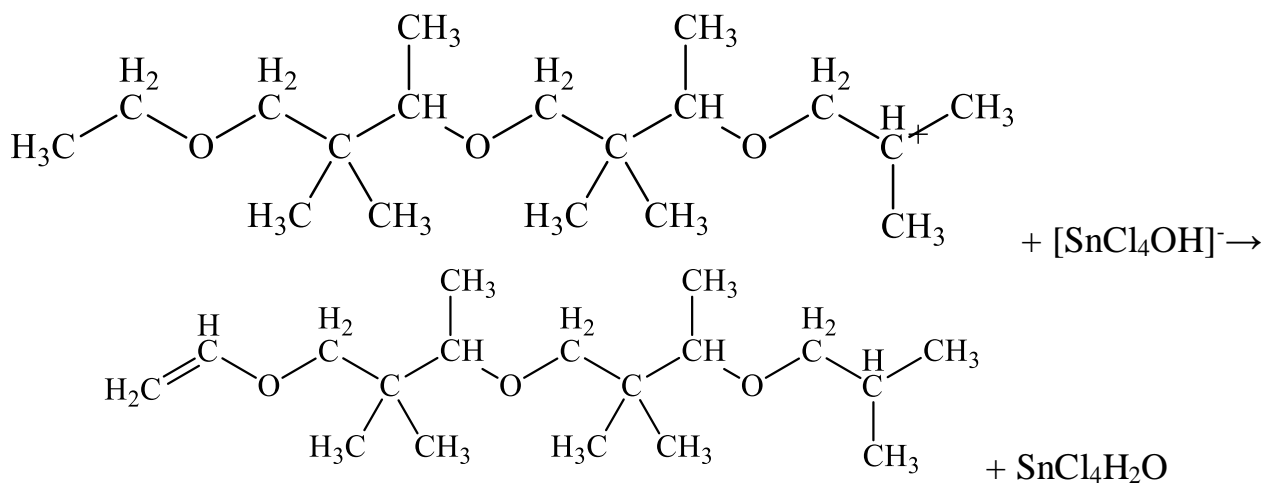
I стадія – ініціація



II стадія – ріст ланцюга



III стадія – обрив ланцюга

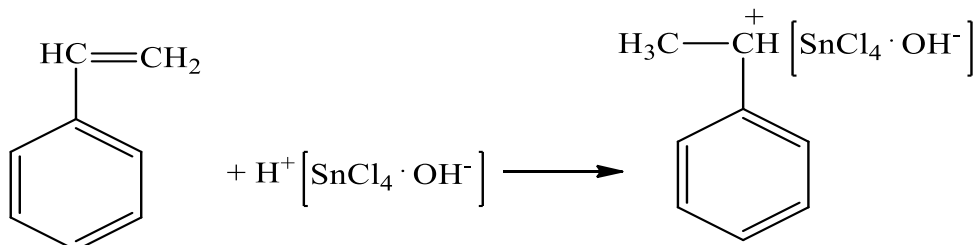
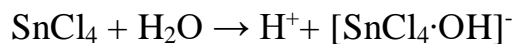


Низка реакцій зумовлює виділення вихідного каталізатора (кислоти Льюїса). За наявності в системі співкаталізатора каталітичний комплекс відновлюється і процес катіонної полімеризації продовжується.

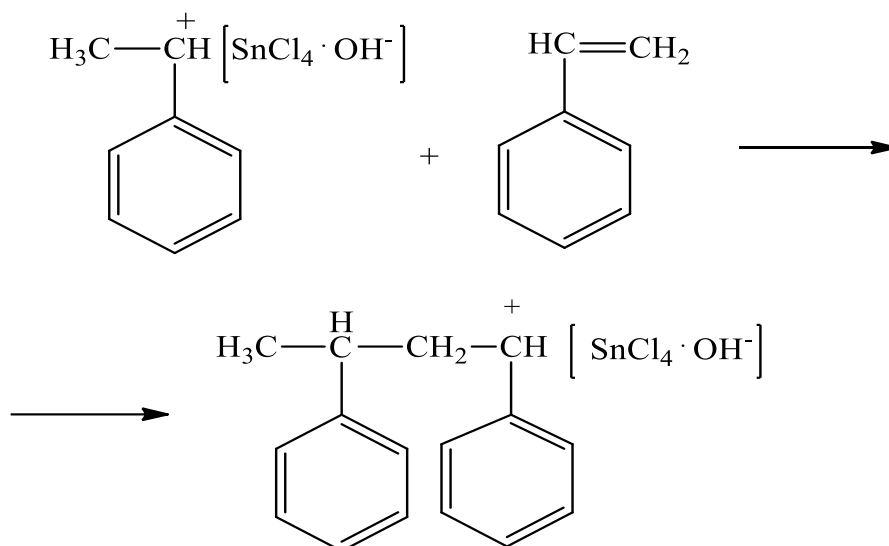
Співкаталізаторами можуть бути кінцеві групи полімеру, в цьому випадку ріст того ж ланцюга відновлюється і реакція проходить за механізмом утворення «живих ланцюгів».

Механізм катіонної полімеризації стиролу:

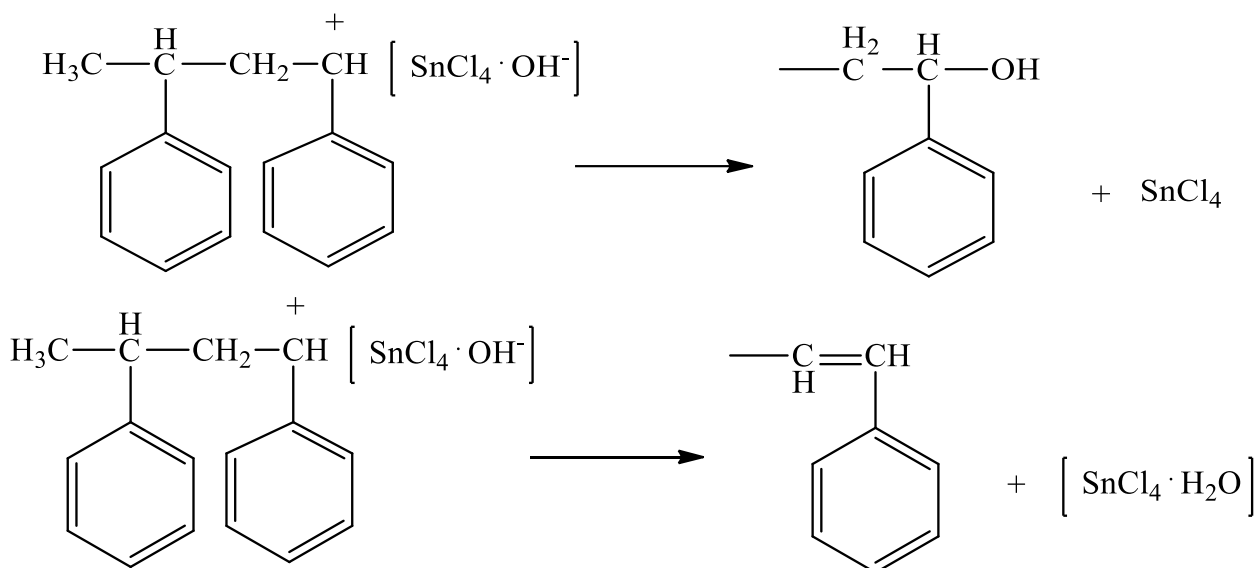
I стадія – ініціація:



II стадія – ріст ланцюга



III стадія – обрив ланцюга



Припинення росту ланцюга полягає у приєднанні до карбонієвого макроіона негативного іона каталізатора, але частіше пов'язано з відривом негативного іона каталізатора водню від полімерного ланцюга.

Питання для актуалізації знань

1. Розкрийте сутність катіонної полімеризації.
2. Наведіть загальні формули та вкажіть назви мономерів, які вступають у реакцію катіонної полімеризації.
3. Укажіть ініціатори (каталізатори), співкаталізатори катіонної полімеризації.
4. Охарактеризуйте стадії катіонної полімеризації: ініціація; ріст ланцюга; обрив ланцюга; передача ланцюга.
5. Опишіть кінетику катіонної полімеризації.
6. Поясніть вплив розчинника й температури на процес катіонної полімеризації.

Хід виконання роботи

Практичне значення лабораторної роботи: набути навичок проведення катіонної полімеризації ізобутилвінілового етеру та одержання полістиролу блочною полімеризацією стиролу під дією каталізатора катіонного типу.

Дослід 1. Катіонна полімеризація ізобутилвінілового етеру.

Реактиви та обладнання: 10,0 г ізобутилвінілового етеру, 0,05 г хлористого або хлорного стануму (SnCl_2 або SnCl_4), діетиловий етер, 25 см³ етилового спирту; колби з притертими пробками, порцелянові чашки, ділильні лійки.

Методика виконання дослідів

У шість колб помістити по 10,0 г ізобутилвінілового етеру, охолодити до 12 °С, додати в кожну по 0,05 г SnCl_2 або SnCl_4 . Колби закрити пробками й залишити: першу колбу – на 1 год; другу колбу – на 2 год; третю колбу – на 3 год; четверту колбу – на 4 год; п'яту колбу – на 5 год; шосту колбу – на 6 год.

Кожну пробу з утвореним полімером розчинити в 25 см³ діетилового етеру, перенести в ділильну лійку та промити водою до негативної реакції на іон хлору. Промитий етерний розчин перенести в порцелянову чашку й розбавити спиртом до повного осадження полімеру. Суміш етеру зі спиртом відокремити декантацією. Полімер висушити до постійної маси у вакуум-ексикаторі над сульфатною кислотою.

Обчислення ступеня перетворення проводять за формулою (13):

$$A = \frac{m(\text{полістиролу})}{m(\text{стиролу})} \cdot 100 = \frac{m(\text{полістиролу})}{V(\text{стиролу}) \cdot \rho(\text{стиролу})} \cdot 100 \quad (13)$$

Обчислення виходу реакції проводять за формулою (14):

$$\eta = \frac{m(\text{практ})}{m(\text{теор})} \cdot 100\% \quad (14)$$

Отримані результати вписати в таблицю 7 та порівняти вихід полімеру.

Таблиця 7 – Контроль проведення катіонної полімеризації ізобутилвінілового етеру

Номер пробірки	Ступінь перетворення полімеру, г	Вихід полімеру, X		Зовнішній вигляд полімеру
		г	%	
1	2	3	4	5

Дослід 2. Одержання полістиролу блочною полімеризацією стиролу під дією каталізатора катіонного типу.

Реактиви та обладнання: 4 см³ стиролу, натрію гідроксид, тетрахлорид стануму (1 см³ SnCl₄ у 30 см³ дихлороетану), 30 см³ дихлоретану, ізопропанол, охолоджувальна суміш (лід з кухонною сіллю); конічні колби з притертою пробкою на 50 см³, ділильна лійка, скляні ампули, порцелянова чашка, посудина Дьюара, скляна паличка.

Методика виконання дослідів

Змішати у скляній ампулі 4 см³ стиролу та 2 см³ каталізатора (1 см³ SnCl₄ у 30 см³ дихлоретану). Помістити ампулу в посудину Дьюара (в охолоджувальну суміш при температурі -20 °С). Проводити полімеризацію протягом 15 хв. Коли суміш загусне, перемістити її у порцелянову чашечку з ізопропанолом, де відбудеться осадження полімеру. Злити першу порцію осаджувача й додати невелику кількість ізопропанолу, щоб промити речовину. Злити весь ізопропанол і розкласти полімер тонким шаром на дні чашки. Висушити його на повітрі під витяжною шафою. Обчислити ступінь перетворення та вихід полімеру за формулами (13) і (14).

Отримані результати вписати в таблицю 8.

Таблиця 8 – Контроль проведення катіонної полімеризації стиролу

Номер пробірки	Ступінь перетворення полімеру, г	Вихід полімеру, X		Зовнішній вигляд полімеру
		г	%	
1	2	3	4	5

За результатами лабораторної роботи зробити загальний висновок.

☞ Завдання для домашнього виконання

1. Описати реакції ініціювання катіонної полімеризації протонними кислотами, кислотами Льюїса, іонізуючим опроміненням, фотоініціюванням.
2. Накреслити в лабораторному зошиті таблицю 9.

Таблиця 9 – Основні групи ініціаторів для катіонної полімеризації

Ініціатор 1	Приклади 2	Катіонний центр 3	Протиіони 4
Протонні кислоти	H ₂ SO ₄ HOCl H ₃ PO ₄ CF ₃ COOH	H ⁺	HSO ₄ ⁻ ClO ⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ CF ₃ COO ⁻
Апротонні кислоти (кислоти Льюїса)	BF ₃ AlCl ₃ FeCl ₃ SnCl ₄ TiCl ₄	H ⁺	[BF ₃ OH] ⁻ [AlCl ₃ OH] ⁻ [FeCl ₃ OH] ⁻ [SnCl ₄ OH] ⁻ [TiCl ₄ OH] ⁻
Солі карбенію	Ph ₃ C-Cl Ph ₃ C-SbCl ₆ Ph ₃ C-SbF ₆ Ph ₃ C-BF ₄	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{Ph}-\text{C}^+ \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	Cl ⁻ SbCl ₆ ⁻ SbF ₆ ⁻ BF ₄ ⁻
Солі оксонію	R ₃ O-BF ₃ OH R ₃ O-AlCl ₄ R ₃ O-SnCl ₅ R ₃ O-SbCl ₆	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{C}^+ \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	BF ₃ OH ⁻ AlCl ₄ ⁻ SnCl ₅ ⁻ SbCl ₆ ⁻
Галогени	Y ₂ YCl YBr	HY ₂ ⁺	Y ₃ ⁻

3. Подати схематично механізм катіонної полімеризації отримання поліізобутилену на прикладі ізобутилену в присутності сульфатної кислоти.
4. Пояснити вплив розчинника і температури на процес катіонної полімеризації.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 4

ІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ. АНІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

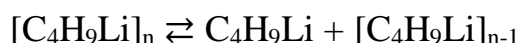
Мета заняття: засвоїти сутність та особливості аніонної полімеризації, розглянути чинники, які впливають на швидкість її перебігу.

☞ Теоретичні відомості

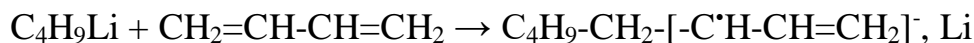
Аніонна полімеризація – процес утворення макромолекул за участю негативно зарядженого кінцевого атома ланцюга, що росте.

Каталізаторами аніонної полімеризації дієнових мономерів є лужні метали (Li, Na, K) та їх алкіли (бутиллітій).

Активною є неасоційована форма ініціатора, концентрація якої визначається рівновагою:

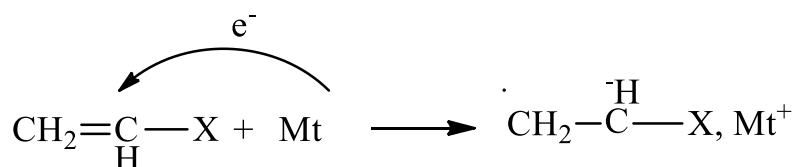


З молекулою мономера взаємодіє неасоційована форма ініціатора:

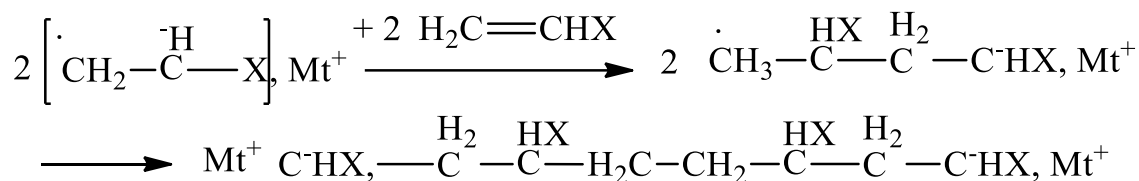


При взаємодії лужних металів і ненасичених мономерів отримують біфункціональні ініціатори аніонної полімеризації.

Унаслідок передачі електрона від металу до мономера (окисно-відновна реакція) спочатку утворюються аніон-радикали:



Після приєднання наступної молекули мономера активні центри різної природи локалізуються і в результаті реакції рекомбінації в системі залишаються тільки аніонні активні центри:



Швидкість аніонної полімеризації залежить від концентрації ініціатора й мономера, від природи розчинника і зростає зі збільшенням його полярності.

При аніонній полімеризації бутадієну та ізопрену у вуглеводневих розчинниках сумарний процес включає тільки стадії ініціювання та росту ланцюга.

Реакції обриву й передачі ланцюга відсутні або протікають з дуже низькими швидкостями. При цьому утворюються «живі полімери», кінцеві групи яких зберігають здатність до приєднання мономера й після завершення полімеризації.

Питання для актуалізації знань

1. Розкрийте особливості аніонної полімеризації. Назвіть види полімеризації.
2. Наведіть назви та загальні формули мономерів, які вступають у реакцію аніонної полімеризації.
3. Укажіть ініціаторів (каталізаторів) аніонної полімеризації.
4. Охарактеризуйте стадії аніонної полімеризації: ініціація, ріст ланцюга, обрив ланцюга, передача ланцюга.
5. Розкрийте кінетику аніонної полімеризації.
6. Поясніть вплив різних чинників на швидкість аніонної полімеризації.

Хід виконання роботи

Практичне значення лабораторної роботи: набути навичок проведення аніонної полімеризації октаметилциклотетрасилоксану та дослідити вплив природи й концентрації каталізатора на молекулярну масу силоксанових каучуків.

Дослід 1. Аніонна полімеризація октаметилциклотетрасилоксану.

Реактиви та обладнання: октаметилциклотетрасилоксан, дистильована вода, 50%-й водний розчин КОН, концентрована сульфатна кислота, діоксин кремнію (аеросил), ортофосфорна кислота, толуол; тришийкова колба об'ємом 50 мл, скляний змішувач, термометр до 250 °С, електрична плитка, зворотний холодильник.

Методика виконання досліду

У три сухі тришийкові колби, забезпечені зворотним холодильником і скляною мішалкою, внести по 25 мл октаметилциклотетрасилоксану, продути висушеним азотом і нагріти при перемішуванні до 140 °С. Потім при працюючій мішалці в одну з колб додати 0,01% (мас.) 50%-го водного розчину КОН, в іншу – 0,02% (мас.) 50%-го водного розчину КОН, а в третю ввести 0,03% (мас.) 50%-го водного розчину КОН.

Реакція вважається закінченою після припинення наростання в'язкості полімеру, що визначається візуально. Кінцеві активні центри полімеризації дезактивують шляхом додавання в реакційну систему 0,5% (мас.) аеросилу при температурі 140 °С. Потім реакційну масу перемішують. Після цього беруть з кожної колби наважку зразка, розчиняють в розчиннику й визначають середньов'язкісну молекулярну масу полімеру.

За результатами лабораторної роботи зробіть загальний висновок.

✍ Завдання для домашнього виконання

1. Указати основних представників і навести формули ініціаторів аніонної полімеризації.

2. Визначити особливості реакцій ініціювання аніонної полімеризації. Написати реакції ініціювання: 1,3-бутадієн з натрієм; стирол у присутності системи: натрій + нафталін; *n*-бутиллітій і стирол; калій амід і стирол; ненасичений мономер у присутності аміну.

3. Описати вплив температури, розчинника та протиіона на швидкість аніонної полімеризації.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 5

ІОННО-КООРДИНАЦІЙНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

Мета: засвоїти сутність і особливості іонно-координаційної полімеризації.

Теоретичні відомості

Іонно-координаційна полімеризація – каталітичний процес утворення полімеру, в якому стадії розриву зв'язку в мономері передують виникнення координаційного комплексу між ним та активним центром. Характер і структура комплексу залежать від типу каталізатора й будови мономера.

Стереоспецифічні каталізатори – каталізатори, які викликають стереорегулювання в процесі приєднання мономерів.

Промислове застосування має комплекс, який утворюється при взаємодії титану тетрахлориду з триетилалюмінієм (рис. 3):

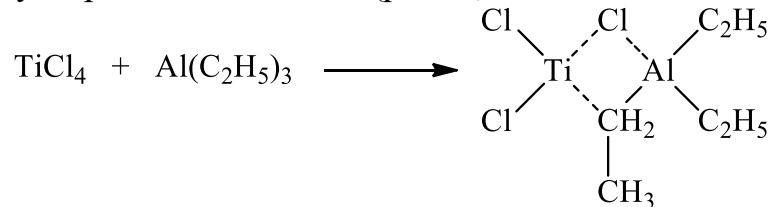


Рисунок 3 – Схема утворення комплексу $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Утворюється чотиричленний комплекс (див. рис. 3).

TiCl_3 залежно від технології його одержання може мати декілька кристалічних модифікацій (α , β , γ , δ), з яких найбільшою стереоспецифічністю характеризується α - TiCl_3 . Модифікація α - TiCl_3 складається з тришарових кристалічних пластин. Ріст полімерів відбувається на бічних гранях кристалів. Шарову структуру мають γ і δ - TiCl_3 .

Наприклад, при полімеризації дієнів із застосуванням α -, γ - і δ - TiCl_3 утворюються переважно транс-1,4-полімери; β - TiCl_3 має волокнисту структуру, при полімеризації на ньому утворюються в основному цис-1,4-полімери.

Процесу полімеризації передують координація молекул мономера (етилену або його похідного) у атомі Ti та включення мономера до складу комплексу за рахунок розриву зв'язку Ti–Cl.

При цьому мономер виконує роль донора π -електронів, а перехідний метал каталізатора завдяки наявності вакантних d-орбіталей є акцептором.

За рахунок координації з донором утворюється π -комплекс, виникнення якого призводить до послаблення зв'язку Ti–Cl у каталізаторі; полегшується включення мономера за цим зв'язком з утворенням нового шестичленного комплексу з наступною перебудовою в чотиричленний (рис. 4).

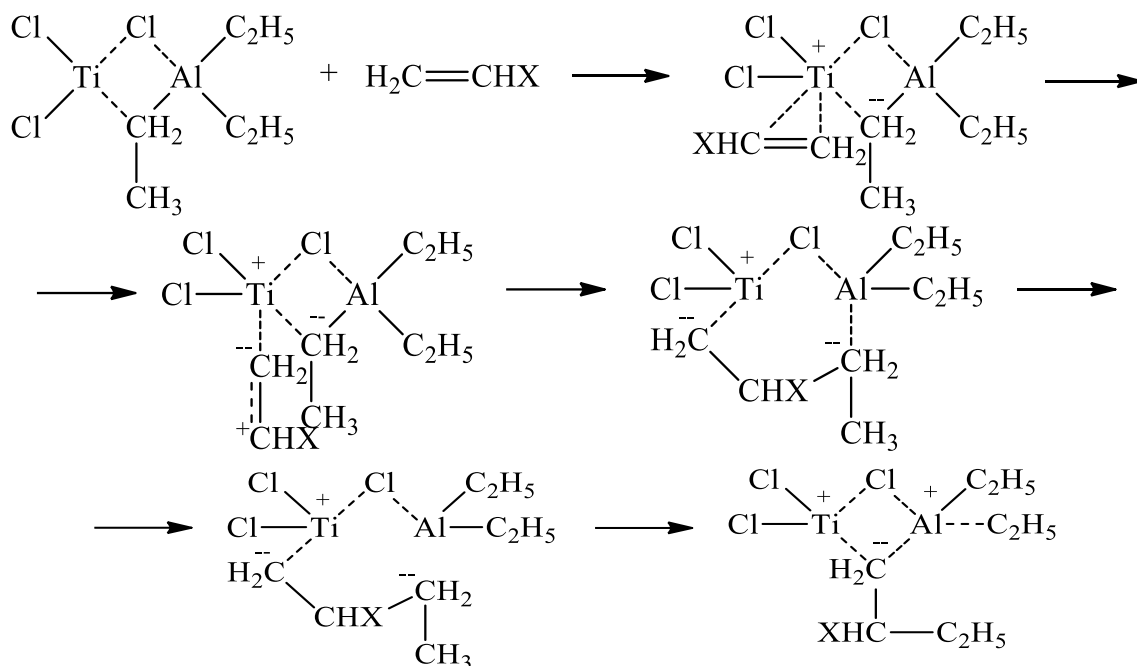


Рисунок 4 – Схема реакції ініціації ланцюга за допомогою іонно-координаційної полімеризації в присутності похідних етилену

У відновленому чотиричленному циклі міститься один з атомів Карбону молекули мономера, який сполучається з атомами Титану й Алюмінію, а вихідна етильна група видаляється з циклу разом з іншими атомами Карбону вінілового мономера.

Подальше приєднання молекул мономера відбувається за рахунок поступового витіснення полімерної молекули зі структури комплексного каталізатора (рис. 5).

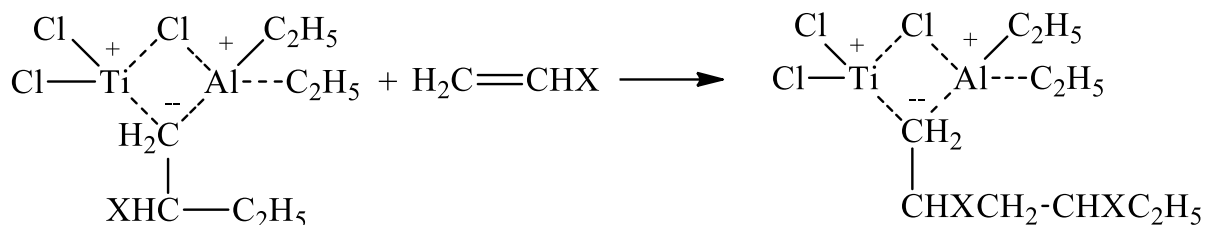


Рисунок 5 – Схема реакції росту ланцюга за допомогою іонно-координаційної полімеризації в присутності похідних етилену

При цьому замісник Х біля атома Карбону в молекулі мономера зберігає певне просторове положення відносно площини основного ланцюга. Механізм полімеризації припускає просторове розташування замісників при атомі Карбону відносно площини основного молекулярного ланцюга полімеру (стереорегулярність).

Обрив ланцюга під час іонно-координаційної полімеризації відбувається за схемами, поданими на рис. 6 а, б.

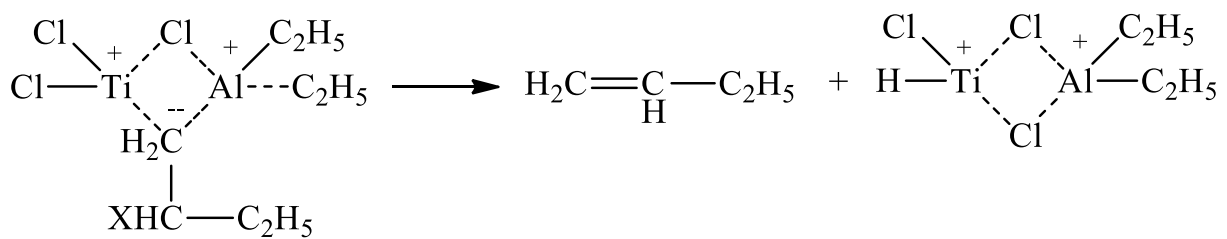


Рисунок 6а – Обрив ланцюга під час іонно-координаційної полімеризації, що відбувається за рахунок перенесення гідрид-іона з кінця ланцюга, який росте, на протийон

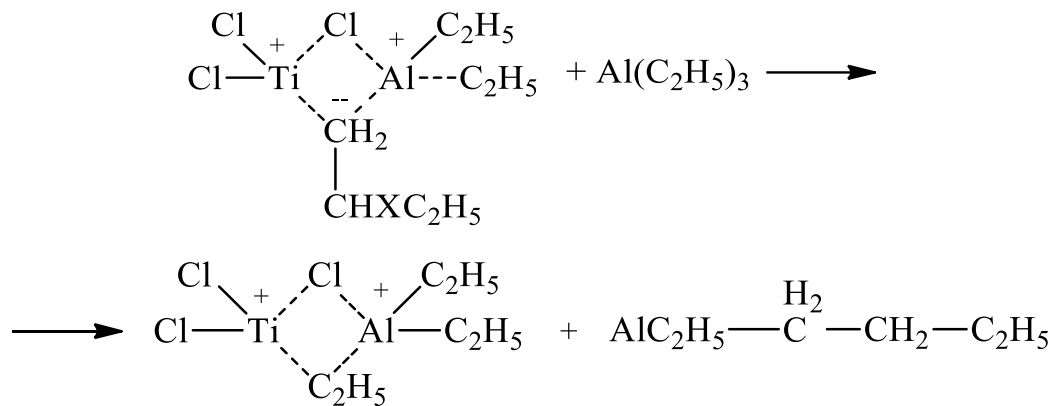


Рисунок 6б – Обрив ланцюга під час іонно-координаційної полімеризації, що відбувається за рахунок передачі ланцюга на метал-алкіл

Взаємодія з домішками найчастіше призводить до загибелі активного центру.

Питання для актуалізації знань

1. Розкрийте особливості іонно-координаційної полімеризації при використанні каталізаторів Циглера-Натта.
2. Розкрийте особливості іонно-координаційної полімеризації при використанні π -алільних комплексів перехідних металів.
3. Розкрийте особливості іонно-координаційної полімеризації при використанні оксидно-металічних каталізаторів.
4. Укажіть сфери застосування каталізаторів Циглера-Натта.

Завдання для домашнього виконання

1. Охарактеризувати каталізатори Циглера-Натта в історичному аспекті.
2. Представити механізм полімеризації на гетерогенних каталізаторах Циглера-Натта.
3. Представити механізм аніонно-координаційної полімеризації дієнів.

ЛАБОРАТОРНІ ЗАНЯТТЯ № 6-7

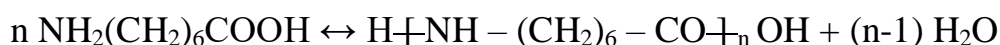
ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ ТА ЇЇ ВИДИ

Мета занять: засвоїти сутність та особливості процесу поліконденсації; ознайомитися з видами поліконденсації та способами її проведення.

Теоретичні відомості

Поліконденсація – синтез високомолекулярних сполук з мономерів, що супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин. Обов'язковою умовою отримання ВМС методом поліконденсації є біфункціональність (або поліфункціональність) мономерів.

Гомополіконденсація – процес поліконденсації, в якому беруть участь молекули мономера однакової хімічної будови, що містять різні функціональні групи.



Гетерополіконденсація – процес поліконденсації, в якому беруть участь молекули мономера різної хімічної будови.



Ріст ланцюга при поліконденсації протікає за ступінчастим механізмом і відбувається за рахунок взаємодії функціональних груп у молекулах мономерів.

Поліконденсація буває **рівноважною** (одержання поліамідів, поліефірів тощо) – велике значення має своєчасне відведення із зони реакції низькомолекулярного побічного продукту, який виділяється; **нерівноважною** – низькомолекулярний продукт реакції, що утворюється, не може викликати зворотної реакції (при синтезі карбамідформальдегідних, фенолформальдегідних смол, при одержанні поліамідів або поліефірів із хлорангідридів дикарбонових кислот і діамінів або діолів відповідно).

Ступінь поліконденсації обчислюють за формулою (15).

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_\alpha}} \quad (15)$$

де K – константа рівноваги реакції;

n_α – молярна частка простої речовини, що виділяється під час реакції поліконденсації.

При поліконденсації біфункціональних мономерів утворюються лінійні макромолекули. Якщо функціональність хоча б одного з вихідних мономерів більше двох, то утворюється полімер розгалуженої або просторової будови.

Особливості процесу поліконденсації одержання фенолформальдегідних смол (феноли й альдегіди) (рис. 7).

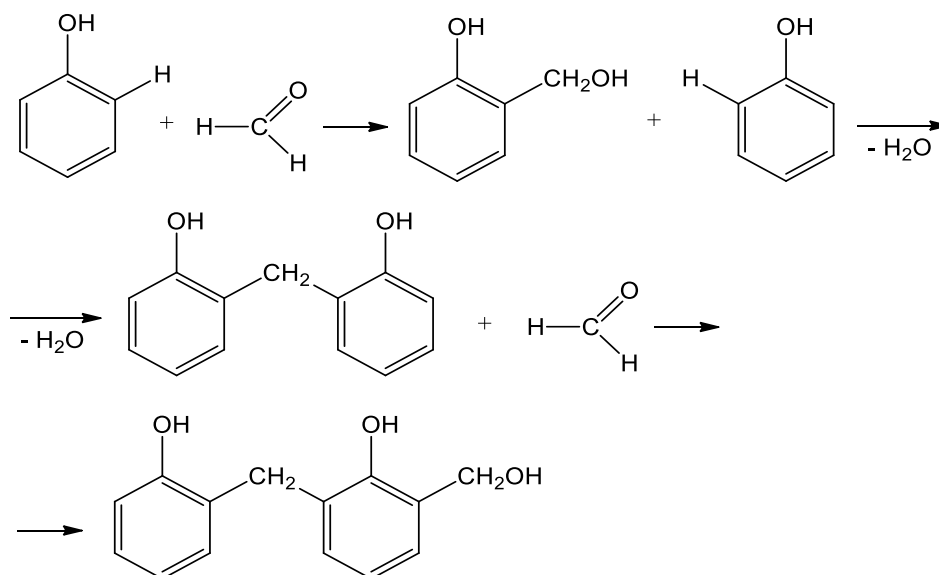


Рисунок 7 – Схема процесу поліконденсації фенолформальдегідних смол

Реакційну здатність мають атоми Гідрогену, що знаходяться в орто- та пара-положеннях до гідроксильної групи.

Якщо кількість формальдегіду не перевищує еквімолярного співвідношення щодо фенолу, утворюються лінійні термопластичні полімери (новолаки).

При надлишку формальдегіду в реакційній суміші утворюються продукти поліконденсації (резолі). Вони під час нагрівання можуть переходити в неплавкий і нерозчинний стан, оскільки утворюється просторова структура за рахунок реакційно-здатних атомів Гідрогену, фенолу в надлишку метиленових груп (резити).

У присутності кислих каталізаторів при нестачі формальдегіду утворюються тільки термопластичні (новолачні) смоли, а в присутності лужних каталізаторів – термореактивні (резольні) смоли. Новолачна смола при взаємодії з формальдегідом переходить у неплавкий і нерозчинний стан, оскільки в ній ще є реакційно-здатні атоми Гідрогену.

Виробництво конденсаційних виробів складається з двох основних операцій:

- 1) отримання смоли;
- 2) затвердіння смоли.

Затвердіння смоли настає при подальшому нагріванні або дії відповідного каталізатора. На виробництві затвердіння проводять після надання смолі форми відповідного виробу.

Питання для актуалізації знань

1. Укажіть основні особливості полімеризації та поліконденсації.
2. Розкрийте сутність поліконденсації. Які мономерні використовуються для поліконденсації.
3. Наведіть класифікацію видів поліконденсації.
4. Охарактеризуйте гомо-, гетеро- і співполіконденсацію.

5. Розкрийте сутність та особливості рівноважної та нерівноважної поліконденсації. Укажіть їх основні відмінності.
6. Які реакції ускладнюють поліконденсацію?
7. Опишіть кінетику поліконденсації.
8. Перерахуйте чинники поліконденсації, які впливають на молекулярну масу продуктів.
9. Наведіть основні реакції утворення полімерів, одержаних у результаті реакції поліконденсації.
10. Охарактеризуйте способи проведення поліконденсації: поліконденсація в розплаві (блоці), поліконденсація в розчині, поліконденсація в емульсії, міжфазова поліконденсація.
11. Розкрийте сутність та особливості поліприєднання. Поясніть, чим полі приєднання відрізняється від поліконденсації.

Хід виконання роботи

Практичне значення лабораторної роботи: набути навичок одержання фенолформальдегідних олігомерів новолачного типу поліконденсацією в кислому середовищі.

Дослід 1. Одержання фенолформальдегідних олігомерів новолачного типу поліконденсацією в кислому середовищі.

Реактиви та обладнання: 9,4 г (0,5 моль) фенолу, 8,5 см³ (0,085 моль) формаліну (37%-й розчин формальдегіду у воді), уротропін (гексаметилентетраамін), 5 см³ (0,0005 моль) гідрогалогенідної кислоти, диметилкетон, етанол, бутанол, натрію гідроксид, індикатор метилоранж; тришийкова колба об'ємом 500 см³, зворотний холодильник, термометр до 150 °С, мірний циліндр об'ємом 10 см³, склянка об'ємом 25 см³, мішалка, водяна баня, піщана баня, порцелянова чашка, шпатель, секундомір, лист жерсті розміром 100×100 мм.

Методика виконання дослідів

У тришийкову колбу, обладнану зворотним холодильником, термометром і мішалкою, завантажити 9,4 г (0,5 моль) фенолу, нагріти колбу до 40-50 °С, додати 8,5 см³ (0,085 моль) формаліну.

Після перемішування реакційної суміші додати в колбу 5 см³ (0,0005 моль) розчину гідрогалогенідної кислоти. Суміш нагріти протягом 10-15 хв до 80 °С. Через 10-20 хв після початку кипіння реакційна суміш починає мутніти й розшаровуватися. З моменту помутніння реакційну суміш додатково нагріти при повільному кипінні ще протягом 30 хв. Після цього суміш залишити на 30 хв, після чого злити верхній шар води. Рідку смолу, що лишилась у чашці, промити теплою водою до нейтральної реакції (індикатор метилоранж). При цьому температура не повинна знижуватися нижче 50 °С.

Гарячий олігомер вилити в порцелянову чашку та визначити його розчинність у воді, спиртах, диметилкетоні та лугах.

Продукт конденсації (рис. 8), який є сумішшю розчинних і плавких поліметиленоксифеніленів лінійної будови, перетворюється у просторовий полімер при введенні спеціальних агентів, які зшивають лінійні макромолекули.

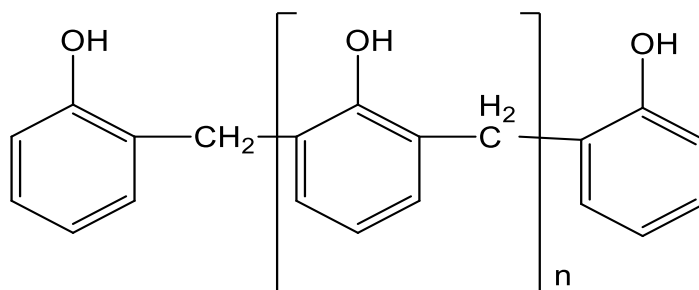


Рисунок 8 – Фенолформальдегідний олігомер новолачного типу

Для визначення часу затвердіння олігомери: наважку 2,0 г олігомеру змішати в ступці з 0,2 г уротропіну. На металічну пластинку, нагріту до 150 °С нанести 1,0 г цієї суміші і за допомогою шпателя розподілити її рівномірно на площі 45×45 мм. Часом затвердіння олігомеру вважати час від моменту розміщення олігомеру на пластинку до моменту, коли він перестане тягнутися у вигляді ниток і приклеюватися до шпателя. Перевірити розчинність олігомеру, що затвердів, у спиртах, диметилкетоні, лугах.

Отримані результати роботи й розрахунків вписати в таблицю 10.

Таблиця 10 – Контроль проведення поліконденсації фенолу та формальдегіду в кислому середовищі

Маса реагентів	Маса смоли, г	Вихід полімеру, %		Швидкість затвердіння	Зовнішній вигляд полімеру	Розчинність у спиртах, диметилкетоні, лугах
		на фенол	на формальдегід			
1	2	3	4	5	6	7

Дослід 2. Одержання фенолформальдегідних олігомерів резольного типу поліконденсацією в лужному середовищі.

Реактиви та обладнання: 10 г фенолу кристалічного; 10 г 36%-го формаліну; 0,8 г (5% мас. від маси фенолу) 30 %-го водного розчину амоніаку, 10-15 см³ спирту етилового або ізопропілового; тришийкова колба об'ємом 250 см³; холодильник зворотний, механічна мішалка, термометри з діапазоном вимірювання до 100 °С та 200 °С; порцелянова чашка, шпатель, ваги лабораторні з дискретністю 0,05 г, різноваги; електрична плитка; водяна баня.

Методика виконання досліду

У тришийкову колбу, обладнану зворотним холодильником, мішалкою та термометром, завантажити фенол, водний розчин формальдегіду (формалін) перемішати, додати водний розчин амоніаку. Реакційну суміш нагріти на водяній бані до температури початку кипіння (85-90 °С). З початком екзотермічної реакції суміш нагрівати ще протягом 1-1,5 год при періодичному перемішуванні вмісту колби. Суміш починає мутніти й розділяється на два шари: верхній – водний, нижній – смолоподібний продукт поліконденсації.

Як тільки чітко буде видно розділення суміші на два шари, нагрівання закінчити, колбу зняти, вміст вилити в заздалегідь зважену на лабораторних вагах чашку, охолодити, після чого відділити надсмольну воду.

Лінійний поліметиленоксифенілен двічі промити 30-50 см³ водопровідною та дистильованою водою (рис. 9). Залишки вологи в продукті упарювати на водяній бані при 50-60 °С. У процесі зневоднення полімер стає прозорим. Визначити вихід продукту за збільшенням маси чашки.

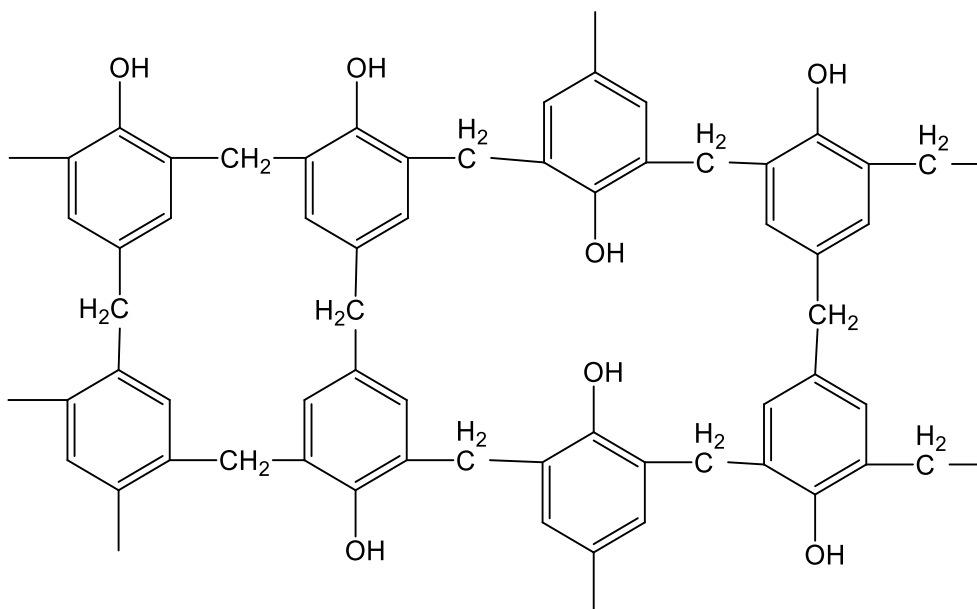


Рисунок 9 – Фенолформальдегідний олігомер резольного типу

Для встановлення лінійної будови полімеру визначити його розчинність в етанолі, диметилкетоні, етанол-бензеновій суміші. Висушений полімер (резол) у вигляді клейкого сиропу вилити у пробірку й нагріти в термостаті при поступовому підвищенні температури від 60 до 120 °С до повного затвердіння, тобто до перетворення в резит.

Перевірити розчинність резиту в спиртах, диметилкетоні, лугах.

Отримані результати роботи й розрахунків вписати в таблицю 11.

Таблиця 11 – Контроль проведення поліконденсації фенолу та формальдегіду в лужному середовищі

Маса реагентів	Маса смоли, г	Вихід полімеру, %		Швидкість затвердіння	Зовнішній вигляд полімеру	Розчинність у спиртах, диметилкетоні, лугах
		на фенол	на формальдегід			
1	2	3	4	5	6	7

За результатами лабораторної роботи зробити загальний висновок.

✍ Завдання для домашнього виконання

1. Заповнити таблицю 12.

Таблиця 12 – Функціональні групи мономерів для поліконденсації та типи утворених полімерів

Функціональні групи	Низькомолекулярний продукт реакції	Утворений зв'язок	Утворений тип полімеру
1	2	3	4
			Поліетер
			Поліестер
			Поліестер
			Поліестер
			Поліамід
			Поліамід
			Поліамін
			Полісечовина
			Поліуретан
			Поліамід
			Полісульфід
			Полісульфід
			Полісилоксан

2. Подати схематично механізм поліконденсації: гліцерину та фталевої кислоти; фенолів з альдегідами (резолі, резитоли, резити); силандіолів; етиленгліколю і адипінової кислоти; етиленгліколю і терефталевої кислоти; п-фенілендіаміну та терефталілхлориду в середовищі диметилацетаміду; гексаметилендіаміну й адипінової кислоти.

3. Пояснити вплив температури, каталізаторів, домішок монофункціональних сполук (стабілізаторів) на швидкість поліконденсації та молекулярну масу полімеру.

4. Заповнити таблицю 13.

Таблиця 13 – Особливості проведення поліконденсації

№ з/п	Назва	Особливості проведення поліконденсації	Переваги	Недоліки	Приклади полімерів
1	2	3	4	5	6
1.	Поліконденсація в розплаві (блоці)				
2.	Поліконденсація в розчині				
3.	Міжфазова поліконденсація				
4.	Поліконденсація у твердій фазі				

ЛАБОРАТОРНІ ЗАНЯТТЯ № 8-9

ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРІВ. ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Мета: ознайомитись із різновидами хімічних перетворень полімерів; засвоїти сутність і види деструкції полімерів, з'ясувати значення деструкції.

Теоретичні відомості

Хімічні реакції полімерів використовуються для отримання нових полімерів і модифікації властивостей уже одержаних полімерів. Такі реакції можуть відбуватися як направлено, так і мимовільно в процесі синтезу, переробки й експлуатації полімерів під впливом таких чинників, як світло, кисень повітря, тепло та механічні дії.

Основні різновиди хімічних перетворень полімерів:

- 1) реакції, які протікають без зміни ступеня полімеризації (внутрішньомолекулярні та полімераналогічні перетворення полімерів);
- 2) реакції, що зумовлюють збільшення ступеня полімеризації (зшивання та затвердіння полімерів, отримання блок- і прищеплених співполімерів);
- 3) реакції, що зумовлюють зменшення ступеня полімеризації (деструкція полімерів).

Деструкція полімерів – загальна назва реакцій, які відбуваються з розривом хімічних зв'язків головного ланцюга полімеру.

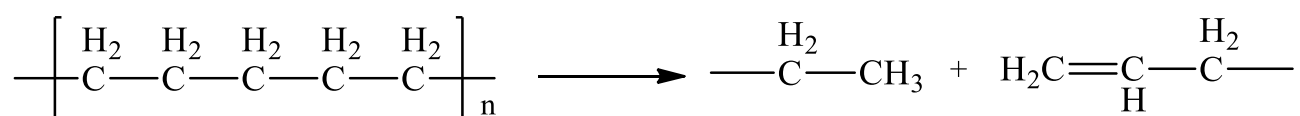
Залежно від природи зовнішнього чинника розрізняють фізичну, хімічну й біологічну деструкцію.

Фізична деструкція своєю чергою поділяється на термічну, механічну та

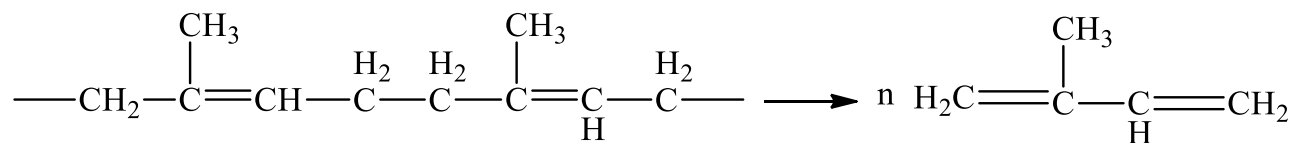
радіаційну (фото-, рентген- і плазма-опромінення).

Термічна деструкція відбувається при нагріванні полімерів без дії інших зовнішніх чинників до температури, вищої за критичну, коли внаслідок інтенсивного теплового руху ланок макромолекули відбувається розрив ланцюга. Показник температури є ознакою термостійкості (термостабільності) полімеру. На термічну стабільність насичених полімерів впливають кількість і природа замісників, ступінь розгалуженості полімеру, оскільки енергія зв'язку з третинним атомом Карбону менша, ніж між С–С-зв'язками в головному ланцюзі. Розрив хімічних зв'язків між атомами Карбону може відбуватися за двома механізмами:

1) внутрішньомолекулярна міграція атомів водню з утворенням 2-х ланцюгів із насиченою та ненасиченою кінцевою ланками, що характерно для поліетилену:



2) розрив на кінцях макромолекули з утворенням мономера або продуктів, близьких за молекулярною масою до мономера (олігомера), що властиво для полієнів, полістирену, поліметилметакрилату, поліізопрену:



Процес відщеплення бічних груп відбувається за радикальним механізмом. Нітрильні групи при підвищених температурах реагують міжмолекулярно з утворенням просторових структур або із внутрішньомолекулярним утворенням циклів без зміни розчинності полімеру, що важливо для одержання ПАН-волокна та тканини з високими показниками міцності й вогневитривалості.

Механічна деструкція (механокрекінг) – реакція розриву ланцюга під впливом механічної дії на полімер, а саме: подрібнення, вальцювання, екструзії, змішування, ультразвукових коливань високої частоти. Процес зумовлений локалізацією механічної енергії на окремих ділянках ланцюга й виникненням внутрішніх напружень, співмірних з енергією хімічного зв'язку. В результаті ланцюг розривається з утворенням активних вільних макрорадикалів, здатних до різноманітних реакцій, у тому числі й до ініціювання полімеризації мономерів. Значення механо-хімічних перетворень зростає при переробці та модифікуванні полімерів у процесі їх експлуатації.

Ступінь **фотохімічної деструкції** залежить від довжини хвилі (енергії квантів), інтенсивності опромінення, умов досліду й будови досліджуваного полімеру. При радіаційному опроміненні утворюються як вільні радикали, так і іони (іон-радикали). Тривалість існування іонів дуже мала, через це в різноманітні реакції вступають вільні радикали.

Залежно від умов опромінення та будови полімеру продуктами радіаційної деструкції можуть бути полімери лінійної, розгалуженої або просторової будови. Радіаційно-хімічні перетворення використовують з метою одержання прищеплених і блок-співполімерів, зшивання поліетилену й інших полімерів для підвищення термостійкості.

Хімічна деструкція відбувається під дією різних хімічних чинників та їх поєднання, як-от: окисна й термоокисна деструкція, гідроліз, алкоголіз, ацидоліз, аміноліз тощо.

Залежно від типу хімічного зв'язку в ланцюзі можливі три механізми деструкції полімеру – радикальний, іонний та іонно-радикальний.

При наявності ковалентних зв'язків між атомами головного ланцюга деструкція макромолекули відбувається за радикальним механізмом з утворенням вільних макрорадикалів, які можуть вступати в реакції як між собою, так і з низькомолекулярними речовинами з утворенням кінцевих продуктів лінійної, розгалуженої або просторової будови. Якщо наявні інші компоненти в системі, хімічний склад продуктів реакції деструкції може суттєво відрізнятись від початкового. Тривалість та інтенсивність дії зовнішнього агента визначає ступінь деструкції полімеру. В деяких випадках деструкція полімеру супроводжується відщепленням молекул мономера (процес **деполімеризації**).

Біологічна деструкція полімерів відбувається під дією ферментних систем, мікроорганізмів і продуктів їх метаболізму. Полімери, насамперед природного походження, є субстратом для життєдіяльності мікроорганізмів. Найбільш схильні до біодеструкції гідрофільні полімери.

Залежно від механізму розрізняють деструкцію за законом випадку та ланцюгову деструкцію.

Деструкція за законом випадку протікає шляхом незалежних розривів основного ланцюга полімеру під дією хімічних реагентів (кислот, лугів) з утворенням макромолекул меншої довжини. Цей вид деструкції характерний для поліконденсаційних полімерів – поліамідів, полісахаридів.

Ланцюгова деструкція здійснюється під дією активних центрів радикального типу, тепла, світла, радіації. Деструкція може протікати глибоко, аж до утворення мономерів.

Деструкція використовується для:

- отримання цінних низькомолекулярних речовин (амінокислот з білків, глюкози із крохмалю);
- для часткового зниження молекулярної маси полімерів з метою полегшення їх переробки та застосування (зниження в'язкості при переході від високомолекулярних до низькомолекулярних сполук);
- для визначення будови полімерів за продуктами їх деструкції; для отримання блок- і прищеплених співполімерів.

Питання для актуалізації знань

1. Розкрийте особливості реакції полімерів: конфігураційний ефект, конформаційний ефект, концентраційний ефект, надмолекулярний ефект, електростатичний ефект, «ефект» сусіда.
2. Охарактеризуйте реакції, що протікають без зміни ступеня полімеризації (внутрішньомолекулярні та полімераналогічні перетворення).
3. Охарактеризуйте реакції, що зумовлюють збільшення ступеня полімеризації (зшивання та затвердіння полімерів, отримання блок- і прищеплених співполімерів).
4. Охарактеризуйте реакції, що зумовлюють зменшення ступеня полімеризації (деструкція полімерів).
5. З якою метою використовується деструкція?

Хід виконання роботи

Практичне значення лабораторної роботи: набути навичок одержання полівінілового спирту лужним гідролізом полівінілацетату, а також проведення термічної деполімеризації поліметилметакрилату.

Дослід 1. Одержання полівінілового спирту лужним гідролізом полівінілацетату.

Реактиви та обладнання: 30%-й розчин полівінілацетату в 30-50 г етилового спирту, 100 см³ розчину лугу в етиловому спирті (11,25 г КОН або 9 г NaOH у 100 см³ спирту), 100 см³ 0,5 н розчину натрій гідроксиду, фенолфталеїн, диметилкетон, карбон тетрахлорид; тришийкова колба об'ємом 500 см³, холодильник зворотний, крапельна лійка об'ємом 150-200 см³, термометр, лійка Бюхнера, колба Бунзена, водяна баня, електрична плитка.

Методика виконання дослідів

У тришийкову колбу зі зворотним холодильником, мішалкою з герметичним затвором та крапельною лійкою налити 100 см³ спиртового розчину лугу. У крапельну лійку внести 50 г спиртового розчину (30 %-го) полівінілацетату. Ввімкнути мішалку та при енергійному перемішуванні при кімнатній температурі додати по краплинах розчин полівінілацетату до розчину лугу (~ 4-5 краплин за 1 хв). У результаті омилення полівінілацетату з безбарвного розчину осаджується полівініловий спирт.

Тривалість реакції має становити 2-3 год. Осад полівінілового спирту відфільтрувати на лійці Бюхнера, декілька разів промити диметилкетон до нейтральної реакції та висушити в сушильній шафі при температурі 50-60 °С до постійної маси, після чого визначити вихід продукту. Написати схему реакції одержання полівінілового спирту. Визначити розчинність вихідного полівінілацетату й одержаного полівінілового спирту в диметилкетоні, дистильованій воді та карбон тетрахлориді.

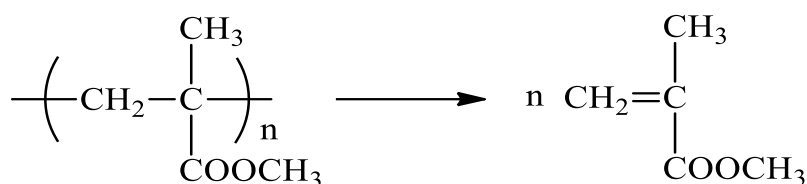
Отримані результати роботи й розрахунків вписати в таблицю 14.

Таблиця 14 – Контроль проведення синтезу полівінілового спирту гідролізом полівінілацетату в лужному середовищі

Вихід полімеру, %	Зовнішній вигляд полімеру	Розчинність у диметилкетоні, воді та карбон тетрахлориді	
		ПВА	ПВС
1	2	3	4

Проаналізувати отримані результати, порівняти розчинність полівінілацетату та полівінілового спирту в різних розчинниках.

Дослід 2. Термічна деполімеризація поліметилметакрилату.



Реактиви та обладнання: фенол, 20-25 г відходів поліметилметакрилату, 3 г кальцій хлориду, 0,2-0,4 г гідрохінону; сталева реторта, холодильник Лібіха, колба Фаворського, термометр з діапазоном вимірювання до 100 °С, колби конічні об'ємом 50-100 см³, електрична плитка, рефрактометр.

Методика виконання дослідів

Наважку полімеру поліметилметакрилату 20-25 г змішати з такою ж кількістю сухого піску та внести в сталеву реторту із вбудованим паровідводом. Приєднати холодильник Лібіха з алонжем. Реторту нагріти. Злити перші 3-5 см³ конденсату. Основну фракцію мономера зібрати в попередньо зважений приймач. Сирий одержаний мономер зважити, визначити його вихід, а потім додати 3 г кальцій хлориду для зневоднення. Через 5-10 хв відфільтрувати та перегнати при атмосферному тиску під контролем температури з колби Фаворського. Для запобігання термополімеризації метилметакрилату в колбу Фаворського внести інгібітор полімеризації гідрохінон у кількості 0,2-0,4 г. Потім у колбу помістити порцелянові мішалки та розпочати перегонку. Основну фракцію зібрати при температурі кипіння мономера, визначити вихід очищеного мономера, встановити його показник заломлення (n_{D20}).

Отримані результати роботи й розрахунків вписати в таблицю 15.

Таблиця 15 – Контроль проведення термічної деполімеризації поліметилметакрилату

Вихід полімеру, %		Зовнішній вигляд полімеру	Розчинність у спиртах, диметилкетоні, лугах	Показник заломлення	
сирого мономера	кінцевого продукту			Одержаний метилметакрилат	Довідкові дані
1	2	3	4	5	6

Одержаний метилметакрилат можна використати для отримання гомо- і співполімерів.

Порівняти отримані результати з довідковими значеннями: температура кипіння 100 °С, $n_{D_{20}}$ 1,4130.

За результатами лабораторної роботи зробити загальний висновок.

✍ Завдання для домашнього виконання

1. Розкрити сутність процесу вулканізації каучуків. Написати відповідні реакції.
2. Розкрити сутність та особливості затвердіння епоксидних смол. Написати відповідні реакції.
3. Написати формули продуктів полімераналогічних реакцій полівінілового спирту (ПВС), целюлози (складні ефіри целюлози, прості ефіри целюлози, гідратована целюлоза). Указати сфери використання цих продуктів.
4. Охарактеризувати процеси горіння та фотоокиснення полімерів.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 10

ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Мета: засвоїти сутність ідентифікації; набути навичок характеризування та ідентифікації полімерів.

☞ Теоретичні відомості

Ідентифікація – це встановлення ідентичності речовини, що досліджується з відомою високомолекулярною сполукою.

Характеристика й ідентифікація високомолекулярних сполук у більшості випадків здійснюється за допомогою хімічних реакцій, які можна розподілити на дві групи.

У першій групі реакцій полімери піддаються руйнуванню і за отриманими продуктами деструкції, які вивчаються, методами, відомими і для низькомолекулярних сполук, роблять висновки про будову молекул.

У другій групі контрольні реакції проводять за умови збереження структури полімеру, при цьому утворюються похідні полімерів, що досліджують, які потім вивчаються за допомогою певних методів.

У якісному аналізі полімерів використовується наявність у них певних атомів або груп атомів, схильних до специфічних реакцій. Визначення властивостей для встановлення природи полімеру проводять у певній послідовності.

Визначають фізичні та фізико-механічні характеристики, що дозволяють встановити будову полімеру, його розчинність у різних розчинниках, аналізують поведінку полімеру в полум'ї, застосовують піроліз, колористичний метод, метод ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурний метод.

Для визначення розчинності 1 г подрібненого полімеру вносять у пробірку з притертим корком, приливають 10 см³ розчинника. Через 2 год відзначають характер розчинності полімеру.

Для дослідження горіння полімеру невеличкий шматочок полімеру закріплюють на платиновому дроті та вносять у полум'я газового пальника на 5-10 хв. Відзначають забарвлення полум'я, ступінь горючості зразка, запах продуктів горіння.

При піролізі в суху пробірку з відвідною трубкою вносять 1-2 г полімеру й нагрівають полум'ям газового пальника. Газоподібні продукти піролізу пропускають у пробірку, що містить 5-10 см³ дистильованої води. Визначають запах, характер забарвлення пари, появу дистилату, реакцію розчину за лакмусом.

Одержаний розчин, що містить продукти піролізу, розділяють на кілька частин: якщо реакція розчину кисла, то до однієї частини розчину додають 1 краплю 5%-го розчину аргентум нітрату. Утворення білого осаду свідчить про присутність Хлору (полівінілхлорид або його співполімери). До іншої частини розчину додають рідину Фелінга. Якщо наявний альдегід, випадає червоний осад Cu_2O (продукти конденсації альдегідів з фенолами, амінами, амідами, продукти поліконденсації альдегідів, полівінілацеталі та ін.). При додаванні 1%-го розчину $FeCl_3$ у присутності фенолу розчин забарвлюється у фіолетовий колір, а при додаванні етилового спирту і 2-3 крапель концентрованої сульфатної кислоти в присутності оцтової кислоти з'являється запах оцтово-етилового ефіру.

Для виявлення ефірів карбонових кислот у пробірку вносять зразок полімеру, додають 1 см³ спиртового розчину $NaOH$, 1 краплю спиртового розчину солянокислого гідроксиламіну, струшують протягом 5 хв, вміст пробірки нагрівають, додають 1 краплю розчину 1%-го $FeCl_3$. Забарвлення може бути дуже інтенсивним, тому для виявлення фіолетового кольору вміст пробірки розводять водою (ідентифікують поліефірні смоли, полівінілацеталі).

Виявлення поліамідів проводять дією на полімер лужного розчину фуксину. Поява червоного забарвлення при нагріванні свідчить про присутність поліаміду.

Для виявлення *ізоціанатної групи* ($-N=C=O$) розчиняють 0,5 г зразка полімеру в 5 см³ оцтової кислоти при кімнатній температурі та додають 0,1 г *n*-диметиламінобензальдегіду. Поява через 20-30 хв жовтого забарвлення вказує на наявність **поліуретанів**.

Виявлення *Нітрогену, Сульфур, галогенів* проводять при взаємодії з металічним Натрієм (або Калієм) при нагріванні до червоного жару зразка полімеру. Гарячу пробірку обережно занурюють у фарфорову чашку з невеликою кількістю води, пробірку розбивають, розчин фільтрують і розділяють на декілька частин для відкриття відповідних елементів.

Для виявлення *Нітрогену* до розчину додають кілька крапель 5%-го FeSO₄ і декілька крапель свіжоприготовленого розчину FeCl₃, підкислюють гідрогенхлоридною кислотою. Утворюється берлінська блакить.

Для виявлення *Сульфур* до розчину додають декілька крапель 1%-го розчину натрій нітропрусиду. Розчин набуває фіолетово-червоного забарвлення.

Для виявлення *галогенів* частину фільтрату підкислюють 10%-ою нітратною кислотою і по краплях додають 5 %-й розчин AgNO₃. Поява білого осаду або помутніння свідчать про присутність Хлору, поява слабо-жовтого кольору – Брому, яскраво-жовтого – про наявність Йоду. Частину фільтрату підкислюють оцтовою кислотою і додають насичений розчин кальцій хлориду. У присутності іонів Фтору з'являються пластівці білого осаду CaF₂.

Питання для актуалізації знань

1. Наведіть та охарактеризуйте загальну схему ідентифікації полімерів.
2. Які висновки дозволяють зробити результати спалювання полімерів?
3. Які якісні реакції використовують при визначенні целюлози та ацетату целюлози? Розкрийте їх сутність.
4. Як проводиться підготовка зразка волокнистого матеріалу до якісного і кількісного аналізу?
5. Які результати дозволяє отримати застосування горіння полімеру, ІЧ-спектроскопії, колористичного методу?
6. Які висновки можна зробити за результатами визначення розчинності полімерів?
7. Які висновки можна зробити за результатами піролізу полімеру?
8. Які висновки можна зробити за результатами присутності ефірів карбонових кислот у структурі полімеру?
9. Які висновки можна зробити за результатами реакції виявлення поліамідів?
10. Які висновки можна зробити за результатами реакцій на присутність Нітрогену, Сульфур, галогенів?

Хід виконання роботи

Практичне значення лабораторної роботи: засвоїти методи дослідження полімерів і систематичний підхід до ідентифікації невідомого полімерного зразка; дослідити основні характеристики полімерів.

Дослід 1. Ідентифікація каучуків за продуктами їх піролізу.

Реактиви та обладнання: зразки натурального бутадієну, зразки бутадієн-стирольного, бутадієн-нітрильного та хлоропренового каучуку, 1,0 г *n*-диметиламінобензальдегіду, 0,01 г гідрохінону, 100 см³ етилового спирту, 100 см³ етиленгліколю, 5 см³ концентрованої гідрогенхлоридної кислоти; пробірки з газовідвідними трубками, пробірки-приймачі, штатив, спиртівка, хімічна склянка.

Методика виконання дослідів

До розчину 1,0 г *n*-диметиламінобензальдегіду внести 0,01 г гідрохінону в 100 см³ етилового спирту, додати 100 см³ етиленгліколю, 5 см³ концентрованої гідрогенхлоридної кислоти і внести 1 см³ суміші у пробірку-приймач. Суху пробірку з 3-5 шматочками каучуку закрити корком і газовідвідною трубкою, кінець якої опустити у пробірку-приймач. Пробірку закріпити у штативі, а приймач занурити в склянку з крижаною водою. Прогріти всю пробірку, а потім поступово посилити нагрівання її нижньої частини.

Утворені при піролізі газоподібні продукти забарвлюють реактив: натуральний каучук – у червоно-фіолетовий колір, бутадієновий і бутадієн-стирольний – у зелений колір, бутадієн-нітрильний – у вишнево-червоний колір, хлоропреновий – у бузковий колір.

Дослід 2. Визначення гідроксильних груп методом ацетилювання.

Реактиви та обладнання: 0,1-0,3 г полімеру, 10 см³ суміші оцтового ангідриду й піридину (змішують 10 ваг. ч. оцтового ангідриду і 90 ваг. ч. піридину), дистильована вода, 0,5 н розчин натрій гідрооксиду, фенолфталеїн; круглодонна колба об'ємом 250 см³, піщана баня, бюретка, зворотний холодильник.

Методика виконання дослідів

В основу методу покладено взаємодію гідроксильних груп полімеру з оцтовим ангідридом у присутності піридину:



При додаванні води сіль піридину з оцтовою кислотою швидко гідролізується з виділенням вільної оцтової кислоти, яку титрують розчином натрій гідрооксиду.

Наважку 0,1-0,3 г тонко подрібненого полімеру внести у круглодонну колбу об'ємом 250 см³ і додати 10 см³ суміші оцтового ангідриду й піридину.

Колбу з'єднати зі зворотним холодильником, нагріти на піщаній бані протягом 2 год. Після охолодження в колбу додати 50 см³ дистильованої води, провести титрування оцтової кислоти 0,5 н розчином натрій гідроксиду в присутності фенолфталеїну. Паралельно провести контрольний дослід.

Вміст гідроксильних груп (x) у % обчислити за формулою (16):

$$X = \frac{0,0085 \cdot (V_1 - V_2)}{m} \cdot 100 = 0,85 \cdot \frac{V_1 - V_2}{m} \quad (16)$$

де V_1 і V_2 – об'єми 0,5 н розчину NaOH, витраченого на титрування контрольного та досліджуваного розчинів, см³;

m – наважка полімеру, г;

0,0085 – кількість OH-груп, відповідна 1 см³ 0,5 н розчину NaOH, г.

Дослід 3. Визначення алкоксильних груп полімерів методом Фібіка.

Реактиви та обладнання: 10%-й розчин калій йодиду, 0,1 н розчин натрій тіосульфату, 10%-й розчин сульфатної кислоти, 15 см³ 10%-го розчину натрій ацетату, 1-1,5 см³ фенолу, 2 г сухого червоного фосфору, 5 см³ йодистоводневої кислоти, мурашина кислота, метиловий червоний, крохмаль; реакційна колба об'ємом 20-25 см³, з'єднана за допомогою шліфа з промивною склянкою, промивна склянка, з'єднана шліфом із поглиначем, піщана баня, конічна колба об'ємом 500 см³ із притертою пробкою.

Методика виконання дослідів

У реакційну колбу помістити наважку 0,0500 г співполімеру, зважену з точністю до 0,0002 г, 1-1,5 см³ розплавленого фенолу та нагріти до розчинення або набрякання полімеру.

В охолоджену колбу внести 0,2 г сухого червоного фосфору, 5 см³ йодистоводневої кислоти. Через реакційну колбу пропустити газ зі швидкістю 1 бульбашка за 1 секунду. Вміст колби нагріти протягом 30 хв до 140-150 °С і підтримувати температуру протягом 2 год. Потім поглинач зняти і вміст приладу при багаторазовому ополіскуванні водою кількісно перенести в конічну колбу об'ємом 500 см³ з притертим корком. У цю колбу заздалегідь налити 10 см³ 10%-го розчину натрій ацетату і 50 см³ води. Загальний об'єм рідини в колбі має становити 150 см³. До суміші, при перемішуванні, по краплях додати мурашину кислоту до знебарвлення розчину. Додати декілька крапель метилового червоного. Рожеве забарвлення має зберігатися.

Потім до розчину додати 5 см³ 10%-ї сульфатної кислоти, 15 см³ 10%-го розчину калій йодиду й залишити в темному місці на 10 хв, після чого додати 100 см³ води. Йод, що виділився, титрувати 0,1 н розчином натрій тіосульфату, використовуючи крохмаль як індикатор.

В аналогічних умовах титрувати контрольну пробу.

Вміст алкоксильних груп (x) у % обчислити за формулою (17):

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot m_1}{m} \cdot 100 \quad (17)$$

де m_1 – кількість алкоксильних груп, відповідна 1 см³ 0,1 н розчину тіосульфату натрію, що становить для ОСН₃ – 0,000517 г, для ОС₂Н₅ – 0,00045 г, для ОС₃Н₇ – 0,000983 г.

Дослід 4. Ідентифікація невідомого зразка полімеру.

Реактиви та обладнання: зразки полімеру; бензол, ацетон, етилацетат, циклогексанон по 10 см³; етанол, лакмус; 5 %-й розчин аргентум нітрату, рідина Фелінга, 1 %-й розчин ферум (III) хлориду, концентрована сульфатна та гідрогенхлоридна кислоти, спиртові розчини натрій гідрооксиду та солянокислого гідроксиламіну по 1 см³; 5 см³ лужного розчину фуксину, 1,0 г *n*-диметиламінобензальдегіду, 0,01 г гідрохінону, 100 см³ етиленгліколю; пробірки з притертим корком, пробірки з газовідвідними трубками, пробірки-приймачі, штатив, спиртівка, газовий пальник, платиновий дріт, хімічні склянки, колби.

Методика виконання дослідів

Провести ідентифікацію запропонованого зразка полімеру за планом:

- 1) розглянути зовнішній вигляд полімеру;
- 2) визначити розчинність у бензолі, ацетоні, етилацетаті, етанолі, циклогексані, воді;
- 3) дослідити горіння та піроліз полімеру; провести якісні реакції продуктів піролізу на наявність Хлору, формальдегіду, альдегідів, фенолу, оцтової кислоти;
- 4) визначити присутність ефірів карбонових кислот;
- 5) провести реакції виявлення поліамідів;
- 6) визначити присутність ізоціанатної групи;
- 7) визначити присутність нітрогену, сульфуру, галогенів.

Заповнити таблицю 16.

Таблиця 16 – Контроль проведення реакцій ідентифікації

Зовнішній вигляд полімеру	Розчинність	Спалювання		Піроліз		Наявність ефірів карбонових кислот	Реакції відкриття поліамідів	Наявність ізоціанатної групи	Наявність нітрогену, сульфуру, галогенів
		Поведінка при внесенні в полум'я	Запах продуктів горіння	Поведінка при піролізі	Якісні реакції продуктів піролізу				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Ідентифікувати запропоновану речовину, обґрунтувати результат.

За результатами лабораторної роботи зробити загальний висновок.

✍ Завдання для домашнього виконання

1. Письмово відповідно до запропонованого нижче плану охарактеризувати такі полімери: поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен, полібутадієн, поліізопрен, полівінілхлорид, полівініловий спирт, полівінілацетат, полістирол, поліакрилонітрил, поліакрилат, поліметакрилат, поліамід, поліакрилонітрил, поліестер, поліуретан.

План характеристики:

- структура полімеру (назва за раціональною, міжнародною номенклатурою);
- способи добування;
- фізичні та хімічні властивості;
- основні температурні характеристики;
- розчинність;
- застосування;
- якісна (-і) реакція (-ї) на полімер (реакція з фуксином, реакція Лібермана-Шторха-Моравського – якщо якісна реакція відома).

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмиллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань : КГТУ, 2002. 604 с.
2. Братичак М.М. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Варшава : ВВП, 2002. 244 с.
3. Братичак М.М., Сікорський Р.-Т. Основи синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук. Львів : Книга, 2003. 338 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія високомолекулярних сполук : підручник. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2008. 460 с.
5. Карташов Э.М., Цой Б.В., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. Москва : Высшая школа, 2002. 736 с.
6. Рамбиди Н.Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей. Москва : Мир, 2009. 264 с.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Москва : Академия, 2003. 368 с.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Москва : Научный мир, 2007. 576 с.
9. Шишонок М.В., Круль Л.П. Основы химии высокомолекулярных соединений. Минск : БГУ, 2010. 159 с.
10. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. Москва : Высшая школа, 1981. 656 с.

Додаткова:

1. Анохин В.В. Химия и физикохимия полимеров. Киев : Лыбидь, 1987. 399 с.
2. Заикин В.Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. Москва : Высшая школа, 2009. 332 с.
3. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. Москва : Высшая школа, 1984. 224 с.
4. Киреев В.А. Высокомолекулярные соединения. Москва : Высшая школа, 1992. 512 с.
5. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. Москва : Высшая школа, 1988. 312 с.
6. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров. Москва : Академия, 1988. 148 с.
7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. Москва : Химия, 1978. 544 с.
8. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. Москва : Химия, 1989. 432 с.
9. Холмберг К., Енсон Б., Кромберг Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Москва : Мир, 2009. 528 с.

Інформаційні ресурси:

1. Книги по химии – Химия высокомолекулярных соединений (ВМС). URL : <http://chemistry-chemists.com/Uchebniki/Chemistry-books-VMS.html>
2. Мир книг. URL : http://mirknig.com/knigi/nauka_ucheba/1181399001-primery-i-zadachi-po-himii-vysokomolekulyarnyh-soedineniy.html
3. Новая электронная библиотека. URL : http://www.newlibrary.ru/genre/nauka/himija/vysokomolekuljarnye_soedinenija/
4. Химия полимеров. URL : http://www.ph4s.ru/book_him_polimer.html.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Гетьманчук Ю.П., Сиромятников В.Г. Практикум з полімерної хімії. Київ : Київський університет, 2006. 87 с.
2. Иванов С.В., Трачевський В.В., Тітова О.С. Технологія виробництва високомолекулярних сполук : лабораторний практикум. Київ : НАУ, 2008. 52 с.
3. Котенко Н.П., Игнатенко Н.Л., Клушин В.А. Практикум по химии и физике полимеров. Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2016. 96 с.
4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія ВМС : навчальний посібник. Івано-Франківськ : Плай, 2010. 291 с.
5. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / під ред. І. Словіковської. Варшава : Політехніка, 1999. 245 с.
6. Лебедєв В.В., Черкашина Г.М., Дудник М.Р. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт за темою «Синтез та аналіз полімеризаційних полімерів». Харків : НТУ «ХП», 2013. 36 с.
7. Солодка Л.М., Побігай Г.А., Бурбан А.Ф. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук : навч. посібник. Київ : Києво-Могилянська академія, 2014. 122 с.
8. Фармацевтична енциклопедія / голова ред. ради та автор передмови В.П. Черних ; Нац. фармац. ун-т України. 2-ге вид., перероб. і доп. Київ : МОРІОН, 2010. 1632 с. URL : <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/>

Навчально-методичне видання
(українською мовою)

Генчева Вікторія Іванівна
Лабенська Ірина Борисівна

ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Методичні рекомендації до лабораторних занять
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія»
освітньо-професійної програми «Хімія»

Рецензент *М.П. Завгородній*

Відповідальний за випуск *О.А. Бражко*

Коректор *В.І. Генчева*