Міністерство освіти і науки України
Національна академія наук України
Національний центр «Мала академія наук України»

О. Л. Толстов, І. М. Бей

ПОЛІМЕРИ

Одержання. Властивості. Застосування

Методичні вказівки та робочий зошит для проведення практичних занять

БІБЛІОТЕКА МАН

Київ – 2019

ПОЛІМЕРИ:

одержання, властивості, застосування

Методичні вказівки та робочий
зошит для проведення практичних занять

Учня _____ класу
Навчального закладу _____

_____

П.І.Б. _____

Київ 2019

УДК 678.7:678.6:66.095.26

Укладачі: старший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, кандидат хімічних наук **Олександр Леонідович Толстов**

науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, кандидат хімічних наук **Ірина Миколаївна Бей**

Рецензент старший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, кандидат хімічних наук **Слісенко Ольга Василівна**

Полімери: одержання, властивості, застосування. Методичні вказівки та робочий зошит для проведення практичних занять / О. Л. Толстов, І. М. Бей. – К., 2019. – 88 с.

Методичні вказівки та робочий зошит призначено для проведення практичних занять за темою «Полімери».

Даний збірник містить теоретичні відомості та навчально-дослідні роботи для учнів загальноосвітніх навчальних закладів, в яких хімія є предметом поглибленого вивчення або викладається на академічному рівні. Матеріали практикуму можуть бути використані учнями при проведенні науково-дослідницьких робіт за шкільною програмою, при плануванні та виконанні дослідницьких проектів в межах робіт хімічних (хіміко-біологічних) секцій позашкільної освіти при загальноосвітніх, академічних установах, наукових центрах.

В збірнику наведені лабораторні роботи з різних напрямів хімії високомолекулярних сполук та матеріалознавства. Видання адресовано учасникам Всеукраїнських наукових хімічних шкіл Малої академії наук України.

© Мала академія наук України, 2019

ЗМІСТ

	Стор.
Вступ	4
Хімічні реактиви і правила роботи з ними	4
Правила роботи і техніка безпеки в лабораторії	5
Перша допомога при нещасних випадках	8
Короткі відомості про полімери	9
Розділ 1. Ідентифікація полімерів	23
Робота №1.1. Денситометрія. Визначення полімерів за їхніми фізичними властивостями	23
Робота №1.2. Піролітичний аналіз. Визначення полімерів по впливу відкритого полум'я	26
Розділ 2. Одержання синтетичних полімерів. Технології виробництва полімерних матеріалів	30
Робота №2.1. Алкідні смоли. Синтез гліфталевої смоли	30
Робота №2.2. Синтез поліаміду-6,10 (нейлону) методом поліконденсації на межі поділу фаз	32
Робота №2.3. Технологія виробництва штучного шовку	37
Робота №2.4. Основи виробництва контактних лінз	40
Розділ 3. Принципи ресурсозбереження та раціонального природокористування. Біополімери. Переробка та вторинне використання полімерів	43
Робота №3.1. Технологія модифікування крохмалю. Плівкові матеріали на його основі	43
Робота №3.2. Вулканізація каучуків. Переробка гуми відпрацьованих покришок	51
Розділ 4. Властивості полімерів і області їхнього застосування. *Smart*-матеріали	56
Робота №4.1. Електропровідні полімери. Поліанілін	56
Робота №4.2. Термочутливі полімери. Поліакрилова кислота	62
Робота №4.3. pH-чутливі полімерні матеріали	67
Робота №4.4. Полімерні суперабсорбенти. Поліметакрилат натрію	70
Робота №4.5. Термоусадочні матеріали	74
Робота №4.6. Визначення міграції органічних речовин з пластику	79
Робота №4.7. Одержання водонепроникної тканини	84
Робота №4.8. Надання полімерним матеріалам негорючості	86

ВСТУП

Методичний посібник розроблено для учнів 9-11 класів загальноосвітніх навчальних закладів, в яких хімія є предметом поглибленого вивчення або викладається на академічному рівні. Науково-дослідні роботи, представлені в посібнику, спрямовані на поглиблене вивчення окремих розділів хімії, що стосуються синтезу та дослідженню полімерів і матеріалів на їхній основі, в тому числі з природної сировини. Учні отримають уявлення про полімери, їх будову, способи одержання і дослідження, характерні властивості та роль полімерів в природі, промисловості, техніці та побуті, а також шляхи утилізації полімерів і виробів з них, та можливості повторного використання. При виконанні експериментальних робіт учні ознайомляться з методами синтезу і модифікування полімерів та полімерних матеріалів, в тому числі з природної сировини, основами дослідження властивостей полімерів та принципами технологій ресурсозбереження.

В процесі виконання науково-дослідних робіт учні отримають знання та навички з виконання практичних досліджень, правил проведення експерименту в хімічній лабораторії. Для свідомого виконання лабораторних робіт, наведених в посібнику, учням необхідно мати та вміти застосовувати знання з різних розділів шкільної програми, що стосуються властивостей основних класів хімічних сполук, основ органічної, колоїдної хімії та хімії високомолекулярних сполук, основних фізико-хімічних явищ, а також ознайомитися з теоретичним матеріалом, наведеним на початку дослідницьких робіт з даного збірника.

Науково-дослідницькі роботи в збірнику складаються з:

1. теми роботи;
2. теоретичної частини, що включає базові знання з даної теми;
3. опису роботи, що містить перелік обладнання та реагентів, послідовність виконання операцій, ретельне проведення яких забезпечує успішне виконання експерименту та його безпечність;
4. заключної частини, де виконавці записують послідовність дій, свої спостереження, висновки, проводять необхідні розрахунки. Також містить блок контрольних запитань, на які необхідно дати відповіді після проведення експерименту.

ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ І ПРАВИЛА РОБОТИ З НИМИ

Хімічними реактивами називають речовини, які використовують для проведення хімічних реакцій, застосовують для аналізу і синтезу речовин.

В залежності від ступеня чистоти хімічні реактиви класифікують на технічні («тех.»), чисті («ч.»), чисті для аналізу («ч.д.а.»), хімічно чисті («х.ч.»), особливо чисті («ос.ч.»). Чистота хімічних реактивів та кількість домішок регламентується

Державними стандартами (ДСТ) та технічними умовами (ТУ) їх одержання. Для більшості хімічних експериментів використовують реактиви кваліфікації «ч.», «ч.д.а.» або «х.ч.».

При роботі з хімічними реактивами необхідно дотримуватись наступних правил:

- реактиви зберігають у закритих кришками склянках для запобігання їх забруднення;
- для проведення досліду розчини та тверді речовини беруть у таких кількостях, яких вимагає методика експерименту;
- тверді реактиви обережно відбирають шпателем; розчини або реактиви, що знаходяться у рідкому стані – піпетками або крапельними дозаторами;
- надлишок реактиву не висипають і не виливають у посуд, з якого він був взятий, щоб запобігти забрудненню реактивів;
- концентровані розчини кислот та лугів, токсичних речовин знаходяться в витяжній шафі, де з ними і працюють.

При роботі в хімічній лабораторії необхідно дотримуватися певних правил і вимог техніки безпеки.

ПРАВИЛА РОБОТИ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ

Загальні положення

1. В хімічній лабораторії *категорично забороняється вживати їжу та напої.*

2. Перед початком роботи необхідно перевірити справність лабораторного обладнання та допоміжних приладів, цілісність хімічного посуду, наявність засобів індивідуального захисту. *Категорично забороняється працювати з несправним обладнанням.*

3. Перед початком кожного заняття в лабораторії необхідно зрозуміти мету роботи, ознайомитися з її теоретичним обґрунтуванням та порядком проведення. Приступати до виконання практичної роботи можна лише після дозволу викладача.

4. Під час роботи в лабораторії необхідно підтримувати чистоту і порядок на робочому місці, а також дотримуватись правил техніки безпеки. Безладдя та неакуратність при виконанні хімічних операцій часто призводять до нещасних випадків, пошкодження обладнання, реактивів та одягу, необхідності повторення експерименту.

5. Робота повинна бути організована таким чином, щоб при виконанні тривалих хімічних операцій, одночасно можна було б виконувати й іншу супутню роботу, яка передбачена порядком проведення експерименту.

6. Основні правила роботи в хімічній лабораторії:

6.1. Хімічні реактиви, дистильовану воду, газ, електричну енергію в лабораторії слід використовувати економно.

6.2. При використанні обладнання слід дотримуватись відповідних інструкції з експлуатації.

6.3. При роботі зі скляним хімічним посудом та обладнанням слід бути обережними і не застосовувати надмірної сили.

6.4. Не можна нагрівати пробірки з розчинами реагуючих речовин безпосередньо на відкритому полум'ї пальника, щоб запобігти розбризкуванню рідини, що може призвести до нещасних випадків та втрати досліджуваного розчину. Пробірки необхідно нагрівати на водяній бані, направляючи отвори в сторону від себе та інших працюючих. Не можна дивитись зверху в пробірку з рідиною, яку нагрівають.

6.5. У тих випадках, коли виникає необхідність перевірити запах речовин у пробірках чи склянках, в яких зберігаються рідини, необхідно легким рухом долоні руки направити потік повітря від посуду з реактивом до себе і обережно понюхати.

6.6. Всі роботи з речовинами, при взаємодії яких утворюються шкідливі для організму гази, речовини з неприємним запахом, необхідно проводити в витяжній шафі. *Категорично забороняється працювати з вказаними речовинами на робочому місці.*

6.7. Відпрацьовані розчини кислот, лугів тощо необхідно зливати в спеціально призначений посуд. Розчини, які містять сполуки Арґентуму, Меркурію, Церію, Плюмбуму необхідно зливати в окремий посуд для їх подальшої регенерації.

6.8. Необхідно пам'ятати, що більшість реакцій відбувається лише при створенні відповідних умов. Тому реактив слід додавати лише в спеціально підготовлений досліджуваний розчин (створене необхідне середовище, досягнута потрібна температура тощо). Якщо реакція перебігає в кислому або лужному середовищі, то не слід додавати неконтрольований об'єм розчину кислоти або лугу до досліджуваного розчину. Рідину необхідно ретельно перемішати і краплями додавати розчин кислоти або лугу, кожного разу перемішуючи суміш скляною паличкою та контролюючи pH середовища, торкаючись цією паличкою індикаторного папірця.

6.9. Якщо необхідно перевірити можливість утворення осаду, то до пробірки вносять 2-3 краплі розчину, що аналізують, та 2-3 краплі реактиву.

6.10. Для забезпечення повноти осадження, після додавання реактиву і утворення осаду, необхідно перевіряти повноту осадження в окремій порції фільтрату. Якщо в контрольній пробі все ще спостерігається утворення осаду, осаджувач додають до основного реакційного середовища вводять додаткову порцію осаджувача. При повному осадженні контрольна проба фільтрату не повинна давати позитивну реакцію з осаджувачем.

6.11. Як правило, осаджування проводять при нагріванні, що забезпечує утворення крупнозернистого осаду, який легко відокремлюється від розчину.

7. Робота з кислотами і лугами

7.1. Під час роботи з концентрованими кислотами та лугами необхідно бути обережним та слідкувати за тим, щоб вони не потрапили в очі, на шкіру і одяг.

7.2. При розведенні концентрованої сульфатної кислоти необхідно *обережно*

маленькими порціями приливати кислоту до води, а не навпаки. Це пов'язано з тим, що при розведенні сульфатної кислоти виділяється велика кількість тепла, розчин може закипіти, почати розбризкуватись і завдати шкоди.

7.3. При переливанні великих об'ємів концентрованих кислот та лугів необхідно:

- одягнути гумові рукавички, фартух і захисні окуляри;
- балони з рідинами, що вставлені в корзини, помістити на підставку, а потім поволі нахиляти і переливати крізь лійку в добре вимиті та висушені склянки;
- необхідні об'єми розчинів кислот та лугів слід відміряти піпеткою з використанням гумового балончику (груші);
- тверді луги та кислоти необхідно набирати за допомогою шпателя; при їх подрібненні очі слід захищати спеціальними окулярами.

8. Робота зі шкідливими і отруйними речовинами

8.1. При роботі зі шкідливими і отруйними речовинами (ціаніди, солі Барію, Меркурію, Плюмбуму, Арсенію, Купруму, металічна ртуть тощо) необхідно слідкувати за тим, щоб шкідливі або отруйні речовини не потрапили в організм (через шкіру, дихальні шляхи, шлунково-кишковий тракт).

8.2. Після роботи з такими речовинами необхідно добре вимити руки.

8.3. Заповнені ртуттю прилади необхідно розміщувати на спеціальні підставки-піддони, щоб у випадку пошкодження приладів основна маса ртуті потрапила на підставку, а не на робочий стіл чи підлогу. Якщо ртуть розлилась, її треба швидко та обережно зібрати механічним способом, за допомогою мідного дроту або пластинки, а потім засипати сіркою або залити розчином $FeCl_3$.

9. Робота з горючими та легкозаймистими речовинами

9.1. В лабораторії, в якій проводяться роботи з горючими та легкозаймистими речовинами забороняється використання відкритого полум’я. Горючі, легкозаймисті і леткі речовини не можна зберігати близько від джерел полум'я або сильно нагрітих електричних приладів (термостати, електричні печі, тощо). У лабораторії ці речовини необхідно зберігати в щільно закритих склянках невеликого об’єму.

9.2. Під час роботи з діетиловим етером, спиртами, бензеном та іншими легкозаймистими речовинами, їх нагрівання проводять у витяжній шафі на водяній бані в колбі з зворотним холодильником.

9.3. Лужні метали спалахують при контакті з водою. Тому їх слід обов'язково зберігати під шаром вільного від води і вологи гасу або спеціальної олії. Під час роботи з металічними натрієм або калієм необхідно уникати їх контакту з водою. Після закінчення роботи залишки цих металів потрібно перенести в спеціально призначені для цього склянки.

10. Робота з речовинами, що утворюють вибухові суміші

10.1. Необхідно пам'ятати, що деякі гази (гідроген, метан, етин, карбон (II) оксид тощо), а також леткі речовини (карбон (IV) сульфід, бензен, гексан, спирти та інші), при випаровуванні утворюють з повітрям (киснем) вибухові суміші. Для запобігання

накопичення парів вибухонебезпечних речовин у приміщенні лабораторії працювати з ними необхідно при увімкненій витяжній вентиляції.

10.2. Забороняється нагрівати, піддавати удару або зберігати з іншими речовини, які утворюють вибухові суміші (хлорати, перхлорати, персульфати, перманганати та інші окисники).

11. Ліквідація осередків займання в лабораторії

При виникненні пожежі в лабораторії необхідно негайно вимкнути всі електричні прилади і перекрити подачу газу. Місце пожежі необхідно засипати піском або накрити протипожежною ковдрою і загасити вогонь за допомогою вогнегасника. Застосовувати воду для гасіння пожежі в лабораторії треба обережно, тому що вода в деяких випадках сприяє збільшенню пожежі.

ПЕРША ДОПОМОГА ПРИ НЕЩАСНИХ ВИПАДКАХ

Необхідно зазначити, що суворе дотримання інструкцій з охорони праці та правил техніки безпеки в хімічній лабораторії, а також обережне поводження з хімічними реактивами, посудом та обладнанням дозволяє попередити нещасні випадки (опіки, поранення, отруєння тощо).

Якщо нещасний випадок все ж трапився, потерпілому необхідно надати першу допомогу:

1. При потраплянні на шкіру кислот, пошкоджене місце слід інтенсивно промити чистою холодною водою, а потім обробити 1 % розчином харчової соди, $NaHCO_3$, для нейтралізації залишків кислоти.

2. При потраплянні на шкіру розчинів лугів пошкоджене місце промивають чистою холодною водою, а потім розбавленими розчинами оцтової або лимонної кислоти, або насиченим розчином борної кислоти.

3. При потраплянні на шкіру фенолу, брому і подібних їм агресивних речовин необхідно негайно промити пошкоджене місце відповідними органічними розчинниками (спирт, бутилацетат тощо).

4. При отруєнні хлором, бромом, оксидами нітрогену потерпілому необхідно дати вдихати пари розведеного розчину амоніаку і випити молоко.

5. При термічних опіках шкіри на пошкоджену ділянку необхідно накласти стерильну пов’язку і доправити потерпілого до лікарні.

6. При порізах необхідно обережно промити рану 3 % водним розчином перекису водню (або обробити шкіру навколо рани спиртовим розчином йоду) і накласти стерильну пов’язку.

7. За необхідності після надання першої допомоги потерпілому, його доправляють до лікарні.

Короткі відомості про полімери

Сучасна людина піклується про комфорт, безпеку та динамічність власного існування, що забезпечується, в першу чергу, розвитком науки і технологій. Але при цьому, пересічний мешканець практично не замислюється, чому саме ми завдячуємо своєрідному прориву у сучасних технологіях та яким чином різноманітні досягнення і відкриття реалізуються у конкретні «блага цивілізації». Звісно, головну роль відіграє розуміння і «підкорення» законів природи, природних явищ, процесів і закономірностей. Однак втілення більшості наукових і технологічних ідей пов'язане із застосуванням певних речовин та матеріалів, серед яких почесне перше місце, як за розповсюдженістю так і завдяки своїм практично безмежним можливостям, справедливо посідають полімери. Полімери практично «атакують» людину на кожному кроці – сучасні меблі, одяг, транспорт, будівельні матеріали, техніка, побутові засоби тощо обов'язково містять у своєму складі полімерні матеріали. І навіть якщо вам захочеться повністю позбутися полімерів у своєму оточенні ви навряд чи досягнете успіху, адже людина, як і будь-який інший живий організм, побудований з особливих біополімерів.

Здається, ці нахаби-полімери практично захопили світ. Може варто познайомитися з ними ближче?

Що таке «полімери»? Чим вони відрізняються від інших речовин «неполімерів»? В чому полягає їхня перевага над іншими матеріалами? Де і як вони використовуються? Чи мають вони недоліки? Чи є вони безпечними для людини і довкілля? Відповіді на всі ці питання можна отримати трохи занурившись в основи хімії, фізики, біології, та матеріалознавства. І повірте, це занурення може бути не лише корисним, але й цікавим!

Так все ж таки, що таке полімери?

Що таке полімери?

*Полі*мери (з грец. πολύ – «багато», μέρος – «частина») – це хімічні сполуки, що складаються з дуже довгих молекул (іноді їх називають «макромолекули», тобто «великі молекули»), які утворені шляхом поєднання залишків інших молекул, значно менших за розмірами, ці молекули мають назву «*моно*мери» (μόνος – один). Своєю будовою полімерні молекули нагадують

ланцюги, в яких ланками є залишки молекул-мономерів. Кількість таких «ланок» в полімерних ланцюгах може коливатися від декількох десятків до мільонів.

До класу полімерів належить таке розмаїття сполук, що за сукупністю певних ознак вони можуть принципово відрізнятися одна від одної. Так, за своєю природою полімери можуть бути:

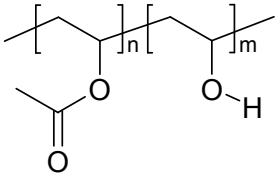
- *неорганічними* (алмаз, скло) та
- *органічними* (целюлоза, крохмаль, поліетилен).

За походженням всі полімери також можна розділити на:

- *природні* (ті, що утворюються за рахунок безлічі реакцій та процесів, що відбуваються в природі, в тому числі в живих організмах), та
- *синтетичні* (полімери, які не існують в природі, а були винайдені та синтезуються людиною з різноманітних хімічних сполук за допомогою хімічних реакцій).

Існують й інші класифікації полімерів, що базуються на їхніх структурних особливостях, властивостях тощо. Але завжди слід пам'ятати наступне – унікальні властивості полімерів, а саме міцність, твердість, еластичність, прозорість та інші, залежать від того з яких структурних одиниць (мономерів) зібрані їхні великі молекули та як, або яким способом, ці мономери між собою зв'язані.

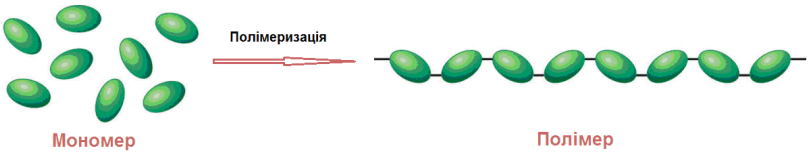
Ми вже згадували про те, що для побудови одного полімерного ланцюга необхідна велика кількість мономерних молекул, при цьому вони не обов'язково повинні бути однаковими. У випадку коли молекула полімеру побудована з молекул одного мономеру – такий полімер має назву *гомополімер*. Це і *полі*етилен, з якого роблять одноразові пакети, і *полі*стирол – основа одноразових тарілок. Алмаз теж є гомополімером, складається такий полімер з повторюваних карбонових ланок. Якщо ж мономерів, з яких побудовано молекули полімеру, два та більше, такий полімер називається *кополімер* або *співполімер*. Наприклад, кополімер вінілового спирту та вінілацетату є основним компонентом відомого клею ПВА (полівінілацетат). Такий кополімер дуже добре розчиняється у воді та водно-спиртових сумішах та при висиханні гарно скріплює папір та картон за рахунок взаємодії між полярними групами кополімеру (гідроксильні, естерні) та полярними групами целюлози – полімеру, що є основою паперу.



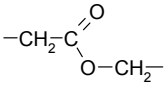
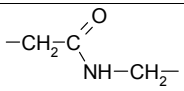
Кополімер вінілацетату та вінілового спирту

Як одержують полімери?

Полімери одержують за допомогою реакції, що має назву «полімеризація». Полімеризація – це реакція з'єднання великої кількості молекул мономерів за допомогою ковалентних зв'язків з утворенням великих за розміром молекул полімерів.



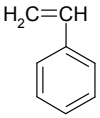
З'єднуватися можуть молекули мономерів шляхом розкриття ненасичених зв'язків, як C=C, C≡C, C=O тощо, з утворенням відповідних ковалентних з'єднань типу –C–C–, –C=C–, –C–O– тощо. Процес полімеризації може також відбуватися при взаємодії функціональних груп, що притаманні органічним сполукам різних класів – спиртам, амінам, карбоновим кислотам та за допомогою типових органічних реакцій.

Функціональна група 1	**Функціональна група 2**	**Функціональні групи (хімічні зв'язки), що утворюються**	
Гідроксильна (спирт) $–CH_2–OH$	Гідроксильна (спирт) $–CH_2–OH$	етерна	$–CH_2–O–CH_2–$
Карбоксильна (кислота) $–CH_2–COOH$	Гідроксильна (спирт) $–CH_2–OH$	естерна	
Карбоксильна (кислота) $–CH_2–COOH$	Аміногрупа (амін) $–CH_2–NH_2$	амідна	

Кополімери.
Як хімічна структура мономерів впливає на властивості полімеру?

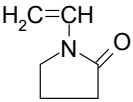
Тепер, коли ми вже знаємо про можливість утворення полімерів з молекул мономерів різного типу, настав час з'ясувати для чого хімікам знадобилося поєднувати різні мономери в одному полімері.

Для прикладу візьмемо два мономери – стирол та вінілпіролідон. Ці сполуки мають різну хімічну будову та дуже відрізняються за властивостями:



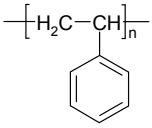
стирол

прозорі безбарвні рідини



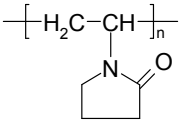
вінілпіролідон

Гомополімер, який можна отримати зі стиролу, має назву полістирол, гомополімер з вінілпіролідону – полівінілпіролідон.



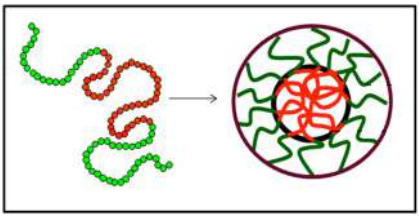
полістирол
(одноразовий посуд)
Не розчиняється в воді, розчиняється в ароматичних вуглеводнях

порошок або гранули



полівінілпіролідон
(складова штучних замінників крові)
Розчиняється в воді, не розчиняється в вуглеводнях

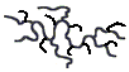
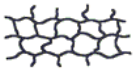
Що відбудеться, коли ми поєднаємо молекули стиролу та вінілпіролідону в один полімер – кополімер стиролу та вінілпіролідону? Цей новий кополімер отримає у «спадок» властивості обох полімерів – і полістиролу, і полівінілпіролідону. Візьмемо, наприклад, характеристику, що вже згадувалась – розчинність. Новий кополімер матиме здатність розчинятися як в ароматичних вуглеводнях, так і у воді, але при цьому утворюватиме не звичні нам прозорі істинні розчини, а непрозорі колоїдні, оскільки з розчинником взаємодіятиме лише відповідна частина полімерної молекули. В результаті полімерні молекули утворюватимуть в розчині так звані міцели, зовнішній шар яких складається з мономерних ланок споріднених до розчинника (гідрофобний стирол у вуглеводневих розчинниках, гідрофільний вінілпіролідон – у воді), а ті ланки макромолекули, що мають з розчинником різну природу, «ховатимуться» всередині міцели.



Форма та просторова будова макромолекул. Структурна організація полімерів

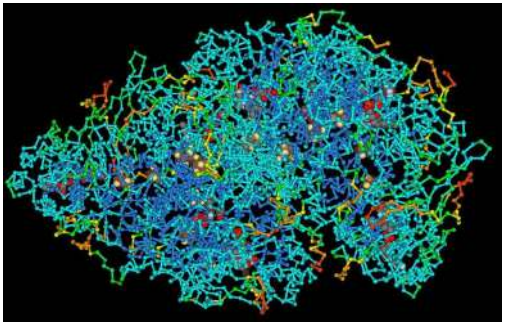
Форма макромолекул та їхня просторова будова є важливим фактором, що впливає на властивості полімерів. Які ж форми полімерних молекул існують та як вони впливають на властивості полімерів? Давайте розглянемо декілька основних типів просторової будови макромолекул та наведемо приклади, де такі полімери ми можемо зустріти.

Просторова будова молекул полімерів

<table>
<tr><td> </td><td> </td><td>  </td><td> </td><td>  </td></tr>
<tr><td rowspan="2">лінійна</td><td>слабо розгалужена</td><td>сильно розгалужена</td><td>рідко зшита</td><td>густо зшита</td></tr>
<tr><td colspan="2">розгалужена</td><td colspan="2">просторово зшита або сітчаста</td></tr>
<tr><td colspan="5">Вплив підвищеної температури на полімер з даною будовою молекул</td></tr>
<tr><td colspan="3">Термопластичні (плавляться за підвищеної температури)</td><td colspan="2">Термореактивні (не плавляться)</td></tr>
<tr><td>Плавиться, утворює в’язкі рідини</td><td>Плавиться, утворює в’язкі рідини</td><td>Плавиться, утворює в’язкі рідини</td><td>Не плавиться, при сильному нагріванні починає розкладатись</td><td>Не плавиться, при сильному нагріванні починає розкладатись</td></tr>
<tr><td colspan="5">Полімери та приклади їх застосування</td></tr>
<tr><td>Полістирол (PS) – одноразовий посуд; Поліетилентерефталат (PET) пластикові пляшки; Поліпропілен (PP) – одноразовий посуд, харчова тара багаторазового використання, медичні вироби; Поліпропіленгліколь (PPG), полі етиленгліколь (PEG) – миючі засоби</td><td>Поліетилен низького тиску (високої густини) (HDPE) – пластикова тара, кришки пластикових пляшок</td><td>Поліетилен високого тиску (низької густини) (LDPE) – пакувальна плівка, медичні вироби</td><td>Карболанцюгові гуми – автомобільні покришки, іграшки, повітряні кулі; Силіконові гуми – віконні ущільнювачі, силіконові герметики, з’єднувальні трубки медичного призначення</td><td>Епоксидні клеї, ебоніт, карболіт (внутрішній елемент електричних розеток)</td></tr>
</table>

Сучасні дослідження демонструють, що молекули полімерів в розчинах полімерів або в полімерах, що знаходяться в розплаві або твердому стані перебувають у формі

клубків, якщо, звісно, хімічна будова полімерів не передбачає будь-якої структурної організації (наприклад, утворення кристалів).



На рисунку показана просторова структура молекули білку, як показовий приклад існування лінійної молекули полімеру у її звичайному стані. Але для простоти та пояснення як форма макромолекули впливає на властивості полімеру в цілому, на схемах відображають просторову будову молекул полімеру в ідеалізованому вигляді.

Відомо, що всі речовини можуть перебувати у трьох агрегатних станах – твердому, рідкому та газоподібному. Головним фактором, що визначає в якому саме стані перебуває речовина, є енергія її молекул. В свою чергу проявом кількості енергії, що мають молекули, є більш зрозуміла *рухливість* молекул – тобто здатність молекул змінювати своє положення в просторі. Від того, наскільки легко молекули речовини можуть змінювати своє положення або навіть місце в просторі залежать і всі інші зовнішні ознаки агрегатних станів – здатність зберігати свою форму і об'єм, чинити спротив зовнішнім навантаженням (зусиллям). Перехід з одного стану в інший пов'язанний в першу чергу зі зміною енергії молекул – при нагріванні молекули речовини отримують додаткову енергію, їх рухливість зростає, сила міжмолекулярних взаємодій слабне і ми спостерігаємо перехід від твердого тіла до рідини, або *плавлення*. Подальше зростання температури надає молекулам ще більшої рухливості, внаслідок чого речовина *випаровується* – переходить у газоподібний стан. При зниженні температури ці процеси відбуваються у зворотному напрямку, і називаються, відповідно, *кондесацією* і *твердінням* (або *кристалізацією)*. Для деяких речовин можливий безпосередній перехід з твердого агрегатного стану у газоподібний і навпаки (*які сполуки мають подібну поведінку? Наведіть приклади*.)

Переходи з одного агрегатного стану в інший відбуваються за певних значень температури та тиску, ці параметри є характерними індивідуальними «ознаками» для кожної речовини, за якими їх можна розрізняти. При цьому простежується певна закономірність між хімічною структурою молекул і її розмірами, і значенням температур за яких відбувається перехід (за однакового тиску): чим менше розмір молекул має речовина, тим нижчою є температура плавлення і випаровування речовини. Іноді в цю закономірність втручається електронегативність окремих хімічних елементів, але це є предметом окремого обговорення.

Полімери теж можуть змінювати свій агрегатний стан, але через величезні розміри своїх молекул та відмінності у їх просторовій будові, поведінка полімерів суттєво

відрізняється від низькомолекулярних сполук. По-перше, характерною рисою полімерів є те, що молекули полімерів не однорідні за розміром. Якщо всі молекули натрій хлорид мають молекулярну масу 58,5, води – 18, етанолу – 46, то в полімері всі молекули можуть бути різної довжини, відповідно і молекулярна маса в них буде різною. Через це кількість енергії, що потрібна кожній макромолекулі для досягнення певного рівня рухливості, буде різна, тому плавлення полімерів, на відміну від низькомолекулярних сполук, відбувається не за однієї температури, а в так званому *інтервалі температур*.

Другою відмінною рисою полімерів є існування їх лише у двох агрегатних станах – твердому та рідкому. Через свою велику масу, молекули полімерів не можуть переходити у газоподібний стан, умовно кажучи, температура кипіння полімерів знаходиться вище температури початку руйнування (деструкції) хімічних звязків макромолекул.

Третьою важливою відмінністю полімерів від низькомолекулярних сполук є особливості фазового стану полімерів в твердому агрегатному стані. *Фазовий стан* (інші назви *фазова будова* або *структурна організація*) визначається рівнем впорядкованості у розміщенні молекул одна відносно одної. Найбільш впорядковану структуру мають кристали, більшість низькомолекулярних речовин у твердому стані мають саме кристалічну структуру. На відміну від низькомолекулярних сполук полімери можуть існувати в так званому аморфному або аморфно-кристалічному станах. Досягти повної кристалізації полімерів (на відміну від харчової солі NaCl, що складається з маленьких молекул, що легко утворюють кристали), завдяки великому розміру молекул та особливостям їхньої будови, надзвичайно важко.

аморфний стан

аморфно-кристалічний стан

Аморфний стан – це коли макромолекули (або їх частини) не мають чіткого порядку в їх взаємному розміщенні в просторі. Найбільш відомою речовиною, що знаходиться в аморфному стані за звичних нам умов є скло, і саме від цієї речовини походить інша назва цього стану – *склоподібний*. Аморфний стан властивий всім речовинам, що знаходяться в рідкому агрегатному стані, однак лише полімери і стекла

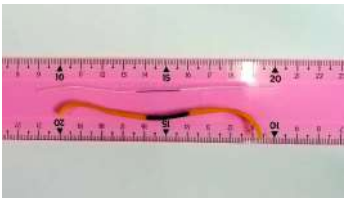
можуть мати аморфну структурну організацію в твердому агрегатному стані. Полімери в аморфному стані є прозорими (на відміну від полімерів, що містять кристалічні області), що дозволяє використовувати їх при виготовленні пакувальної плівки, органічного скла для сучасних окулярів та броньованих стекол, контактних лінз тощо.

Якщо ж чистий полімер (без технологічних домішок) має легку опалесценцію (мутність) або є непрозорим – це свідчить про наявність часткової *кристалізації* – певного рівня впорядкованості макромолекул або їх частин (ланцюгів).

Деякі полімери можуть існувати лише в аморфному стані. Всі інші можуть бути переведені в аморфно-кристалічний стан в результаті особливих умов їх одержання або обробки. Чим менше прозорість чистого полімеру (не плутати з полімерними матеріалами, що можуть містити наповнювачі, домішки тощо) тим більшою є частка кристалічної фази (частка аморфної фази, відповідно, зменшується).

А тепер розглянемо ще одну особливість полімерів, що знову ж таки, зумовлена великими розмірами полімерних молекул – полімерам властивий особливий, лише їм притаманний стан, що займає проміжне положення між твердим та рідким агрегатним станом. Відомо, що в твердому тілі молекули можуть лише коливатися відносно свого положення рівноваги, завдяки цьому тіло здатне зберігати свою форму. І при накладанні зовнішніх зусиль, що не перевищують міцність матеріалу, тверде тіло зберігає свою цілісність і практично не деформуються (деформація – зміна геометричних параметрів тіла – довжини, товщини тощо). В рідкому агрегатному стані молекули речовини вже здатні переміщуватись одна відносно одної, внаслідок чого рідину легко розбити на краплі, вона не здатна тримати власну форму і легко деформується під впливом зовнішніх сил (наприклад, розтікається під дією сили тяжіння). Оскільки в полімерах молекули є дуже довгими, вони набувають рухливості поступово, і деякі ділянки цих молекул отримують здатність обмежено переміщуватись у просторі або змінювати свою форму незалежно від того, чи має здатність рухатися вся молекула. Таким чином полімер опиняється у особливому стані – він здатен утримувати свою цілісність (не руйнується), якщо зовнішні зусилля менше певного порогового значення, однак при цьому дуже легко деформується (наприклад при розтягуванні може збільшуватися у довжину в десятки разів), а найголовніше – після зняття зовнішнього зусилля досить швидко повертається до попередньої форми і розмірів.

Такий особливий стан полімерів отримав назву «*високоеластичність*», а середнє значення температурного інтервалу переходу полімеру з твердого (аморфного склоподібного) у високоеластичний стан називається температурою *склування*. Найкращим прикладом для ілюстрації як виглядає полімер у високоеластичному стані є гума. А все через те, що температура склування для гум знаходиться нижче 0°С і за кімнатних температур на гумових виробах можна легко дослідити всі особливості високоеластичного стану.



Для більшості інших полімерів, перехід у високоеластичний стан відбувається за температур, що перевищують (іноді навіть на сотні градусів) звичні для нас кліматичні значення. Для деяких полімерів температура склування може перевищувати їх температуру деструкції (руйнування), мова йде, в першу чергу, про густо зшиті полімери.

Сучасний розвиток промислових технологій надає широкі можливості для регулювання структурної організації полімерів, що дозволяє одержувати матеріали з покращеною прозорістю, міцністю, жорсткістю, хімічною стійкістю та іншими корисними властивостями.

Чому полімери є такими важливими для людині?

Деякі полімери мають власний унікальний комплекс властивостей, але є низка особливих характеристик, що притаманні практично всім полімерам:

1. *Легкість і міцність.* Наприклад, волокна, виготовлені з полімерів, мають високу міцність і при цьому є дуже легкими, порівняно з більшістю інших міцних матеріалів – бетоном, металами. З волокон такого полімеру, як Кевлар, успішно виготовляють кулезахисний одяг. *Яким чином можна порівняти густину полімерів, цементу, бетону або металів?*

2. *Полімери є відмінними тепло- та електроізоляційними матеріалами.* Ви мабуть помічали, що всі деталі електроприладів, які проводять струм, та й загалом, всі складові електромережі (дроти, корпуси, розподільні камери тощо) вкрито ізоляцією, виготовленою з полімерів. Електронні плати, які є «мозком» комп'ютерів та інших електронних приладів зроблені з полімерних матеріалів. Полімери (окрім окремих представників) не лише не проводять електричний струм, але й характеризуються низькою теплопровідністю – вони дуже повільно нагріваються і охолоджуються, що

дозволяє виготовляти з них теплоізоляційні вироби і покриття, як, наприклад, ручки кришок або тримачів сучасного кухонного посуду для попередження опіків, туристичні килимки тощо. Всередині стінок холодильників і мікрохвильових шаф, а також для зовнішнього теплоізоляційного шару будівель використовують спінені полімерні матеріали (найчастіше полістирол), які перешкоджають теплообміну із зовнішнім середовищем і дозволяють тривалий час утримувати необхідну температуру. Для виготовлення зимового спортивного одягу використовують сформовані особливим способом волокна з поліпропілену, поліетилентерефталату та інших полімерів, які утримують тепло і запобігають переохолодженню.

3. *Різноманітність способів переробки.* За допомогою екструзії одержують плівку, труби та інші профільні вироби. Методом лиття під тиском виготовляють різноманітні пластикові деталі, наприклад корпуси електроприладів. Розчини полімерів в сумішах розчинників з додаванням інших корисних компонентів використовують для виробництва клеїв та фарб. Гарячим пресуванням створюють гумові плити для покриття спортивних майданчиків. Методом дуття одержують пластикові пляшки. Реакційним формуванням полімерних матеріалів виготовляють підошву для взуття.

4. *Полімери є стійкими до дії агресивних середовищ.* Якщо подивитися уважно на полички магазинів побутової хімії, можно помітити, що всі миючі засоби та засоби для чищення зберігаються в полімерній тарі. Інструкції з використання всіх цих засобів наполегливо попереджають про їх агресивний характер та закликають до обережного застосування для уникнення заподіяння шкоди людському організму. Але полімерна тара не має жодних «ушкоджень», що свідчить про високу стійкість полімерів до безлічі хімічних реагентів, що використовуються в побуті. І якщо кислоти здатні з часом «з'їсти» найміцніший метал, полімери їм просто «не по зубам». Через свою високу молекулярну масу та особливу хімічну будову більшість полімерів практично не здатні розчинятися в жодному середовищі, тому полімерна тара з певних видів полімерів широко використовується і для зберігання різноманітних органічних розчинників.

5. *Один й той самий полімер можна пристосувати до різноманітних вимог споживачів.* Показовим прикладом є полівінілхлорид (ПВХ або PVC) – додаючи до того ж самого полімеру різні добавки, наповнювачі, модифікатори, можна отримати матеріал з абсолютно різними властивостями і, відповідно, різного призначення. Так, з ПВХ виготовляють ізоляцію для електричних дротів, жорсткі труби для водогонів, рами металопластикових вікон, покриття для підлоги (лінолеум і так званий ламінат). З ПВХ роблять гнучкі контейнери для тривалого зберігання крові, з'єднувальні трубки медичного призначення, в тому числі негорючі трубки для приладів штучної вентиляції легень, що працюють в середовищі чистого та потужного окисника – кисню. В катетери з ПВХ, що використовують в складних операціях на серці, при діалізі та донорських процедурах, вводять гепарин, що зменшує вірогідність

утворення тромбів.

6. *Для виготовлення полімерів можна використовувати різноманітну сировину.* Сьогодні мономери для більшості полімерів виготовляються з продуктів переробки природного газу, вугілля або сирої нафти. Однак сучасні перспективні технології полімерних матеріалів спрямовані на виготовлення полімерів з природної відновлювальної сировини чи повторне використання відходів полімерів. Наприклад, виготовлення поліетеру полілактиду з кукурудзи, або целюлози з будь-яких відходів деревини чи опалого листя. Коли людина навчиться виготовляти великі будівельні блоки чи інші конструкційні елементи з вторинних полімерів або на основі відновлювальної природної сировини, а також суттєво зменшить енергетичні витрати на подібне великотоннажне виробництво – можна очикувати нової ери розвитку людства, економію надзвичайно цінної мінеральної сировини та широкі перспективи збереження природи в найближчому майбутньому.

Шляхи вдосконалення полімерів. Технологічні основи одержання полімерних матеріалів.

Як вже згадувалось, полімери промислового значення мають молекули з умовним розміром від тисяч до кількох мільйонів атомних одиниць маси, тому розмір молекул полімерів та їх хімічна будова є визначальними для прояву унікального комплексу властивостей (в тому числі здатності до переробки та отримання певної форми).

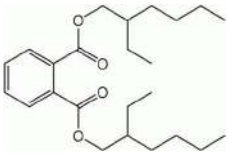
Проте, практично всі полімерні вироби, що нас оточують, виготовляються не з чистих полімерів. Окрім основної складової – полімеру або суміші полімерів, до складу так званого полімерного матеріалу (пластику) може входити ще декілька компонентів.

Чому так та навіщо полімерам ці «компаньони»?

Для надання необхідних властивостей виробам з полімерів, до полімерів додають інші компоненти (домішки), що виконують власні корисні функції. Відповідно до свого «призначення», ці домішки в складі полімерного матеріалу мають і власну назву – пластифікатори, барвники, наповнювачі (або армуючі складові), стабілізатори тощо.

Пластифікатори

Пластифікатори додають в полімери для розширення температурного діапазону експлуатації виробів (завдання пластифікаторів – зменшити крихкість полімерів за низьких температур). Вже знайомий нам полівінлхлорид без пластифікатора дуже крихкий навіть за кімнатної температури. Але додавання 30 % пластифікатора ді(2-етилгексил)-о-фталату (діоктилфталат, ДОФ) робить матеріал гнучким навіть за



ДОФ

невеликих мінусових температурах, завдяки чому ПВХ широко використовують для виготовленні садових шлангів. Пластифікатори можуть впливати й на інші властивості – вогнестійкість, хімічну і термічну стійкість, вартість тощо, і не завжди на користь споживачу.

Барвники

Відповідного до експлуатаційних вимог, або просто для надання полімерним виробам привабливого зовнішнього вигляду їх забарвлюють в різні кольори спеціальними сполуками, що мають назву *барвники* (органічні сполуки, розчинні в полімерах) або *пігменти* (нерозчинні тонкодисперні порошки, найчастіше неорганічної природи). Зробити це з металами або бетоном складніше. Найбільш вживаними пігментами для полімерів є TiO_2 та ZnO (білі), карбон (чорний), Cr_2O_3 (зелений), $NiO{\cdot}Sb_2O_3{\cdot}20TiO_2$ (жовтий), $Co_3(PO_4)_2$ (фіолетовий), Al (сріблястий), суміш Al та бронзи (золотий) та ін. Розчинні органічні барвники (або їхні суміші) мають більш складну хімічну структуру, але забезпечують назвичайно широкий вибір за кольорами та відтінками.

Наповнювачі

Наповнювачі – нерозчинні тверді частинки – додають в полімерні вироби для покращення, в першу чергу, механічних властивостей – міцності, жорсткості, здатності чинити опір при ударі, вигині тощо. Деякі наповнювачі можуть суттєво покращити термостійкість полімерів і навіть надати полімерному матеріалу електропровідності. Наповнювачі відрізняються своєю природою (мінеральні або органічні, в тому числі полімерні), походженням (природні або синтетичні), розміром та формою частинок. Як наповнювачі зі сферичними частинками або частинками неправильної форми використовують гарно розмелені вуглець, SiO_2, $CaCO_3$. До наповнювачів з частинками шаруватої форми відносяться тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, інші силікати (слюда, каолін) тощо. Наповнювачами з частинками видовженої форми є вуглецеві волокна та нанотрубки, базальт, полімерні волокна (поліпропілен, поліестери та поліаміди) та інші.

Стабілізатори

Стабілізатори додають до полімерних матеріалів з метою подовження їхнього терміну експлуатації. В залежності від їхньої функції стабілізатори розподіляють на УФ-стабілізатори (підвищують стійкість полімерів до УФ опромінення і сонячного світла; гетероциклічні сполуки), термостабілізатори (надають стійкість до підвищених температур, в тому числі в процесі переробки; органічні солі Ca та Zn, органічні сполуки стануму), антипірени (зменшують горючість полімерів; галогенвмісні органічні сполуки), антиоксиданти (захищають від окиснювального впливу кисню та

озону повітря; феноли, третинні аміни), біоциди (захищають матеріал від дії мікроорганізмів; металоорганічні сполуки).

Найбільш поширені полімери та їх застосування

Поліпропілен (PP)
Килими, харчові контейнери, меблева тканина

Поліетилен низької густини (LDPE)
Харчова упаковка (пакети, плівка), плівка для теплиць

Поліетилен високої густини (HDPE) Пластикова тара для молочних продуктів, миючих засобів

Полістирол (PS)
Одноразовий посуд, іграшки

Полівінілацетат (PVAc)
Фарби, клеї

Поліхлоропрен (Neoprene)
гідрокостюми

Поліметилметакрилат (PMMA)
Захисне та броньоване скло, прозорі поверхні теплиць, ангарів

Полівінілхлорид (PVC)
Шланги для поливу, декаративні панелі, рами металопластикових вікон

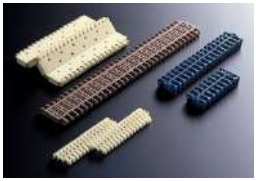
Політетрафлуорети-лен (PTFE, Тефлон)
Антипригарне покриття посуду, компонент сухих мастил

Акрилонітрил-бутадієн-строльний кополімер (ABS)
Захисна плівка для меблів, шоломи, з'єднання водогонів

Поліетилентерефталат (PET, PETE)
Прозорі пляшки для води, напоїв

Полікарбонат (PC)
Компакт-диски, захисні прозорі конструкції, спортивні товари

Меламіноформальдегідний полімер
Сувенірний пластиковий посуд



Поліфеніленсульфід (PPS)
Пластикові елементи конструкцій машин, електрообладнання

Поліаміди (PA)
Спорядження для альпінізму, пластикові шестерні

Епоксидні полімери
Клеї, лаки, ламінуючі покриття, наливна підлога

Фенолоформальдегідний полімер
Електричне обладнання, в'яжуче для ДСП та ДВП плит

Поліуретан (PU)
Будівельні піни, елементи взуття, теплоізоляційні покриття

РОЗДІЛ 1
Ідентифікація полімерів

Робота №1.1
Денситометрія. Визначення полімерів за їхніми фізичними властивостями

Загальні відомості

Природа мономера, або мономерів, з яких складаються макромолекули визначає не лише хімічні властивості полімеру (реакційну здатність, спорідненість до інших речовин, розчинність тощо) але й фізичні характеристики. І хоча порівняно з іншими речовинами всі полімери за сукупністю фізичних властивостей як правило розглядають як однорідний клас матеріалів, при більш детальному знайомстві з представниками полімерного світу стає зрозумілим, що кожен полімер має свій індивідуальний «характер» – комплекс властивостей, який чітко вирізняє його з-поміж інших полімерів. Розглянемо, наприклад, одну з основних фізичних характеристик будь-якого матеріалу – густину, що визначається як маса одиниці об'єму речовини. За своєю густиною полімери (мова йде саме про чисті індивідуальні полімери) належать до легких матеріалів, пересічні споживачі традиційно вважають, що густина всіх полімерів менша за густину води. Однак якщо уважно ознайомитися з характеристиками вже декількох найбільш популярних і росповсюджених полімерів вас може очікувати сюрприз – частина з них чудово тоне у воді.

Що ж визначає густину полімерів?

Мономер – це молекула яка займає певний об'єм простору навколо. Від об'єму цих «цеглинок», які утворюють гігантські за розміром макромолекули, рухливості окремих атомів (груп атомів), здатних або нездатних компактно розміститися в обмеженому просторі макромолекулярного клубка (макромолекули полімерів зазвичай приймають форму клубка) та впорядкованості мономерів (якщо їх декілька в структурі молекул полімеру) залежить розмір клубка макромолекули та щільність просторового пакування цих макромолекул, а отже і густина полімеру.

Нижче наведені орієнтовні показники густини для основних типів полімерів, що застосовуються в побуті:

Полімер	Міжнародне скорочення	Символ-позначка	Густина г/см^3
Поліпропілен	PP		0,90 – 0,91
Поліетилен низької густини *або* Поліетилен високого тиску	LDPE		0,92 – 0,94

Полімер	Міжнародне скорочення	Символ-позначка	Густина г/см^3
Поліетилен високої густини *або* Поліетилен низького тиску	HDPE		0,95 – 0,97
Полістирол (піна) Полістирол	PS		< 1,00 1,04 – 1,05
Полівінілхлорид *гнучкий* Полівінілхлорид *жорсткий*	PVC		1,16 – 1,35 1,30 – 1,58
Поліетилентерефталат	PET		1,29 – 1,40

Посуд, матеріали, обладнання:
Флакон пеніциліновий – 4 шт
Пінцет
Піпетка 5 мл – 1 шт
Груша гумова – 1 шт
Ложка для реактивів – 1 шт
Серветки

Реактиви:
Натрій хлорид, NaCl
Ізопропанол
Рослинна олія
Дистильована вода

Техніка безпеки
Ізопропанол і-C_3H_7OH – надзвичайно легкозаймиста рідина, легко випаровується. Працювати з ізопропанолом треба в приміщенні, в якому відсутні джерела відкритого вогню та забезпечується вентиляція. Посуд з ізопропанолом не залишати відкритим без необхідності, уникати вдихання парів, що може спричинити головний біль, запаморочення.

Хід роботи:

А) Приготування 10 %-го водного розчину NaCl з густиною 1,07 г/см^3

Розрахувати масу NaCl, яку потрібно взяти для одержання 7 мл 10 %-го розчину NaCl. Зважити розраховану наважку натрій хлориду, додати потрібний об'єм дистильованої води.

Б) Приготування 46 об%-го водного розчину ізопропілового спирту з густиною 0,94 г/см^3

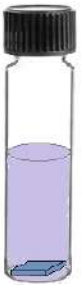
Розрахувати об'єм ізопропілового спирту та дистильованої води, які потрібно змішати для одержання 7 мл 46 об%-го розчину ізопропілового спирту. Змішати

компоненти для отримання розчину.

В) Ідентифікація зразків полімерів

1. Приготувати 4 пеніцилінові флакони з рідинами відомої густини: дистильована вода (№1; ρ = 1,00 г/см^3), 10 %-й розчин NaCl (№2; ρ = 1,07 г/см^3), 46 об%-й розчин ізопропілового спирту (№3; ρ = 0,94 г/см^3) та рослинна олія (№4; ρ = 0,918 г/см^3).
2. Всі операції зі зразками полімерів проводити за допомогою пінцета!!!

3. Тримаючи зразок полімеру пінцетом відрізати або відламати шматочок розміром близько 5 × 5 мм, він не повинен містити тріщини та пустоти!
4. Занурити шматочок полімеру в тест-рідину №1, обережно збовтати для видалення бульбашок повітря (якщо вони є) з поверхні зразка полімеру та спостерігати його поведінку (плаває на поверхні, *П*, чи тоне, *Т*). Спостереження занести в таблицю.
5. Дістати зразок з тест-рідини пінцетом та за допомогою серветки видалити залишки рідини з поверхні полімеру.



6. Повторити процедуру пп. 4-5 в інших тест-рідинах використовуючи той самий шматочок полімеру. Всі спостереження занести в таблицю.

УВАГА!!! Тестування в розчині №4 повинно бути останнім для кожного полімеру, оскільки масло важко видалити з поверхні повністю, що призведе до забруднення інших тестових розчинів та спотворення результатів експерименту.

7. Провести аналогічні випробування (пп. 3-5) для інших полімерів.
8. Проаналізувати одержані результати та спробувати ідентифікувати полмери за оціночними показниками їх густини.

Зразок	**Дистильована вода (№1) ρ = 1,00 г/см^3**	**10 % розчин NaCl (№2) ρ = 1,07 г/см^3**	**46% розчин і-C_3H_7OH (№3) ρ = 0,94 г/см^3**	**Рослинна олія (№4) ρ = 0,918 г/см^3**	**Що за полімер?**

Робота №1.2

Піролітичний аналіз. Визначення полімерів по впливу відкритого полум'я

Загальні відомості

Одним з важливих та цікавих способів ідентифікації полімерів є тест з відкритим полум'ям. Даний спосіб дає точні результати, коли використовуються «чисті» полімери, а не їх суміші, та такі, що не містять вогнезахисні домішки (як, наприклад, антипірени – сполуки, що уповільнюють горіння або попереджують займання полімерного матеріалу під дією відкритого полум'я), здатні впливати на результати аналізу.

Зазвичай, піролітичний аналіз складається з трьох процедур/частин, які дозволяють точніше розрізнити окремі типи полімерів, якщо інші тести не дали чіткої відповіді:

- *тест на плавлення*. Цей експеримент дозволяє визначити чи є полімер термопластичним (здатний плавитися) або термореактивним (не здатний плавитися, за високих температур починає розкладатися);
- *тест на відкрите полум'я*. Основний метод піролітичного аналізу, який за поведінкою полімеру у відкритому полум'ї дозволяє відрізнити його від інших полімерів. При цьому враховуються наступні критерії: чи горить полімер, чи продовжується горіння після видалення з джерела полум'я, яким є колір полум'я та запах продуктів згорання, чи супроводжується горіння димом та яким є його колір, а також інші ознаки, притаманні полімерам різного типу;

Позначка	Полімер	Характер горіння	Запах	Поведінка полімеру при горінні	При видаленні з полум'я
	Поліетилентерефталат (PET)	Горить повільно	Солодкуватий	Плавиться, утворює бульбашки, капає, слабкий білий дим	Горить
	Поліетилен (LDPE, HDPE)	Горить швидко, блакитне полум'я з жовтими сполохами	Парафінової свічки	Плавиться та капає, білий дим	Горить
	Полівінілхлорид (PVC)	Горить за наявності зовнішнього джерела полум'я	Подразнюючий	Плавиться	Затухає
	Поліпропілен (PP)	Горить повільно, блакитне полум'я з жовтими сполохами	Солодкуватий	Плавиться та капає	Горить

Позначка	Полімер	Характер горіння	Запах	Поведінка полімеру при горінні	При видаленні з полум'я
	Полістирол (PS)	Горить швидко, жовте полум'я	Подразнюючий	Густий чорний дим з частинками сажі	Горить
	Полікарбонат (PC)	Горить повільно, жовте полум'я	Солодкуватий, ароматичний	Чорний дим з частинками сажі	Затухає
	Поліметилметакрилат (PMMA)	Горить швидко, яскраве жовте полум'я	Подразнюючий, іноді схожий на фруктовий	Плавиться, утворює бульбашки, невеликий чорний дим	Горить
	Полісилоксан (силікон)	Не горить	-	Не горить, деформується	-
	Поліаміди (PA, nylon)	Блакитне полум'я з жовтими сполохами	Горілого волосся	Плавиться та капає	Горить

- *тест з мідною проволокою*. Розжареною мідною проволокою торкаються полімеру, після чого вносять проволоку у відкрите полум'я і за забарвленням полум'я в зелений колір визначають наявність атомів галогенів в хімічний структурі деяких полімерів (наприклад, цей тест є позитивним для полівінілхлориду).

Посуд, матеріали, обладнання:
Джерело полум'я (запальничка, газовий пальник)
Скляна паличка
Пінцет
Мідна проволока
Алюмінієва фольга

Техніка безпеки
Відкрите полум'я та розжарені предмети можуть спричинити сильні опіки. Працювати потрібно обережно в засобах індивідуального захисту. **ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ торкатися полум'ям чи розжареними предметами волосся, шкіри, одягу, меблів тощо.**

Хід роботи:
А) Тест на плавлення
Нагріти на пальнику скляну паличку або металевий стержень до червоного

розжарювання та торкнутися зразка полімеру, обережно натискаючи на стержень:

- якщо спостерігається розм'якшення та плавлення зразка полімеру, то полімер є термопластом (здатний плавитися завдяки незшитій лінійній структурі макромолекул).

- якщо полімер не розм'якшується, а в місці контакту з розпеченим стержнем утворюється обвуглена ділянка з частково розкладеним полімером – полімер, найбільш ймовірно, є термореактивним (не здатний плавитися оскільки макромолекули «зшиті» у просторову структуру).

Б) Тест на відкрите полум'я

Шматок полімеру розміром 1 см × 2 см тримаючи пінцетом внести в полум'я пальника, а через 3-5 сек видалити зразок з полум'я, спостерігаючи за поведінкою полімеру як у полум'ї, так і після видалення з нього. Якщо полімер продовжує горіти після видалення з полум'я, його необхідно загасити швидким видихом повітря, після чого необхідно оцінити наслідки впливу відкритого полум'я на досліджуваний полімер. Після фіксування всіх спостережень зразок охолодити зануренням в воду. Всі спостереження вносити в таблицю.

Зразок	**Характер горіння**	**Запах***	**Поведінка полімеру при горінні**	**При видаленні з полум'я**	**Що за полімер?**

* Ця характеристика дуже специфічна та залежить від особливостей організму та сприйняття кожної людини. Не варто обгрунтовувати висновки саме за цим показником

Проаналізувати отримані результати спостережень, спробувати визначити тип досліджуваних полімерів.

В) *Тест з мідною проволокою*

Нагріти кінець мідної проволоки, тримаючи її пінцетом, в полум'ї пальника до жовтого розжарювання. Швидко доторкнутися розжареним кінцем проволоки зразка полімеру і знову повернути його у полум'я пальника. За наявності в хімічній структурі полімеру атомів галогенів (Хлору, Cl, або Флуору, F) полум'я забарвлюється в яскравий зелений колір. До таких полімерів відносяться полівінілхлорид, гумоподібний хлорований поліетилен, флуор-вмісні полімери (тефлон).

Контрольні запитання:

1. Яким чином в побуті можна визначити полімер, з якого виготовлений той чи інший виріб і навіщо це потрібно?
2. Які чинники можуть викривити результати ідентифікації полімерів і як цього можна уникнути?
3. Що означає трикутних зі стрілочок в маркуванні полімерів?

РОЗДІЛ 2
Одержання синтетичних полімерів. Технології виробництва полімерних матеріалів

Робота №2.1
Алкідні смоли. Синтез гліфталевої смоли

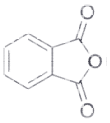
Загальні відомості

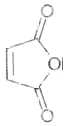
Алкідні смоли за своєю хімічною будовою є поліестерами. На відміну від звичайних естерів, які одержують взаємодією спиртів з органічними або неорганічними кислотами (та їх похідними), поліестери одержують взаємодією багатоатомних спиртів (які в промисловості мають назву «поліоли», тобто містять 2 та більше гідроксильних груп) з дикарбоновими кислотами або їхніми ангідридами. Термін «алкід» походить від анг. «alcid», утвореного поєднанням двох слів – ***al***cohol (анг. «спирт») та a***cid*** (анг. «кислота»).

В промисловості алкідні смоли одержують взаємодією

ангідридів органічних кислот:

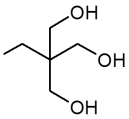
фталевого ангідриду *або* малеїнового ангідриду

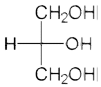


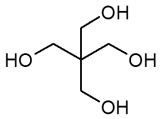


та **багатоатомних спиртів:**

триметилолпропану *або* гліцерину, *або* пентаеритролу







Для зменшення крихкості промислових продуктів, що містять алкідні смоли, до їх складу в процесі одержання, зазвичай додають ненасичені жирні кислоти або їх естери гліцерину, що утворюються в результаті гідролізу рослинних олій, наприклад, лляної.

Алкідні смоли є основними складовими фарб та прозорих покриттів на неводній основі, що мають безліч галузей застосування. Світовий об'єм виробництва алкідних смол перевищує 200 тис. тон/рік.

Посуд, матеріали, обладнання:
Порцелянова ступка
Шпатель для реактивів
Піпетка Пастера
Пробірка
Електрична плитка з пісочною банею
Предметне скло
Пензлик

Реактиви:
Фталевий ангідрид (ангідрид 1,2-бензендікарбонової кислоти)
Гліцерин (1,2,3-пропантріол)
Етанол

Техніка безпеки
Фталевий ангідрид – тверда речовина, при підвищеній температурі здатна випаровуватися. При контакті зі шкірою або слизовими оболонками може спричинити подразнення.
Етанол – надзвичайно легкозаймиста рідина, легко випаровується. Працювати з етанолом треба в приміщенні, в якому відсутні джерела відкритого вогню та забезпечується вентиляція. Посуд з етанолом не залишати відкритим без необхідності, уникати вдихання парів, що може спричинити головний біль, запаморочення.

Хід роботи:
1. В порцеляновій ступці розтерти в порошок 2 г фталевого ангідриду.
2. З розтертого в порошок фталевого ангідриду взяти точну наважку 1,5 г та обережно перенести її в пробірку.
3. За допомогою піпетки Пастера обережно додати в пробірку з фталевим ангідридом 1 мл гліцерину.
4. Пробірку обережно нагріти на пісочній бані за температури 150°С протягом 15 хв. В результаті реакції утворюється прозора рідка маса гліфталевої смоли.
5. Невелику кількість смоли ОБЕРЕЖНО вилити з пробірки на предметне скло і залишити до повного затвердніння і утворення твердої прозорої маси.
6. До частини смоли, що залишилась в пробірці, додати невелику кількість етанолу

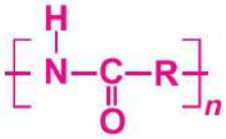
(0,5-1 мл, або більше в разі необхідності) та нагріти протягом 5-7 хв до розчинення смоли.

7. За допомогою пензлика отриманий розчин нанести на обрану поверхню, роль якої може виконувати шматок деревини, фанери, камінчик тощо, та залишити до повного випаровування розчинника та утворення міцного блискучого покриття.

Робота №2.2
Синтез поліаміду-6,10 (нейлону) методом поліконденсації на межі поділу фаз

Загальні відомості

Поліаміди є одними з найбільш розповсюджених полімерів. Їхньою характерною особливістю, що відрізняє їх від інших полімерів та надає певні надзвичайно цінні для людини властивості, є наявність так званих «амідних» хімічних зв'язків, що з'єднують залишки мономерів в полімерному ланцюзі:



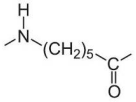
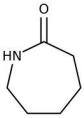
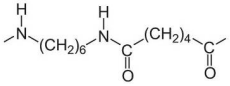
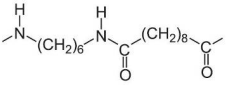
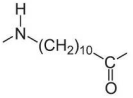
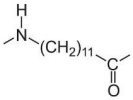
Коли ми говоримо про поліаміди ми зазвичай маємо на увазі саме синтетичні (одержані в промисловості) полімери з нафтохімічної сировини. Хоча молекули природних полімерів – білків (шовк, шкіра, хутро, ензими тощо), що складають основу життя на нашій планеті, є природними представниками поліамідів.

Найбільш відомим представником синтетичних поліамідів є нейлон. Цю назву у 1937 році дав першим зразкам поліамідів на основі аліфатичних мономерів (мають лінійну структуру) їх винахідник, відомий американський хімік В. Карозерс, співробітник всесвітньо відомого виробника хімічної продукції – корпорації DuPont.

Існує декілька методів одержання поліамідів, але досі основними залишаються методи конденсації діамінів та дикарбонових кислот (або їхніх похідних) та каталітичне розкриття циклічного мономеру – капролактаму.

З часу винайдення поліамідів їх асортимент значно розширився – аліфатичні екологічно безпечні поліаміди (наприклад натрій поліаспартат), ароматичні поліаміди (наприклад, надміцний Kevlar©), поліаміди змішаної структури (надзвичайно хімічно та термічно стійкі Ultramid T чи Zytel HTN) та інші.

Класична комерційна номенклатура лінійних аліфатичних поліамідів, що відомі під маркою «нейлон», базується на позначенні кількості атомів Карбону, що входять до складу мономерних фрагментів полімеру. Якщо мономерів декілька, то першою цифрою позначається кількість атомів С в залишку діаміна, а другим – кількість атомів Карбону в залишку дикарбонової кислоти:

Аліфатичний поліамід	Мономерна ланка	Застосування
нейлон-6		Щетина щіток для чищення
Нейлон-6, також відомий нам під назвою «капрон», одержують з капролактаму – циклічного аміду, який можна розглядати як продукт дегідратації (втрати H_2O) молекули 6-аміногексанової кислоти		
нейлон-6,6		Зносостійке килимове покриття
нейлон-6,10		Застібки-блискавки
нейлон-11		Пластикові шестерні, ручки для дверей, кухонного приладдя
нейлон-12		Окремі елементи взуття для зимового спорту, еластичні з’єднання повітро- та паливопроводів

Поліаміди забеспечують потреби людства в надзвичайно різноманітних напрямах, завдяки своїй високій міцності, еластичності, стійкості до тертя та іншим цінним характеристикам. З полімерів даного типу роблять волокна та тканини для виготовлення одягу та килимів.

Наприклад до складу дитячого одягу входять волокна поліаміду-6 з наночастинками TiO_2, що є потужними поглиначами ультрафіолетових променів, таким чином одяг захищає ніжну дитячу шкіру від небезпечного впливу сонячного випромінювання.

Завдяки безпечності для організму людини, високій міцності при низьких температурах, гарним бар'єрним властивостям (здатність не пропускати молекули кисню повітря та різноманітні органічні молекули, що відповідальні за аромат їжі), поліамідна плівка широко використовується для вакуумної упаковки продуктів харчування.

Мотузки, як елемент захисного спорядження для альпінізму та розваг виготовлені з поліаміду.

Автомобільні подушки безпеки, виготовлені з нейлону, захищають життя водіїв та пасажирів.

Захисні властивості поліаміду працюють навіть для найменших. Підгузки з сорбентом на основі екологічно безпечного поліаспартаму.

Висока міцність поліаміду марки Kevlar забезпечує його широке розповсюдження в усіх сферах нашого життя – від військового устаткування та амуніції до будівництва, спорту, автотоварів.

Існують різні методи одержання поліамідів, які в залежності від хімічної будови кінцевого полімеру, можуть значно відрізнятися. В цій роботі ми познайомимося з класичним та дуже показовим лабораторним методом одержання нейлону-6,10 шляхом поліконденсації двох високореакційних сполук – гексаметилендіаміну та хлорангідриду себацинової кислоти на межі поділу фаз. Схема реакції утворення цього поліаміду є наступною:

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + ClOC(CH_2)_8COCl \rightarrow -[NH(CH_2)_6NH-CO(CH_2)_8CO]_n- + 2HCl$$

Унікальність даного способу полягає в тому, що мономери розчиняються кожен в своєму розчинннику, що не змішуються між собою, при цьому кожен може розчинити лише один мономер. Ці розчини є стабільними і можуть зберігатися тривалий час. Якщо ж обережно злити ці два розчини, так, щоб розчин з меншою густиною утворив окремий шар над іншим, більш густим, на межі поділу між обома шарами рідини відбувається взаємодія між діаміном та хлорангідридом дікарбонової кислоти. Шар полімеру на межі поділу обох фаз виконує роль так званого бар'єру. При механічному видаленні полімерної плівки, наприклад витягуванням, звільняється поверхня контакту між шарами рідин, і реакція починається знов. Якщо видалення полімеру зупинити, реакція припиняється.

Посуд, матеріали, обладнання:
Стакан хімічний 50 мл – 2 шт
Стакан хімічний 100 мл – 1 шт
Шпатель для реактивів – 2 шт
Піпетка Пастера
Мірний циліндр 25 мл
Пінцет
Дерев'яна паличка

Реактиви:
Себацил хлорид (хлорангідрид себацинової кислоти)

Гексаметилендіамін (1,6-діаміногексан)

NaOH
Гексан
Фенолфталеїн, спиртовий розчин
Дистильована вода

Техніка безпеки

Гексаметилендіамін, $H_2N(CH_2)_6NH_2$ – тверда речовина. Працювати з ним потрібно обережно. При контакті зі шкірою або слизовими оболонками може спричинити подразнення.

Себацил хлорид, $ClOC(CH_2)_8COCl$ – рідина з високою корозійною здатністю. При контакті зі шкірою або слизовими оболонками може спричинити подразнення. При взаємодії з вологою повітря утворює HCl.

Гексан, C_6H_{14} – надзвичайно легкозаймиста рідина, легко випаровується. Працювати з гексаном треба в приміщенні, в якому відсутні джерела відкритого вогню та забезпечується вентиляція. Посуд з гексаном не залишати відкритим без необхідності, уникати вдихання парів, що може спричинити головний біль, запаморочення.

Натрій гідроксид, NaOH – є їдкою речовиною, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з ним треба обережно, наважку брати лише за допомогою спеціального шпателя. Не можна торкатися реактиву руками!!! Натрій гідроксид є дуже гігроскопічним, тому наважки слід брати швидко, а ємність з досліджуваною речовиною не слід залишати відкритою без необхідності.

Хід роботи:

Приготування розчинів.

А) Приготування розчину гексаметилендіаміну $H_2N(CH_2)_6NH_2$*:*

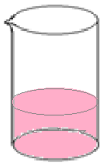
Наважку 1,5 г $H_2N(CH_2)_6NH_2$ та 0,5 г NaOH розчинити в 25 мл дистильованої води. До отриманого розчину додати 1-2 краплі розчину індикатору фенолфталеїну.

Б) Приготування розчину себацил хлориду $ClCO(CH_2)_8COCl$*:*

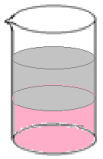
Для приготування розчину піпеткою Пастера відібрати 1 мл себацил хлориду і додати 25 мл гексану.

Одержання поліаміду-6,10.

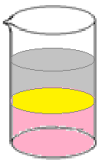
1. В окремий хімічний посуд (хімічний стакан або стаканчик Бюкса) обережно налити (приблизно на 1/3 об'єму стакана) лужний розчин гексаметилендіаміну, забарвлений фенолфталеїном. Індикатор необхідний для кращої візуалізації межі поділу двох розчинів, що не змішуються.



2. *Повільно, уникаючи перемішування розчинів* додати розчин себацил хлориду в гексані, який утворює верхній прозорий шар. Найкраще це робити за допомогою піпетки Пастера, повільно випускаючи розчин на стінку стакану. Уникати поштовхів чи різких рухів, що можуть призвести до перемішування шарів розчинів.



3. Одразу при додаванні розчину себацил хлориду можна спостерігати утворення плівки поліаміду на межі поділу верхньої та нижньої фаз (позначено жовтим кольором на малюнку).



4. Обережно занурити пінцет в реакційний розчин, захватити центральну частину плівки поліаміду та обережно потягнути її вгору з розчину.
5. Тонке волокно, що при цьому утворюється, намотати на дерев'яну паличку. Процес утворення полімеру буде тривати до повного витрачання мономерів.

Не торкатися утвореного полімеру до промивки, оскільки він містить частину сполук, ще не прореагували!

6. Отримане волокно ретельно промити невеликою кількістю етанолу або проточною водою та висушити. Після сушки можна перевірити міцність волокна, стійкість до зламу, здатність плавитися тощо.

Робота №2.3
Технологія виробництва штучного шовку

Загальні відомості

Загальна назва *хімічні волокна* об'єднує текстильні волокна, які виготовляються з природних або синтетичних органічних полімерів, а також неорганічних сполук.

За видом сировини розрізняють *штучне волокно* – отримане з природних полімерів шляхом їх хімічної модифікації (віскоза, ацетатний та мідно-аміачний шовк тощо), та *синтетичне волокно* – отримане з синтетичних органічних полімерів, здатних до утворення волокон (поліестер, поліамід, поліакрилонітрил, поліуретан та ін.).

Вперше думка про те, що людина може створити процес, подібний до отримання натурального шовку, в якому в організмі гусені шовкопряду виробляється в'язка рідина, здатна тверднути на повітрі з утворенням тонкого міцного волокна, була висловлена французьким вченим Р. Реомюром ще в 1734 році. Виробництво першого хімічного (штучного) волокна було організовано у Франції в м. Безансоні у 1890 р і засновано не переробці розчину етеру целюлози (нітрат целюлози), який використовувався в промисловості у виробництві бездимного пороху і деяких видів пластмас. З того часу технологія отримання так званих хімічних волокон та їх асортимент суттєво розширився.

В наш час виробництво синтетичних волокон розвивається швидше, ніж виробництво штучних волокон, що пояснюється доступністю сировини і різноманітністю властивостей вихідних синтетичних полімерів, що дозволяє отримати широкий спектр готових матеріалів з широким діапазоном експлуатаційних характеристик. Тоді як можливості для варіювання властивостей штучних волокон доволі обмежені, оскільки їх формують практично з одного полімера – целюлози або її похідних.

Познайомитися ближче з принципами та основними стадіями технології виробництва штучних волокон в лабораторних умовах можна на прикладі мідно-

аміачного волокна. При розчиненні бавовни у мідно-аміачному розчині (розчин основного карбонату двовалентного купруму $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ в концентрованому розчині амоніаку) утворюється так звана комплексна мідно-аміачна сполука, розчинна у воді, яка надає розчину красиве темно-синє забарвлення. При виливанні цього розчину у розчин кислоти або лугу відбувається руйнування комплексу і виділення целюлози у вигляді нерозчинної у воді маси. Якщо розчин мідно-аміачного комплексу витискати у кислоту або луг у вигляді тонких струменів, целюлоза буде випадати з розчину у вигляді тонких ниток.

Робота складається з двох частин – отримання основного карбонату купруму та безпосередньо виготовлення штучних волокон.

Частина 1. Отримання основного карбонату міді (II)

Загальні відомості:

Основний карбонат купруму $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ має вигляд тонкозернистого аморфного порошку з густиною 4,0 г/см^3. При нагріванні до 150°С не змінюється, при 200°С розкладається і чорніє, перетворюючись на CuO. Основна сіль нерозчинна у воді, розчиняється в кислотах з утворенням відповідних солей купруму, а також у водних розчинах ціанідів, амоніаку, його солей і лужних карбонатів з утворенням відповідних комплексних сполук купруму.

Посуд, матеріали, обладнання:
порцелянова ступка – 1 шт.
стакан хімічний (не менше 200 мл) – 1 шт.
лійка Бюхнера – 1 шт.
фільтрувальний папір
шпатель для реактивів – 1 шт.
магнітна мішалка з підігрівом

Реактиви:
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
$NaHCO_3$
розчин $BaCl_2$
дистильована вода

Техніка безпеки
Нагрівання розчинів слід проводи дотримуючись загальних вимог техніки безпеки: використовувати лише термостійкий посуд – колби або стакани, об'єм розчину, що нагрівається не повинен перевищувати 2/3 номінального об'єму посуду. Нагрівання та кип'ятіння розчинів слід проводити при помірному нагріванні і перемішуванні, щоб уникнути розбризкування рідини.
Змішування розчинів, що супроводжується виділенням газоподібних продуктів, слід проводити обережно, приливаючи один розчин до другого невеликими порціями, додаючи нову порцію лише після завершення виділення пухирців газу.

Хід роботи:

1. В порцеляновій ступці розтерти і рівномірно змішати 12,5 г сухої солі $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і 9,5 г сухого $NaHCO_3$.

2. Налити 100 мл дистильованої води у хімічний стакан об'ємом не менше 200 мл, опустити в стакан магнітний стрижень і нагріти воду до кипіння на магнітній мішалці.
3. Отриману суміш солей невеликими порціями внести у киплячу воду при швидкому перемішуванні. В результаті реакції відбувається активне виділення CO_2, внаслідок чого розчин сильно вспінюється. Тому кожну наступну порцію суміші солей $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і $NaHCO_3$ необхідно додавати лише ПІСЛЯ звільнення поверхні розчину від піни.
4. Після завершення реакції суміш прокип'ятити протягом 10-15 хв. В результаті реакції утворюється основний карбонат міді (II) у вигляді суспензії, що швидко осідає.
5. Після відстоювання осадок ретельно промити дистильованою водою методом декантації до негативної реакції промивних вод на йон SO_4^{2-} (проба з розчином $BaCl_2$).
6. Зазвичай отриманий основний карбонат купруму відділяють від надлишків води на лійці Бюхнера і сушать за температури 80-100 ^oC.
7. Але наступний експеримент не потребує додаткової обробки одержаного продукту, тому подальші роботи проводять з вологим осадом основного карбонату купруму.

Частина 2. Отримання мідно-аміачного волокна

Посуд, матеріали, обладнання:
стакан хімічний 50 мл – 1 шт.
чашка Петрі – 1 шт
медичний шприц (5 або 10 мл) – 1 шт.
пінцет
скляна паличка
фільтрувальний папір
ложка для реактивів – 1 шт.
магнітна мішалка

Реактиви:
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
амоніак (25%)
оцтова кислота (20%)
бавовняна вата
дистильована вода

Техніка безпеки
Концентровані розчини **оцтової кислоти** та **амоніаку** мають специфічний різкий та їдкий запах, потрапляючи на шкіру викликають її подразнення. Оцтова кислота та амоніак легко випаровуються з розчинів, їх пари викликають подразнення слизових оболонок очей та дихальних шляхів. Працювати з ними треба у витяжних шафах і добре провітрюваних приміщеннях.

Хід роботи:
1. В чистий стакан внести 5 г $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ і додати 10 мл 25% розчину амоніаку, ретельно перемішати до повного розчинення солі і утворення мідно-аміачного

розчину темно-синього кольору.

2. Приготувати прядильний розчин. Для цього у мідно-аміачному розчині розчиняти невеликі шматочки бавовняної вати до утворення розчину з консистенцію густого сиропу.
3. У чашку Петрі налити оцтову кислоту, у шприц відібрати прядильний розчин і обережно натискаючи на поршень шприца витискати у кислоту волокно, повільно протягуючи його крізь кислоту за допомогою пінцета.
4. Готове волокно намотати на скляну паличку і просушити на повітрі.

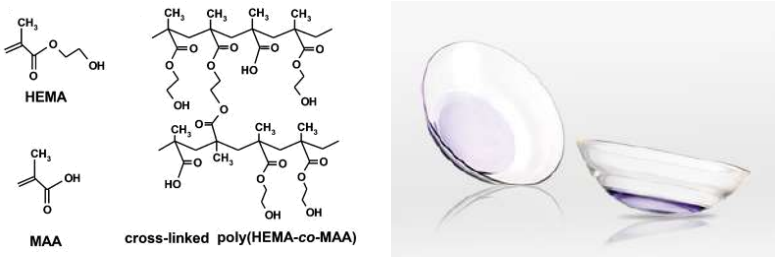
Робота №2.4
Основи виробництва контактних лінз

Загальні відомості

Однією з найважливіших областей застосування полімерів є медицина – від упаковки для лікарських засобів, контейнерів для біологічних середовищ, компонентів систем життєзабезпечення та різноманітних покриттів до безпосереднього використання полімерів в лікуванні або корекції певних фізичних вад і хвороб (корекція зору, різноманітні імпланти тощо). І якщо для першої групи напрямів застосування медицина є лише одним з варіантів, то друга частина є більш вимогливою і вибагливою, адже ці полімери будуть безпосередньо контактувати з нашим організмом, а отже за своїми характеристиками і властивостями повинні бути максимально наближені до звичних нашому організмові біологічних матеріалів.

Тканини нашого організму, в залежності від їх типу, на 70-95 % складаються з води, отже і полімерні матеріали, які будуть виконувати роль їх замінників, повинні вміти утримувати в собі таку кількість води (наприклад, штучна шкіра, що виконує захисну і транспортну функцію в процесі загоєння ран поки не завершиться процес регенерування власне живої шкіри). З цим завданням успішно справляються особливі полімерні матеріали – полімерні гідрогелі, що синтезуються з гідрофільних полімерів, часто мають просторово зшиту структуру і здатні поглинати (сорбувати) і утримувати в собі воду і різноманітні водні розчини.

Для кращого розуміння, що таке гідрогелі і як їх отримують, познайомимося з їх конкретним представником, що має практичне застосування як матеріал для виготовлення контактних лінз. Існує декілька видів полімерів, що використовуються для виготовлення контактних лінз, одним з варіантів є гідрогелі на основі зшитого та насиченого водою іоногенного полімеру, який одержано полімеризацією двох ненасичених органічних сполук (мономерів) – 2-гідроксиетилметакрилату (англ. HEMA) та метакрилової кислоти (англ. MAA). Структурні формули мономерів та будова сітчастого (зшитого) полімеру зображені на рисунку ліворуч.



Вода (або, точніше, водний розчин солей), що міститься в гідрогелевих контактних лінзах надає їм м'якість та еластичність, що робить їх комфортними для використання.

Слід відзначити, що сам гідрогелевий матеріал не є лінзою апріорі, для цього йому необхідно надати специфічну викривлену форму, яка забезпечить необхідне фокусування променів світла відповідно до потреб зорової корекції. На сучасному виробництві потрібна форма лінз досягається двома шляхами:

- безпосереднє формування лінзи у формах з відповідною геометрією,
- виготовлення заготовок з гідрогелю у вигляді дисків з наступною механічною обробкою для надання необхідної форми.

Спробуємо і ми отримати «заготовку» для лінз.

Посуд, матеріали, обладнання:
Пеніциліновий флакон 10 мл
Стакан хімічний 50 мл
Шприц 2 мл[1)]
Форма для фотополімеризації[1)]
УФ випромінювач (Gel cure lamp) потужністю не менше 20 Вт[1)]
Водяна баня[2)]

Реактиви:
2-гідроксиетилметакрилат (HEMA)
Метакрилова кислота (MAA)
Триетиленгліколь диметакрилат[1)]
Ініціатор фотополімеризації Darocure 1173[1)]
N,N-метилен-біс(акриламід)[2)]
Амоній персульфат[2)]
0,8 % розчин NaCl

Техніка безпеки
Ацетатна кислота має подразнюючу дію на органи дихання та шкіру. Працювати необхідно у добре вентильованому приміщенні в засобах індивідуального захисту.
Акрилові мономери – мають подразнюючу дію на органи дихання та шкіру. Працювати необхідно у добре вентильованому приміщенні в засобах індивідуального захисту.
Амоній персульфат – сильний окисник, подразнює шкіру. Працювати необхідно в засобах індивідуального захисту.
УФ-світло – може спричинити опік органів зору. При роботі використовувати УФ-захисні окуляри.

Хід роботи:

1) метод фотополімеризації

В посуді об'ємом 10 мл (пеніциліновий флакон) змішати 1 г 2-гідроксиетилметакрилату (HEMA), 1 г метакрилової кислоти (MAA) та 0,05 г триетиленгліколь диметакрилату (зшиваючий мономер). Після отримання гомогенного розчину до суміші додати 0,03 г ініціатора фотополімеризації Darocure 1173 та ретельно перемішати у темному (!!!) місці. Рідку суміш мономерів та ініціатора за допомогою шприца залити в закриту прозору скляну форму, вкриту зсередини прозорою полімерною плівкою, у вигляді шару товщиною 0,5 мм. Форму розмістити в УФ випромінювач (Gel cure lamp) та опромінити УФ світлом з довжиною хвилі 365 нм протягом 30 хв. Отриману плівку полімеру витримати 12 год в ізотонічному (0,8 %) розчині NaCl для насичення плівки та утворення гідрогелю.

2) радикальна полімеризація в розчині.

УВАГА!

Синтез проводиться в інертному середовищі, що створюється шляхом повільного пропускання інертного газу протягом 30 хв. через готові робочі розчини безпосередньо перед їх змішуванням. За відсутності інертного газу (N_2, Ar) в роботі слід використовувати підготовлену дистильовану воду. Для цього дистильовану воду нагрівають до кипіння в максимально заповненому скляному посуді, після чого посуд закривають корком та охолоджують до кімнатної температури! Підготовку води проводять безпосередньо перед синтезом.

В посуді об'ємом 10 мл (пеніциліновий флакон) повільно змішати 1 г 2-гідроксиетилметакрилату (HEMA), 1 г метакрилової кислоти (MAA), 2 г підготовленої дистильованої води та 0,05 г зшиваючого мономеру N,N-метилен-біс(акриламіду) до отримання гомогенного розчину. Потім до суміші обережно додати розчин 0,05 г амоній персульфату в 1 г підготовленої дистильованої води, обережно перемішати (не збовтуючи !!!) та витримати на водяній бані за температури 70 ^{o}C протягом 1 год. Отриманий гель дістати з посуду, нарізати на зразки у вигляді пластинок товщиною 0,5-1 мм і витримати протягом 12 год в ізотонічному (0,8 %) розчині NaCl для насичення плівки та утворення гідрогелю.

РОЗДІЛ 3
Принципи ресурсозбереження та раціонального природокористування. Біополімери. Переробка та вторинне використання полімерів

Робота №3.1
Технологія модифікування крохмалю. Плівкові матеріали на його основі

Загальні відомості

Використання відновлювальної природної сировини замість мінеральної у виробництві полімерних матеріалів (полімерна тара, побутові вироби тощо) є на сьогодні одним з найважливіших напрямків розвитку сучасної промисловості. Цей підхід не лише забезпечує збереження мінеральної сировини та її використання для більш важливих потреб, а також дозволяє зменшити наслідки забруднення довкілля, що досягло на даний час жахливого масштабу.

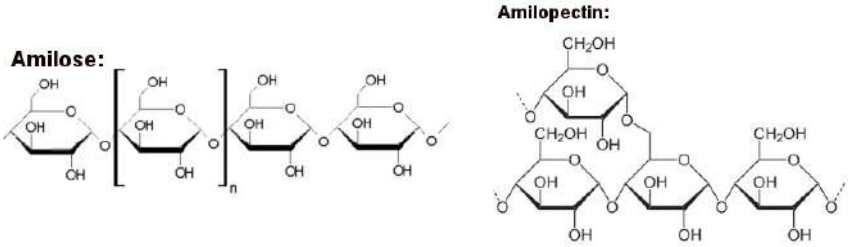
Найчастіше для виготовлення матеріалів побутового призначення застосовуються поліолефіни – поліетилен та поліпропілен. Їхня кількість серед всього об’єму побутових відходів за даними на рік складає більше 25 %. Спроби надати даним матеріалам здатність до фотоокисної деградації, як основного механізму руйнування поліолефінів, що не піддаються звичайній біологічній деструкції, у природних умовах,

виявилися неефективними, а постійне зростання їх виробництва, особливо у країнах з нерозвиненою економікою, продовжує погіршувати стан навколишнього середовища.

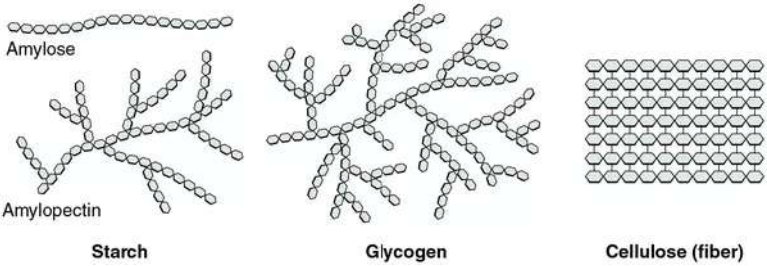
З точки зору вирішення проблем утилізації відходів, природні полімери мають суттєву перевагу над синтетичними. Протягом мільйонів років біологічні системи нашої планети навчилися легко руйнувати матеріали природного походження за допомогою широкого набору природних ферментів та використовувати продукти руйнування для власних потреб. Звичайно цей шлях «природної» утилізації для штучних (синтетичних) полімерних матеріалів, які з'явилися усього 150-200 років тому, є практично неможливим, а нові механізми просто не встигли сформуватися і невідомо, чи зможуть вони сформуватися взагалі.

Одним з найбільш поширених джерел природних полімерів, який можна застосувати для створення замінників поліолефінів для виробів побутового призначення, є крохмаль. Крохмаль – це не індивідуальний полімер, а суміш полімерів глюкози, основними компонентами якої є розгалужені макромолекули полісахариду *амілопектину* (75-80 %) та довгі лінійні макромолекули полісахариду *амілози* (20-25 %).

Саме завдяки їх поєднанню крохмаль має гарні плівкотвірні властивості (спроможність утворювати плівки, міцність яких робить можливим їх практичне застосування).



Хімічна будова основних полімерних складових крохмалю



Порівняльний аналіз будови макромолекул природних полісахаридів, молекули яких складаються із залишків глюкози: крохмаль («джерело» зберігання енергії у рослин), глікоген («джерело» зберігання енергії тварин та людини) та целюлоза (основний будівний матеріал рослин)

Основний внесок в плівкотвірні властивості крохмалю роблять довжелезні нерозгалужені молекули амілози, сполучені між собою водневими зв'язками. Більш компактні розгалужені макромолекули амілопектину, що мають глобулярну (сферичну) форму, порушують впорядкованість цієї системи, але надають плівці з крохмалю додаткову міцність, при цьому збільшуючи її крихкість, що критично обмежує сфери застосування матеріалів на основі природного крохмалю.

Хімічне модифікування крохмалю (зміна його хімічної структури, введення нових реакційно здатних груп) та фізичне модифікування шляхом введення пластифікаторів (також природного походження) дозволяє підвищити міцність та еластичність матеріалів на основі крохмалю, надати виробам з них декоративних властивостей з метою розширення їх застосування.

Як пластифікатори найбільш привабливими є екологічно безпечні вода та спирти, зокрема гліцерин, як нелеткий трьохатомний спирт, який, в тому числі, є побічним продуктом виробництва надзвичайно популярного сьогодні типу палива – біодизеля. Дія води та гліцерину пов'язана з утворенням додаткових водневих зв'язків між молекулами полімерів та пластифікаторів, а також між молекулами пластифікаторів, що робить всю систему значно більш пластичною, зберігаючи при цьому достатню міцність. Разом з цим значний вміст гідроксильних груп в структурі крохмалю надає матеріалам на основі крохмалю високу гідрофільність, що дозволяє легко їх зофарбовувати екологічно безпечними харчовими барвниками. Отже, як результат, полімерні матеріали на основі модифікованого крохмалю є повністю безпечними як для людини так і для всієї живої природи.

Частина 1. Виготовлення біодеградабельної полімерної плівки з частково гідролізованого крохмалю

Плівкотвірні властивості крохмалю значною мірою залежать від співвідношення полімерних складових крохмалю (амілози та амілопектину) та від їхньої молекулярної маси. Великий вміст амілопектину, молекулярна маса якого сягає $1\text{-}20\times10^6$, та амілози, з середньою молекулярною масою $4\text{-}20\times10^4$, є ключовими факторами, що погіршують властивості полімерних матеріалів на основі немодифікованого крохмалю. Використання часткового кислотного гідролізу крохмалю дозволяє зменшити вплив цих небажаних факторів. Чому? З двох причин. Контрольований кислотний гідроліз крохмалю дозволяє зменшити вміст амілопектину та його середню молекулярну масу. Завдяки будові макромолекул амілози її гідроліз відбувається значно повільніше у порівнянні з амілопектином та практично не впливає на кінцевий результат.

Посуд, матеріали, обладнання
Термостійка колба (стакан) на 100 мл
Магнітна мішалка з підігрівом
Термометр
Полімерна підкладка 15×15 см
Піпетки Пастера на 3 мл – 3 шт.
Мірний циліндр на 50 мл
Скляні палички
Сушильна шафа (за наявності)

Реактиви
Крохмаль (кукурудзяний або картопляний)
50 %-ий (об.) водний розчин гліцерину
Дистильована вода
Харчові барвники (водні розчини)
0,1 М хлоридна кислота
0,1 М натрій гідроксид
Універсальний індикаторний папір

Техніка безпеки
Хлоридна кислота, HCl – їдка речовина. Розчини кислоти при потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричиняють подразнення та опіки. Слід уникати розбризкування і потрапляння кислоти на одяг, шкіру та в очі. Працювати потрібно у спецодязі.
Натрій гідроксид, NaOH – їдка речовина, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з ним слід обережно. В жодному разі не можна торкатися реактиву руками. Є дуже гігроскопічним, тому наважки слід брати швидко, ємність з речовиною не слід залишати відкритою без необхідності.
Нагрівальні прилади. Робота з ними та нагрітим посудом потребує особливої уваги та серйозного ставлення для попередження можливих опіків.

Хід роботи:

1. В термостійкій колбі або стакані об’мом 100 мл ретельно змішати 2,5 г крохмалю (кукурудзяного або картопляного), 2 мл 50 %-ого розчину гліцерину, 3 мл 0,1 М розчину HCl та 20 мл (для кукурудзяного крохмалю) або 25 мл (для картопляного крохмалю) дистильованої води.

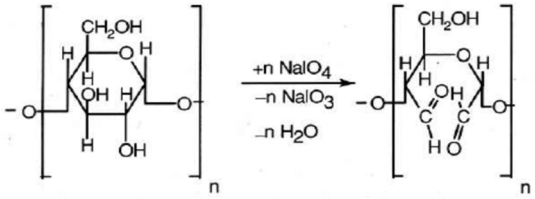
2. Отриману суміш обережно нагріти на магнітній мішалці з підігрівом при постійному перемішуванні до температури 105-110 ^{o}C та витримати в цих умовах протягом 15 хв. до утворення гомогенної напівпрозорої суміші.
3. Отриманий таким чином гарячий в'язкий розчин нейтралізувати при постійному перемішуванні додаванням 3 мл 0,1 М розчину NaOH. Контроль процесу нейтралізації забезпечується за допомогою універсального індикаторного паперу.
4. До отриманого нейтралізованого розчину можна додати декілька крапель розчину харчового барвника для надання суміші приємного кольору. Суміш вилити на полімерну підкладку, розподілити тонким шаром по всій поверхні і висушити у сушильній шафі протягом 1,5-2 год за температури 80-90 ^{o}C або протягом 10-12 год. на відкритому повітрі (додаткова вентиляція у приміщенні прискорює процес сушки).
5. Після висихання утворюється полімерна плівка. Охарактеризувати отриману плівку за критеріями, наведеними в таблиці.

Параметри	**Спостереження**
Зовнішній вигляд	
Міцність при розтягуванні	
Еластичність при згинанні: 1-осне 2-осне	
Ламкість	
Розчинність у воді	
Дія відкритого полум'я	

Частина 2. Одержання діальдегіду крохмалю

Зазвичай хімічне модифікування крохмалю спрямоване на покращення його властивостей чи властивостей матеріалів на його основі. Надання полімерним молекулам крохмалю реакційної здатності переважно має за мету підвищення фізико-механічні властивостей кінцевих матеріалів – міцності, еластичності тощо.

Одним зі шляхів збільшення реакційної здатності молекул крохмалю є введення альдегідних груп шляхом контрольованого окиснення гідроксильних груп, які містяться в полімерних молекулах крохмалю у великій кількості. Використання для такого модифікування Натрій перйодату $NaIO_4$ забезпечує прогнозований результат і одержання модифікованого крохмалю, що містить саме альдегідні групи, оскільки механізм даної реакції не передбачає більш глибоке окиснення:



Посуд і обладнання

Хімічна колба на 100 мл – 1 шт.
Хімічний стакан на 100 мл – 1 шт.
Мірний циліндр на50-100 мл
Скляні палички
Електронні ваги
Магнітна мішалка
Крапельна лійка або піпетка
Фільтрувальний папір

Реактиви

Крохмаль (кукурудзяний або картопляний)
50 %-ий (об.) водний розчин гліцерину
Дистильована вода
Натрій перйодат $NaIO_4$

Техніка безпеки

Натрій перйодат, $NaIO_4$ – сильний окисник, має подразнюючу дію при контакті зі шкірою та слизовими оболонками. При контакті з органічними сполуками може спричинити пожежу. Працювати потрібно в засобах індивідуального захисту.

Діальдегід крохмалю є високореакційною речовиною. Має подразнюючу дію на шкіру. Працювати з ним необхідно в рукавичках.

Хід роботи:

1. В колбі об’ємом 100 мл ретельно змішати 4 г крохмалю з 20 мл (для кукурудзяного крохмалю) або 25 мл (для картопляного крохмалю) дистильованої води.
2. В хімічному стакані об’ємом 100 мл приготувати розчин 5,1 г натрій перйодату в 65 мл дистильованої води.
3. В готову водну суспензію крохмалю при постійному перемішуванні повільно (по краплях) додати протягом 1 год водний розчин натрій перйодату.
4. Після закінчення додавання розчину $NaIO_4$ продовжити перемішування реакційної суміші за кімнатної температури протягом наступних 24 год.
5. Отриману суспензію модифікованого крохмалю відфільтрувати і тричі промити отриманий крохмаль на фільтрі свіжими порціями (по 10 мл) дистильованої води для видалення сполук іонної природи. Що це за сполуки?
6. Залишок на фільтрі є сумішшю діальдегід крохмалю і води, маса якої, за умови відсутності фізичних втрат, повиння складати приблизно 11 г, 75 % з яких є вода.
7. Одержаний діальдегід крохмалю використовується у подальшій роботі вологим.

Частина 3. Біодеградабельні полімерні плівки з модифікованого крохмалю (діальдегіду крохмалю)

Посуд і обладнання
Термостійка колба (стакан) на 100 мл
Полімерна підкладка 15×15 см
Піпетки Пастера на 3 мл – 3 шт.
Мірний циліндр на 50 мл
Магнітна мішалка з підігрівом
Термометр
Сушильна шафа (за наявності)

Реактиви
Крохмаль (кукурудзяний або картопляний)
Діальдегід крохмалю (*див. Частину 2 цієї роботи*)
50 %-ий (об.) водний розчин гліцерину
Дистильована вода
Харчові барвники (водні розчини)
0,1 М хлоридна кислота
0,1 М натрій гідроксид
Універсальний індикаторний папір

Техніка безпеки
Хлоридна кислота, HCl – їдка речовина. Розчини кислоти при потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричиняють подразнення та опіки. Слід уникати розбризкування і потрапляння кислоти на одяг, шкіру та в очі. Працювати потрібно у спецодязі.
Натрій гідроксид, NaOH – їдка речовина, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з ним слід обережно. В жодному разі не можна торкатися реактиву руками. Є дуже гігроскопічним, тому наважки слід брати швидко, ємність з речовиною не слід залишати відкритою без необхідності.
Діальдегід крохмалю є високо реакційною речовиною. Має подразнюючу дію на шкіру. Працювати з ним необхідно в рукавичках.
Нагрівальні прилади. Робота з ними потребує вашої особливої уваги та серйозного ставлення для попередження можливих опіків та виходу людей, що вас оточують, з ладу. Бережіть себе, колег по роботі та друзів, інакше вони швидко закінчаться!

Хід роботи:
1. В термостійкій колбі (стакані) об’ємом 100 мл ретельно змішати 2 г крохмалю (кукурудзяного або картопляного), 2 г діальдегіду крохмалю, 2 мл 50 %-ого розчину гліцерину, 3 мл 0,1 М розчину HCl та 20 мл (для кукурудзяного крохмалю) або 25 мл (для картопляного крохмалю) дистильованої води.
2. Отриману суміш обережно нагріти на магнітній мішалці з підігрівом при постійному перемішуванні до температури 105-110 ^{o}C та витримати в цих умовах протягом 15 хв. до утворення гомогенної напівпрозорої суміші.
3. Отриманий таким чином гарячий в’язкий розчин нейтралізувати при постійному перемішуванні додаванням 3 мл 0,1 М розчину NaOH. Контроль процесу нейтралізації забезпечується за допомогою універсального індикаторного паперу.
4. До отриманого нейтралізованого розчину можна додати декілька крапель розчину харчового барвника для надання суміші приємного кольору. Суміш вилити на полімерну підкладку, розподілити тонким шаром по всій поверхні і висушити у

сушильній шафі протягом 1,5-2 год за температури 80-90 ^{o}C або протягом 10-12 год. на відкритому повітрі (додаткова вентиляція у приміщенні прискорює процес сушки).

5. Після висихання утворюється полімерна плівка. Охарактеризувати отриману плівку за критеріями, наведеними в таблиці.

Параметри	**Спостереження**
Зовнішній вигляд	
Міцність при розтягуванні	
Еластичність при згинанні: 1-осне 2-осне	
Ламкість	
Розчинність у воді	
Дія відкритого полум'я	

7. Порявняти плівки, отримані з немодифікованого крохмалю та з додаванням діальдегіду крохмалю. Підсумувати власні спостереження у загальній таблиці.

Полімерна плівка з немодифікованого крохмалю	**Властивість**	**Полімерна плівка з модифікованого крохмалю**
	Зовнішній вигляд	
	Міцність при розтягуванні	
	Еластичність при згинанні:	
	1-осне	
	2-осне	
	Ламкість	
	Розчинність у воді	
	Дія відкритого вогню	

Контрольні запитання

1. Поміркуйте, де можна застосовувати матеріали на основі крохмалю.
2. Що таке біодеградація? Які матеріали здатні до розкладання в природних умовах?
3. Яким чином можна перевірити здатність отриманих матеріалів на основі крохмалю до біодеградації?
4. Спробуйте пояснити, яким чином альдегідні групи модифікованого крохмалю впливають на властивості готових матеріалів.

Робота №3.2
Вулканізація каучуків. Переробка гуми відпрацьованих покришок

Загальні відомості

Кожен новий виріб з будь якого матеріалу з часом втрачає свої корисні властивості та потребує заміни на новий. А що робити з вже не потрібними речами? Відпрацьовані вироби з металу збирають як металобрухт та відправляють на переплавку. В них ще є можливість «реінкарнації» в нову корисну річ. Скло також можна легко переплавити та створити з нього щось нове та корисне. А як щодо відпрацьованих полімерних матеріалів – пластику, гуми, композитних матеріалів, що містять деревину, папір? Для виробництва полімерних виробів було витрачено значні ресурси – сировину, енергію і час, тому викидати їх на смітник (офіційно цей процес має назву «захоронення»), що зараз є найбільш ймовірним рішенням на більшій частині нашої планети, це дуже безвідповідально. Виникає цілком логічне запитання: а що ж робити?

Розв'язати цю проблему допоможе «вторинна переробка» або «рециклінг» (анг. «recycling»). Термін «вторинна переробка», що застосовується до відходів полімерних матеріалів, об'єднує два головних напрями:

(1) переробка з видобутком енергії, в тому числі електричної. Простими словами це контрольоване спалювання. Безумовно, цей шлях дозволяє отримати додаткову користь від матеріалів, що втратили свої експлуатаційні властивості. Хоча має і суттєві недоліки, що полягають, по-перше, у втраті цінної сировини, яку можна було б використати для виробництва нових матеріалів, а по-друге, спалювання супроводжується значними викидами CO_2 в атмосферу, що негативно відображається на загальній екологічній ситуації на планеті;

(2) переробка з утворенням матеріалів нового призначення, що може принципово відрізнятися від вихідного матеріалу. Треба зауважити, що цей шлях є досить енергоємним, однак його беззаперечною перевагою є економія сировини, в першу чергу нафтохімічної, адже запаси нафти та природного газу на нашій планеті не безмежні…

Найбільш ефективно процес рециклінгу використовується в європейських країнах, як Швейцарія, Данія, Німеччина, Швеція, Бельгія, Австрія та ін. В цих розвинутих країнах з дуже відповідальним населенням рівень вторинної переробки полімерних відходів досягає 90-98 %, але навіть при цьому перетворення полімерних відходів в нові матеріали не перевищує 30 % від загальної кількості перероблених матеріалів. Ці статистичні дані підтверджуються конкретними діями керівництва країн та бізнес-еліти – великі кошти виділяються на реалізацію нових ідей в напрямі відновлення корисних властивостей відходів полімерних матеріалів та перетворення відходів на нові багатофункціональні матеріали для широкого кола застосувань.

Серед безлічі відпрацьованих полімерних матеріалів, що потребують нагального вирішення проблеми їхньої утилізації, особливе місце займає гума, а точніше –

відпрацьовані автомобільні шини.

Сьогодні важко знайти людину, яка б не бачила старі автомобільні шини в зовсім неочікуваних для цього місцях (узбіччя, лісові. Масштаби, з якими ці відходи завойовують територію, «викрадаючи» її в людини та інших живих істот, просто вражають. З цим терміново потрібно щось робити.

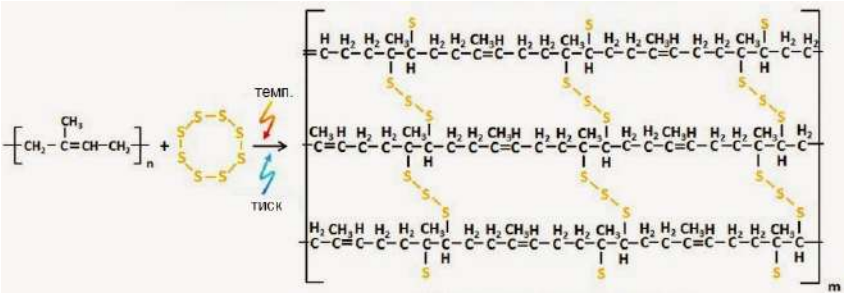
На даний час існують декілька основних шляхів повторного застосування автомобільних шин, які, однак, не здатні повністю вирішити проблему утилізації автогуми. Перший – використання старих покришок для сільськогосподарських потреб. Наприклад, укріплення силосних ям, країв ярів, що межують з обробленимиполями, схилів дамб, запобігання ерозійним процесам родючого шару

ґрунтів, берегів водойм тощо.Висока стійкість цієї гуми до дії кліматичних факторів та висока міцність завдяки наявності корду (сталева проволока або полімерні волокна, що утворюють своєрідну арматуру по всій окружності шин) забезпечує тривалий захист ґрунтів від мінливих погодних умов.

Ще один спосіб – видалення корду та механічне подрібнення гуми до так званої «гумової крихти» з розміром гранул менше 1 см. Отриману крихту в кількості до 10 % можна додавати в гумову суміш для виготовлення нових покришок, що застосовуються для низькошвидкісних транспортних засобів – наприклад для тракторів, або ручного колісного обладнання.

Не менш важливий варіант «продовження життя» відпрацьованих шин – це виготовлення покриттів для тротуарів, спортивних майданчиків, бігових доріжок стадіонів, легкоатлетичних манежів тощо. Ці покриття на 85-90 % складаються саме з гумової крихти, і лише 10-15 % складу це в'яжуче, що скріплює окремі дрібні частинки гуми. Роль такого «зміцнювача» виконує каучук, який за певних умов перетворюється у міцну гуму.

Процес твердіння каучуку і перетворення його на гуму в технології має назву вулканізація. Вулканізація – це процес утворення хімічних зв'язків між окремими молекулами каучуку, що фактично перетворює весь виріб в одну гігантську молекулу. Ось схема цієї реакції на прикладі натурального каучуку (поліізопрену):



В результаті цього пластичний, здатний до переробки та формування каучук втрачає низку властивостей, але набуває нових – еластичність, стійкість до деформації (зміни форми під дією зовнішніх сил), втрата пластичності та здатності розм'якшуватися або плавитися. Тобто стає звичайною гумою.

Тому спробуємо провести процес вулканізації протягом нашого заняття та разом з цим опанувати один зі шляхів переробки гумових відходів, а також зрозуміти, яким чином можна хоча б частково захистити живу природу від надлишків відпрацьованих полімерів.

Посуд, матеріали, обладнання:
Випарювальна чашка – 1 шт
Прес-форма 20 мм – 1 шт
Ложка для реактивів – 5 шт
Стержень металевий 200х3 мм– 1 шт
Електрична плитка
Пірометр

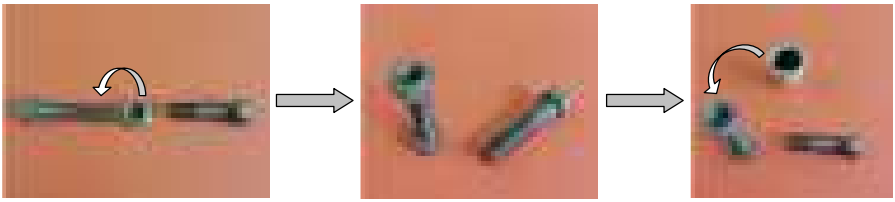
Реактиви:
Каучук бутадієновий рідкий
Стеаринова кислота
Дібензотіазолдісульфід (альтакс)
Діфенілгуанидин, ДФГ
Цинк оксид, ZnO
Сірка кристалічна
Подрібнена автомобільна гума (гумова крихта)

Техніка безпеки
Прискорювачі вулканізації, альтакс, діфенілгуанидин – тверді порошки або гранули, які здатні легко утворювати пил. Вдихання пилу цих сполук або потрапляння на шкіру може спричинити отруєння. Працювати слід обережно, використовуючи засоби індивідуального захисту.

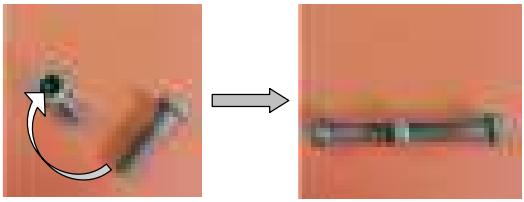
Хід роботи:

1. В випарювальній чашці послідовно зважити 2,0 г рідкого бутадієнового каучуку, 0,02 г стеаринової кислоти, 0,01 г альтаксу, 0,06 г діфенілгуанидину, 0,1 г цинк оксиду ZnO та 0,02 г сірки.
2. Чашку зі зваженими компонентами каучукової суміші поставити на слабо нагріту електроплитку (температура чашки не повинна перевищувати 75 ^{o}C, що контролюють пірометром) та обережно розтирати та змішувати всі складові суміші металевим стержнем протягом 10-15 хв.
   Результат роботи безпосередньо залежить від ступеня однорідності суміші та рівномірності розподілу в ній всіх компонентів.
   Каучукова суміш є дуже в'язкою та легко прилипає до змішуючого стержня. Змішування слід проводять в одному місці чашки запобігаючи її «розмазуванню» по всієї поверхні.
3. В отриману каучукову суміш додати наважку 2,0 г гумової крихти. Суміш перемішувати протягом 5-10 хв до рівномірного розподілу суміші на поверхні гумової крихти. За необхідності чашку можна підігріти, але не вище 75 ^{o}C.

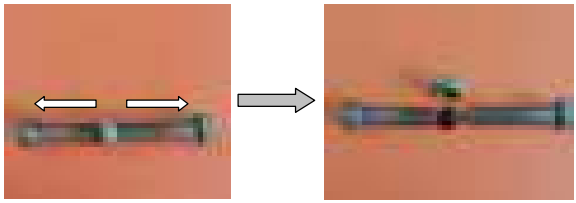
4. Після завершення змішування отриману гумову суміш обережно перенести в прес-форму, роль якої виконують болт М20 з частково нагвинченою гайкою М20.



5. Прес-форму з готовою сумішшю обережно закрити другим болтом М20 та міцно затиснути за допомогою ручного інструменту (кліщів).



6. Готову прес-форму помістити на підігріту електричну плітку, закрити теплоізоляційним кожухом (алюмінієвою фольгою) та провести вулканізацію гумової суміші за температури 135-140 ^{o}C протягом 30-40 хв.
7. Після завершення вулканізації прес-форми зняти з нагрівальної поверхні плитки і охолодити. Після цього форму можна розкрити.



РОЗДІЛ 4
Властивості полімерів і області їхнього застосування. *Smart*-матеріали

Робота №4.1
Електропровідні полімери. Поліанілін

Загальні відомості

Анілін за своєю хімічною сруктурою не є типовим мономером для синтезу полімерів, оскільки не містить парних зв'язків, як етен, пропен та ін., а отже не може полімеризуватися за радикальним або іонним механізмом. Але, незважаючи на це, його все ж можна полімеризувати та отримати на його основі полімери, що мають дуже цікаві властивості. Цей спосіб має назву *хімічна окиснювальна полімеризація*. Звісно, застосовувати цей тип полімеризації можна не тільки для аніліну.

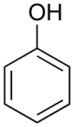
Отже, які сполуки можуть піддаватись хімічній окиснювальній полімеризації?

Полімеризуватись за даним механізмом можуть ароматичні сполуки, що мають електронодонорні замісники, а саме функціональні групи, до складу яких входять атоми з неподіленими електронними парами, як Оксиген, O, Сульфур, S, Нітроген, N.

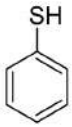
Фуран

Тіофен

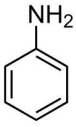
Пірол



Фенол (гідроксибензен, бензенол)



Тіофенол (меркаптобензен, бензентіол)



Анілін (амінобензен, бензенамін)

та деякі їхні заміщені аналоги.

Сполуки такого типу мають високу здатність до окиснення (є відновниками). Дані мономери можуть бути окисненими різноманітними неорганічними та органічними окисниками або шляхом електрохімічного окиснення, що веде до утворення відповідних олігомерів (полімерів з невисокою молекулярною масою) та полімерів.

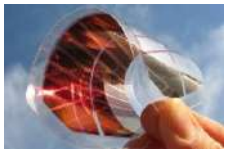
При хімічній окиснювальній полімеризації в процесі окиснення мономеру відбувається утворення катіонів або катіон-радикалів, які далі активують реакцію приєднання інших молекул мономерів та забезпечують подовження полімерних ланцюгів та зростання полімерних молекул.

Окрім механізму полімеризації ці полімери об'єднує одна корисна властивість, що принципово вирізняє їх з-поміж інших – завдяки особливій структурі мономерів всі ці полімери здатні проводити електричний струм! Так-так, хоча полімери як традиційно вважаються чудовими діелектриками, серед них є виключення!

Звідки ж з'являється ця властивість? Завдяки чому деякі полімери здатні проводити електричний струм?

Електричну провідність полімерам забезпечує π-коньюгація (регулярне чергування одинарних та подвійних зв'язків або атомів з неподіленими електронними парами) вздовж всієї полімерної молекули. Саме така структура полімерної молекули поліаніліну, політіофену, поліпіролу (та інш.) забезпечує делокалізацію (розподілення) електронної густини та можливість умовної міграції заряду крізь матеріал.

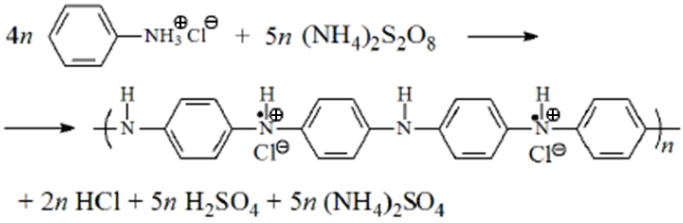
Першими винайшли електропровідні полімери вчені Heeger, MacDiarmid та Shirakawa в 1976 році, а вже через 24 роки після цього отримали за цю розробку Нобелевську премію з хімії. І цю винагороду вони отримали абсолютно заслужено. Адже цей клас полімерів, незважаючи на певні недоліки (висока вартість, обмеження в методах переробки, токсичність, низька розчинність), має безліч сучасних та перспективних високотехнологічних галузей застосування: органічні сонячні батареї, органічні світловипромінюючі поверхні (TV, смартфони, світові панелі), електрохромні матеріали, суперпровідникі, детектори хімічних та біологічно-активних сполук, прозорі еластичні електроди, радіопоглинаючі покриття (стелс-технології тощо), покриття-антістатики та ін.



Серед всього розмаїття електропровідних полімерів найбільш дослідженим є поліанілін. Цей полімер, завдяки відносно низькій вартості, простоті одержання, стабільності та задовільній електропровідності дозволяє проводити широкий спектр різноманітних експериментів та досліджень будь-якого рівня складності.

І оскільки наша робота стосується саме поліаніліну, розглянемо більш детально особливості процесу його одержання.

Реакція окиснення аніліну амоній персульфатом, в результаті чого утворюється поліанілін, як і більшість реакцій окиснення, є екзотермічною і супроводжується зміною ентальпії близько 440 кДж/моль.



Поліанілін існує у вигляді трьох обернених форм – *лейкоемеральдин* (окиснена форма), *пернігранілін* (відновлена форма) та *емеральдин-основа*. Емеральдин-основа є формою поліаніліну, що знайшла найбільш широке застосування. Але вона не є електропровідною. Для надання їй електропровідності, емеральдин-основу переводять в провідну сольову форму обробкою сильною кислотою. Цей процес має назву «допування», а зв'язані кислоти – «допантами». Відповідно збільшення вмісту допантів підвищує електричну провідність полімеру.

Посуд, матеріали, обладнання:
Стакан хімічний 100 мл – 3 шт
Термометр 0-50 °С – 1 шт
Ложка для реактивів – 1 шт
Піпетка Пастера 3 мл – 3 шт
Магнітна мішалка зі стержнем
Пінцет
Електронні ваги
Дерев'яна паличка
Фільтрувальний папір
Цифровий мультиметр
Мідна фольга в стрічках – 4 шт
Затискач «алігатор» – 2 шт
Діод – 1 шт
Батарея 9В – 1 шт

Реактиви:
Анілін, $C_6H_5NH_2$
Амоній персульфат, $(NH_4)_2S_2O_8$
Хлоридна кислота, HCl
Ацетон, $(CH_3)_2CO$
Дистильована вода
Тканина: нефарбована, з натуральних волокон (бавовна, вовна, їх суміш)

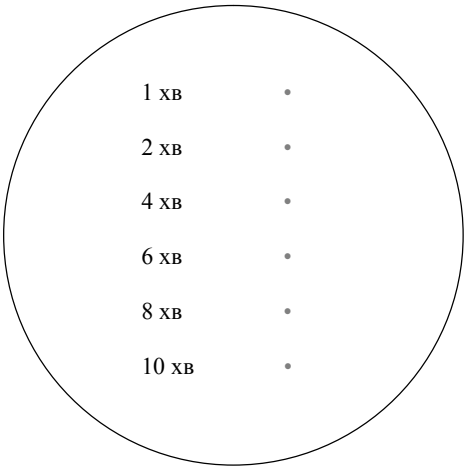
Техніка безпеки
Анілін, $C_6H_5NH_2$ – хімічно активна токсична речовина. Працювати з ним потрібно обережно в засобах індивідуального захисту. При контакті зі шкірою або слизовими оболонками може спричинити подразнення, екземи, язви. Через шкіру може проникати в кров та проявляти загальнотоксичну дію.
Амоній персульфат, $(NH_4)_2S_2O_8$ – сильний окисник. Потрапляння твердої речовини на органічні матеріали може викликати пожежу. Може пошкоджувати одяг та інші матеріали. Працювати потрібно обережно у спецодязі.
Ацетон, $(CH_3)_2CO$ – надзвичайно легкозаймиста рідина, легко випаровується. Працювати з ацетоном треба в приміщенні, в якому відсутні джерела відкритого

вогню та забезпечується вентиляція. Посуд з ацетоном не залишати відкритим без необхідності, уникати вдихання парів, що може спричинити головний біль, запаморочення.

Хлоридна кислота, HCl – їдка речовина, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з нею треба обережно.

Хід роботи:

1. На аркуш фільтрувального паперу нанести часову шкалу як показано на рисунку. За допомогою цього простого способу можна легко фіксувати зміну кольору реакційного розчину під час утворення нерозчинного поліаніліну в реакційній суміші. Відкласти папір в сторону. Він знадобиться на стадії п.7.



2. В окремому стакані взяти наважку 1,55 г амоній персульфату $(NH_4)_2S_2O_8$ і розчинити її в 50 мл 1 М розчину HCl.
3. Відрізати шматок тканини прямокутної форми розміром 5 см × 2 см, зважити його та записати значення в розділ Результати досліджень. Вага зразка тканини повинна бути близько 0,2-0,3 г.
4. В іншій стакан об'ємом 100 мл налити 50 мл 1 М розчину HCl, помістити в стакан магнітний стержень і додати 0,5 мл аніліну. Розчин перемішати до розчинення мономеру. Опустити в стакан підготовлений шматок тканини та продовжувати перемішувати суміш протягом 5 хв.
5. Занурити термометр в розчин мономеру та обережно закріпити його в штативі.

   Термометр не повинен торкатися магнітного стержня!

   Записати вихідну температуру розчину мономеру в розділ Результати досліджень.

6. Підготувати секундомір (таймер) до вимірювань. Бути напоготові ввімкнути його в момент початку реакції.
7. Додати *розчин ініціатора* в *розчин мономеру* й одночасно ввімкнути секундомір. В таблицю розділу Результати досліджень протягом 15 хв з інтервалом 1 хв записувати всі результати спостережень за реакційної сумішшю (час, температура, колір, наявність осаду та його колір).

   Наявність осаду легко спостерігати шляхом нанесення 1 краплі реакційного розчину за допомогою піпетки (або скляної палички) на підготовлений фільтрувальний папір (див. п.1). Залишки розчину повернути в стакан.

УВАГА!!! Слід уникати потрапляння реакційної суміші або осаду поліаніліну на одяг або інші речі! Поліанілін неможливо буде видалити з них.

8. Через 15 хв від початку реакції вимкнути магнітну мішалку, за допомогою пінцета обережно вийняти шматок тканини з реакційного посуду та обережно промити його в 1 М розчині HCl до моменту, коли промивна рідина перестане забарвлюватись в зелений колір.
9. Промити зразок тканини 2-3 рази дистильованою водою та занурити на 5 сек в ацетон для заміщення розчинника, що прискорить висихання зразка.
10. За допомогою цифрового мультиметра виміряти електричний опір зразка тканини з поліаніліном.
11. Перевірити можливість використання тканини, просоченої поліаніліном, як замінника мідного провідника в електричній схемі (елемент живлення – світлодіод).

Результати досліджень

Тип *тканини*: _____

Вихідна маса зразка *тканини*: _____ г

Вихідна температура розчину *мономеру*: _____°С

Колір тканини після полімеризації аніліну: _____

Маса зразка *тканини*, модифікованої поліаніліном: _____ г

Колір маточного розчину: _____

Спостереження за процесом полімеризації

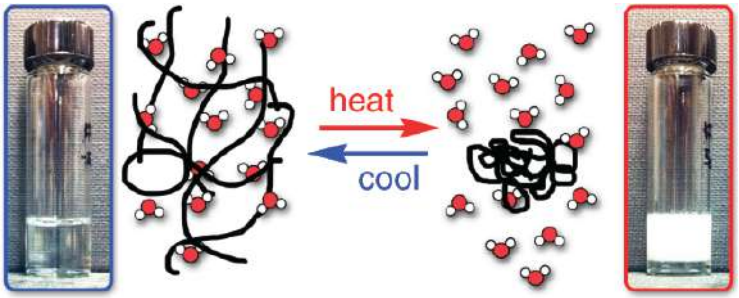
Час (хв)	Колір реакційної суміші	Температура °С	Наявність осаду, його колір
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			

Робота №4.2
Термочутливі полімери. Поліакрилова кислота

Загальні відомості

Полімери, фізичні властивості яких різко та зворотно змінюються за незначних змін температури, мають назву «термочутливі полімери». Зазвичай коли ми говоримо про температурну чутливість полімеру ми маємо на увазі зміну властивостей макромолекул полімеру в його розчині в певному типі розчинника. Іншими словами для розчину даного полімеру характерний процес фазового розділення при досягненні розчином певної температури.

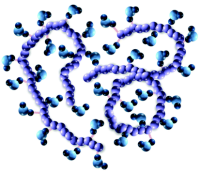
Фазове розділення розчину – явище, коли гомогенна прозора суміш розчинника та розчиненої сполуки (власне розчин) перетворюється в гетерогенну непрозору суміш двох сполук (суспензія, емульсія)



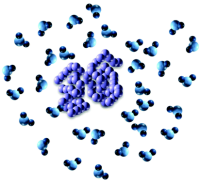
В залежності від природи полімеру та розчинника існують дві температурні умови досягнення фазового розділення:

верхня критична температура розчину (ВКТР або UCST)	*нижня критична температура розчину (НКТР або LCST)*
температура, при досягненні якої відбувається утворення розчину з суміші двох термодинамічно несумісних сполук. Нижче даної температури розчинення сполуки в розчиннику досягти неможливо. *ВКТР* суттєво залежить від молекулярної маси полімеру	температура, досягнення якої призводить до перетворення розчину у суміш двох термодинамічно несумісних сполук. Вище даної температури утворення розчину не може відбутися. *НКТР* у більшості випадків не залежить від молекулярної маси полімеру.

Зараз ми оперуємо досить складними поняттями – «фазове розділення», «термодинамічно несумісні». Спробуємо розібратися, що ж відбувається з розчином полімеру при досягненні цього таємничого «фазового розділення». Типовий розчин полімеру складається з великих за розміром молекул, згорнутих в «клубки», що просочені великою кількістю молекул розчинника. «Клубки» в свою чергу також оточені великою кількістю молекул розчинника, що запобігає їх злипанню (агрегації) у великі частинки полімеру та їх осадженню (утворенню власної фази).



При досягненні температури вище за НКТР або нижче за ВКТР в розчині відбувається фазове розділення, яке супроводжується витисканням з «клубка» розчинника та утворенням макромолекулою полімеру значно меншої за розміром «глобули» (макромолекула, згорнута у сферичну форму). Глобули здатні злипатися між собою з утворенням великих за розміром частинок, які спричиняють помутніння розчину.



Температура, за якої відбувається фазове розділення в розчині полімеру, іноді має назву «*точка помутніння*» або «*cloud point*». Відповідно до поставлених завдань, «*точка помутніння*» може бути визначена як температура початку процесу фазового розділення, коли помутніння розчину неозброєним оком ідентифікувати неможливо (для цього використовують високочутливі оптичні прилади) або як температура, при якій втрата прозорості розчину досягає певного рівня та, у багатьох випадках, може бути визначена візуально.

Чутливість до температури, як характеристика розчину полімерів, притаманна для добре відомих нам типів полімерів. Наприклад, ВКТР характеризуються розчини полістиролу (одноразовий посуд, пенопласт) в циклогексані; поліетилену (пакувальні плівка, пакети, тара) в дифеніловому етері; поліметилметакрилату (органічне скло) в ацетонітрилі. НКТР мають розчини поліпропілену (пластиковий посуд, тара) в н-гексані; полістиролу в бутилацетаті; поліметилметакрилату в ацетоні. Але незважаючи на відносну доступність компонентів таких розчинів та простоту їх одержання ці системи мають суто наукове значення без перспективи їх застосування.

Значно більш цікавими та важливими з практичної точки зору є полімери, що проявляють температурну чутливість у водних розчинах.

Чому саме водні розчини?

Відповідь є очевидною. Серед всіх відомих розчинників вода є найбільш розповсюдженою, дешевою, безпечною та є основою всіх біологічних середовищ.

Невгамована спрага досліджень науковців протягом останніх десятиріч забезпечила появу нових типів полімерів, водні розчини яких демонструють потрібну температурну чутливість, та підштовхнула сучасну промисловість до їх практичного

використання, як, наприклад, засоби доставки ліків, виготовлення штучних замінників живих тканин, в сучасному хімічному аналізі. Найбільш цікавими та вивченими полімерами, що мають термочутливість у водних розчинах є полі(*N*-ізопропилакриламід) (ПНІПАМ), полі[2-(диметиламіно)етилметакрилат] (ПДМАЕМА) гідроксипропилцелюлоза (ГПЦ), полі(*N*-вінілкапролактам) (ПВКЛ) та полі(вінілметиловий етер) (ПВМЕ). Розчини цих полімерів у воді характеризуються НКТР, значення якої близьке до температури перебігу багатьох біологічних процесів.

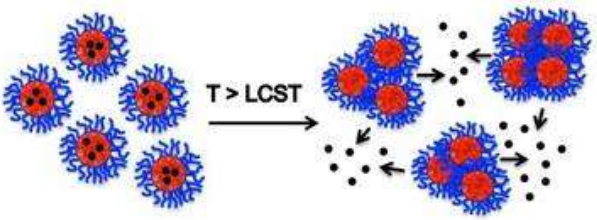
ВКТР також характерна для низки полімерів, що мають важливе промислове значення, наприклад полі(етиленгліколь), ПВМЕ, полі(2-гідроксиетилметакрилат), але її прояв спостерігається лише в специфічних умовах, тому практичного значення ці системи не мають.

Для полімерних гелів на основі зазначених полімерів також характерна чутливість до температури, але способи її вимірювання можуть відрізнятися від тих, що були наведені вище.

У фізичних гелях макромолекули полімерів не зв'язані між собою ковалентними зв'язками, тому їх просторову будову можна легко регулювати зміною умов одержання. Отже такі гелі за певних умов мають поведінку подібну до більш знайомих нам «рідких» розчинів.

Зовсім інша картина спостерігається для хімічних гелів. Оскільки їх просторова будова утворюється за допомогою ковалентних зв'язків, то розглянута раніше поведінка термочутливих полімерів, які утворюють хімічні гелі, помітно відрізняється. Хімічно зшиті макромолекули полімеру також здатні частково «згортатися», але злипання в «глобули» та втрата прозорості відбувається не завжди. Для таких гелів при фазовому розділенні характерним є різка зміна ступеню набухання (вмісту розчинника у складі гелю).

Ця надзвичайно корисна властивість термочутливих гідрогелів активно використовується при розробці матеріалів для контрольованої доставки ліків, коли при досягненні частинками полімерного гелю НКТР відбувається виділення лікарського засобу (або його розчину) у зовнішнє середовище.



Метою цієї роботи є отримання полімерного гелю, чутливого до зміни температури та дослідження його поведінки в процесі зміни температури.

Посуд, матеріали, обладнання:	*Реактиви:*
Пеніциліновий флакон	Метакрилова кислота
Термометр 0…100 ^{o}C	Дистильована вода
Водяна баня	Амоній персульфат

Техніка безпеки
Метакрилова кислота має подразнюючу дію на органи дихання та шкіру. Працювати необхідно у добре вентильованому приміщенні в засобах індивідуального захисту.
Амоній персульфат – сильний окисник, подразнює шкіру. Працювати необхідно в засобах індивідуального захисту.

Хід роботи:

А) синтез гелю поліметакрилової кислоти методом радикальної полімеризації

УВАГА!!! Слід знати, що процес радикальної полімеризації дуже чутливий до присутності навіть малої кількості оксигену в реакційному середовищі. Однак запропонована схема синтезу побудована таким чином, щоб уникнути небажаного впливу сполук-інгібіторів полімеризації!

1. В посуді об'ємом 10 мл (пеніциліновий флакон) нагріти 4 мл дистильованої води до температури 80 ^{o}C. При перемішуванні у реакційний посуд ввести 1 мл метакрилової кислоти, посуд нещільно закрити гумовим корком та продовжити перемішування протягом 15 хв за тієї ж температури.
2. В іншому посуді приготувати розчин 0,1 г амоній персульфату у 1 мл дистильованої води.
3. До гарячого розчину метакрилової кислоти додати 0,5 мл розчину амоній персульфату, ретельно перемішати протягом 10 сек, дістати магнітний стержень та витримати реакційну суміш на водяній бані за температури 90-95 ^{o}C до утворення непрозорого гелю та ще додатково 15-20 хв.

Б) дослідження температурної чутливості. Вимірювання НКТР гелю поліметакрилової кислоти

Водяну баню з посудом, що містить гель поліметакрилової кислоти, зняти з нагрівального пристрою, та повільно охолодити, ретельно контролюючи температуру теплоносія та спостерігаючи за поведінкою гелю. Відзначити температуру, що відповідає нижній критичній температурі розчину (гелю) поліметакрилової кислоти, записуючи спостереження в таблицю.

Температура, °С	**Зміни, що відбуваються з гелем поліметакрилової кислоти**

Контрольні запитання:

1. Які зміни у зразку гідрогелю ви зафіксували зі зміною температури середовища? Які структурні особливості характерні для гідрогелю поліметакрилової кислоти за різних температурах?
2. Яка саме «*точка помутніння*» притаманна гідрогелю поліметакрилової кислоти – *верхня* чи *нижня критична температура розчину*? Поясніть.
3. Поміркуйте, яким чином можна позбавити полімерний гідрогель таких властивостей?

Робота №4.3
pH-чутливі полімерні матеріали

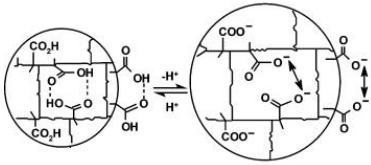
Загальні відомості

З таким видом полімерних матеріалів як гідрогелі ми вже зустрічалися в попередніх роботах. Але завдяки комплексу своїх властивостей цей клас матералів заслуговує більшої уваги, тому пропонуємо продовжити наше знайомство.

Серед усього свого розмаїття особливе практичне значення мають полімерні гідрогелі, що дозволяють регулювати кількість сорбованої рідини під впливом зовнішніх факторів – температури, кислотності, сольового складу сорбату тощо. З таких гелів, наприклад, виготовляють носії лікарських засобів, що вивільняються з гелю лише за певних умов (pH середовища або температури). До речі, такі гідрогелі знайшли широке застосовуються не лише в медицині, вони є основою для виробництва різноманітних сенсорних матеріалів (тобто матеріалів, які здатні змінювати одну чи декілька своїх характеристик, наприклад, геометричних параметрів, під впливом зовнішніх факторів).

Як це працює? Давайте розберемося на прикладі вже знайомих нам гідрогелів, з яких ми виготовляли заготовки для контактних лінз (робота № 2.4). Як відомо з роботи № 2.4, до складу матеріалу лінз входить метакрилова кислота (МАА), що робить лінзи чутливими до pH. Взаємне перетворення «*кислих*» карбоксильних груп –COOH в «*сольові*» карбоксилатні групи $–COO^-$ при зміні pH середовища впливає на сили міжмолекулярних взаємодій між сусідніми макроланцюгами полімеру впливаючи на ступінь набухання (поглинання розчину, що оточує лінзу) матеріалу лінзи.

В розчині з низьким pH (кисле середовище) −COOH групи гідрогелю не здатні до іонізації. Додаткові сили притягування (водневі зв'язки) між –COOH групами перешкоджають набуханню матеріалу лінзи. Як результат, лінза в кислому середовищі стискається.



В розчині з високим pH (лужне середовище) −COOH групи гідрогелю іонізуються та перетворюються в $−COO^-$ групи. Електростатичне відштовхування між негативно зарядженими $−COO^-$ групами збільшує відстань між полімерними ланцюгами та збільшує рівень поглинання розчину матеріалом лінзи.

Чутливість даних гідрогелів до pH є зворотною, тобто гідрогель здатний набухати та компактизуватися при багаторазовій зміні pH розчину, в якому він знаходиться. Це пов'язано як з можливістю перетворення карбоксильних груп в карбоксилатні та

навпаки, так і зі стабільністю хімічної структури полімерного «скелету» гелю в широкому діапазоні pH.

Посуд, матеріали, обладнання:	*Реактиви:*
Лінійка (або аркуш А4 зі шкалою)	Полімерний гідрогель на основі НЕМА і МАА (робота №2.4)
Чашки Петрі	Натрій хлорид NaCl
LED-ліхтар	Натрій гідроксид, NaOH, 0,1 М розчин
	Хлоридна кислота, 0,1 М розчин

Техніка безпеки
Натрій гідроксид, NaOH – їдка речовина. При потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з нею треба обережно.
Хлоридна кислота, HCl – їдка речовина, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з нею треба обережно.

Хід роботи:
Для більш зручної роботи посуд зі зразком гелю, який зазвичай є безбарвним або має легке, ледь помітне забарвлення, розміщують на білому екрані.

1. В дві чашки Петрі налити підготовлені робочі розчини з різним значенням pH. Зразок для дослідження (синтезований гідрогель у формі диску) зважити, записати значення вихідної маси, помістити в чашку Петрі з розчином NaOH (pH > 7), розмістити чашку на білому екрані – аркуші паперу з надрукованою шкалою і одразу заміряти вихідні розміри зразка. Дана шкала використовується для візуалізації зміни розміру зразка гелю під дією модельних середовищ з різним pH.
2. Витримати зразок гелю протягом 30-60 хв у лужному середовищі для досягнення насичення зразка розчином.
3. Після витримки гелю у відповідному середовищі виміряти розміри зразка (більш зручно це робити при боковому підсвічуванні області вимірювання LED ліхтарем). Результати записати в таблицю.
4. Перемістити зразок у чашку Петрі з розчином HCl (pH < 7) і дослідити вплив кислого середовища аналогічно процедурі, описаній в пп. 1-3.
5. За необхідності провести паралельні вимірювання ще двох зразків гелю. Отримані результати усереднити.
6. Після закінчення вимірювань зразки зберігають в ізотонічному (0,8 %) розчині NaCl.

Результати досліджень

Зразок	**pH = 7 (0,8 % NaCl)**	**pH > 7 (0,1 M NaOH)**		**pH < 7 (0,1 M HCl)**		Примітки
		30 хв	60 хв	30 хв	60 хв	
Контактна лінза (діаметр)						
1						
2						
3						
Полімерна плівка (діаметр)						
4						
5						
6						

Контрольні запитання:

1. Що відбувається зі зразком полімерного гідрогелю в розчинах з різним pH? Дайте пояснення для кожного дослідженого розчину.
2. Чому гідрогелеві контактні лінзи зберігаються в розчині певного складу? Що може відбутися, якщо змінити умови зберігання? Дайте пояснення.
3. Яким чином можуть змінитися властивості (чутливість) гелю до різних pH при витримування зразка в розчинах з дуже низьким (сильно кисле середовище) або дуже високим (високолужне середовище) pH?

Робота №4.4
Полімерні суперабсорбенти. Поліметакрилат натрію

Загальні відомості

Що спільного між немовлятами та сільським господарством? Першим на думку спадає здорове харчуваня для малюків, вироблене відповідальними аграріями. Однак з точки зору полімерної галузі спільна риса в них дещо інша – це найбільші споживачі специфічного типу полімерних матеріалів, які мають назву суперабсорбенти.

Абсорбція – це процес поглинання будь-чого всім об'ємом матеріалу (на вдміну від адсорбції, де поглинання відбувається тільки за рахунок розвинутої поверхні матеріалу), відповідно, абсорбентом називають сам матеріал, що поглинає. Ну а приставка «супер» додаткових пояснень не вимагає.

Тобто суперабсорбенти – це матеріали, здатні поглинати і утримувати таку кількість рідини, що в сотні разів перевищує масу чи об'ємом матеріалу-поглинача. У більшості випадків цей термін застосовується для таких матеріалів як полімерні гідрогелі (полімери, що можуть поглинати великі об'єми води), оскільки саме вони знайшли найбільш широке практичне застосування.

Полімерні суперабсорбенти одержують полімеризацією таких ненасичених мономерів як акрилова та метакрилова кислоти, або їх солей лужних металів, акриламід, а також шляхом хімічного модифікування та просторової зшивки целюлози, карбоксиметилцелюлози (КМЦ, основна складова клею для шпалер), крохмалю, полівінілового спирту тощо.

https://www.ecoviarenewables.com/

Яскравою властивістю таких гідрогелів є здатність поглинати воду в кількості до 300 разів більше за власну вагу (або до 60 разів більше від вихідного об'єму полімеру). В результаті кінцевий матеріал може на 99,9 % складатися з води, але при цьому поводити себе як матеріал в твердому агрегатному стані (здатний зберігати форму).

Перші матеріали з подібними властивостями почали використовувати більше 100 років тому і складалися вони переважно з волокон целюлози (тканина, папір, губчастий матеріал). Вони мали можливість вбирати в себе воду в 11 разів більше від власної ваги, але були не здатні її утримувати навіть при незначному стисканні.

Все змінилося з середини XX століття коли в США було розроблено модифікований крохмаль здатний поглинати в сотні разів більше води ніж власна вага. З цього, власне, і розпочалося активне впровадження та використання людиною суперабсорбентів та їхніх корисних властивостей.

Сьогодні людство дуже активно користується перевагами таких матеріалів як суперабсорбенти. Ось лише декілька прикладів їхнього сучасного застосування:

Поглинаючий шар підгузок для малюків, матраців та допоміжних засобів для догляду за пацієнтів з обмеженою рухливістю

Вологозберігаюча домішка для сухих ґрунтів сільськогосподарського призначення

Герметизуючі композиції для ліквідації проривів ґрунтових вод в підземних комунікаціях

Не менш важливим напрямом використання полімерних суперабсорбентів є захоронення високотоксичних та небезпечних стічних вод. Та й виробництво святкового штучного снігу також без них не обходиться.

Чому б нам також не спробувати одержати полімер з властивостями суперабсорбента та перевірити його властивості в різних умовах.

Частина 1. Синтез полімерного суперсорбенту з метакрилової кислоти

Посуд, матеріали, обладнання:
Пробірка скляна – 2 шт
Флакон пеніциліновий 10 мл – 1 шт
Стакан хімічний 50 мл
Піпетка Пастера 3 мл – 2 шт
Електрична плитка
Ложка для зважування

Реактиви:
Метакрилова кислота (МАА)
Триетиленгліколь диметакрилат
Амоній персульфат
Дистильована вода

Техніка безпеки
Акрилові мономери – мають подразнюючу дію на органи дихання та шкіру. Працювати необхідно у добре вентильованому приміщенні в засобах індивідуального захисту.
Амоній персульфат, $(NH_4)_2S_2O_8$ – сильний окисник, подразнює шкіру. Потрапляння твердої речовини на органічні матеріали може викликати пожежу. Може пошкоджувати одяг та інші матеріали. Працювати потрібно обережно у спецодязі.

Хід роботи:

УВАГА!

Синтез потрібно проводити в інертному середовищі, що створюється шляхом повільного пропускання інертного газу протягом 30 хв. через готові робочі розчини безпосередньо перед їх змішуванням.

За відсутності інертного газу (N_2, Ar) дозволяється використовувати підготовлену дистильовану воду. Для цього дистильовану воду нагрівають до кипіння в максимально заповненому скляному посуді, після чого посуд закривають корком та охолоджують до кімнатної температури! Підготовку води потрібно проводити безпосередньо перед синтезом.

1. В скляну пробірку за допомогою піпетки налити 1 мл метакрилової кислоти (МАА) та 0,03 г (1 краплю) зшиваючого мономеру триетиленгліколь діметакрилату та обережно змішати коловими рухами.
2. Аналогічним чином підготувати суміш мономерів в другій пробірці.
3. В пеніциліновому флаконі обережно (не збовтувати!!!) розчинити 0,1 г кристалічного амоній персульфату в 1 мл підготовленої дистильованої води.
4. За допомогою піпетки Пастера в кожну пробірку з мономером додати по 0,5 мл розчину амоній персульфату, обережно перемішати суміш (не збовтувати!!!) та витримати пробірки з реакційною сумішшю на водяній бані за температури 70 ^oC протягом 1 год.
5. Зазвичай після цього отримані гелі тривалий час витримують у дистильованій воді для видалення побічних продуктів реакції. Але для цієї роботи стадія очищення не потрібна і після отримання полімеру можна одразу переходити до наступного експерименту.

Частина 2. Дослідження поведінки суперсорбенту за різних pH

Посуд, матеріали, обладнання:	*Реактиви:*
Лінійка	Пробірки зі зшитою поліметакриловою кислотою
Годинник	Хлоридна кислота, HCl
	Натрій гідроксид, NaOH
	Дистильована вода

Техніка безпеки

Хлоридна кислота HCl – є їдкою речовиною, при потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з нею треба обережно.

Натрій гідроксид, NaOH – їдка речовина. При потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликає подразнення та спричиняє хімічні опіки. Працювати з нею треба обережно.

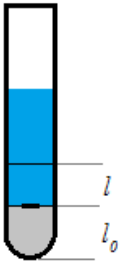
Хід роботи:

1. Приготувати розчини HCl та NaOH з концентрацією близько 0,1 М. Визначити pH кожного розчину та перевірити за допомогою цифрового pH-метра.

2. Позначити маркером на скляній поверхні пробірки верхню межу полімеру (контрольна позначка). Додати в першу пробірку 5 мл розчину HCl, в другу – 5 мл розчину NaOH. Засікти час початку сорбції.
3. Через певні проміжки часу відмітити зміну рівня верхньої межі полімеру в обох пробірках відносно контрольних позначок. Результати занести в таблицю.
4. Після закінчення вимірювань за необхідності додати в пробірки відповідний розчин HCl (або NaOH) та залишити на ніч.
5. Наступного дня перевірити рівень полімеру в пробірці.

Зразок	Розчин HCl з pH = _____ *Зміна рівня полімеру l, мм*						Розчин NaOH з pH = _____ *Зміна рівня полімеру l, мм*					
	15 хв	30 хв	45 хв	60 хв	90 хв	____ хв	15 хв	30 хв	45 хв	60 хв	90 хв	____ хв
1												
2												
Ступінь сорбції												

6. Розрахувати ступінь сорбції в певний проміжок часу за формулою та записати результати в таблицю.



$$\varphi = \frac{l}{l_0} \times 100\%$$

де φ – ступінь сорбції полімеру (%);
l – відстань між контрольною позначкою та верхньою межею полімеру через фіксований проміжок часу (мм);
l_0 – відстань між дном пробірки та контрольною позначкою (мм).

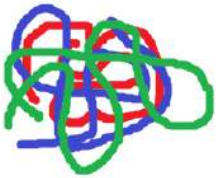
Робота №4.5
Термоусадочні матеріали

Загальні відомості

Як нам вже добре відомо, полімери складаються з надзвичайно довгих молекул. Хімічна структура мономерів, спосіб та регулярність їх розташування в полімерному ланцюзі, наявність розгалуджень тощо визначає так звану молекулярну структуру полімеру, яка безпосередньо зумовлює низку його властивостей. Однак не менш важливе значення має так звана *надмолекулярна структура,* простими словами – форма (конформація) молекул та їх взаємне розташування. Щоб краще зрозуміти, що це таке, уявімо макромолекулу у вигляді нитки. Якщо збільшити умовний «діаметр» (розмір атомів, що складають основний ланцюг молекули) молекули звичайного промислового полімеру (наприклад, поліетилену), до більш звичних нам маштабів, наприклад, середнього діаметру ниток для в'язання, та розтягнути на всю її довжину, тоді довжина цієї «нитки»-молекули пропорційно зросте, і перевищить 11 метрів. Але у своєму звичайному стані полімерні молекули більше нагадують не витягнуті «нитки», а згорнуті у «клубки», при цьому, в залежності від умов, ці «клубки» можуть складатися з декількох молекул-ниток або їх частин, тобто одна полімерна молекула може входити до складу декількох клубків. Щільність полімерних клубків також залежить від зовнішніх умов: в розчинах ці «клубки» мають нещільну структуру і є більшими за розміром, тоді як для полімерів в твердому стані характерні щільні «клубки», що тісно прилягають один до одного. Як і звичайні клубки ниток, полімерні «клубки» теж можна розпрямити за певних умов прикладаючи зовніші зусилля.

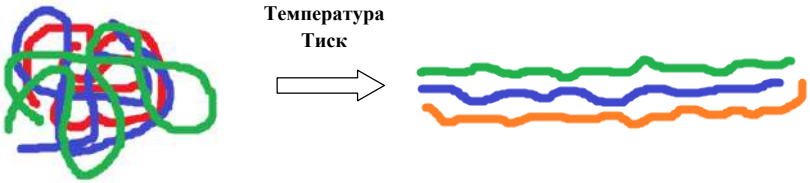
Виникає логічне запитання, яку практичну користь можна отримати з усіх цих «клубків» і ниток?

Розглянемо типовий приклад макромолекулярного (полімерного) «клубка» (різним кольором позначено різні молекули одного й того ж полімеру). Ця структура має назву *невпорядкованої.*



При нагріванні і досягненні певної температури полімер починає плавитися, при цьому суттєво зростає рухливість макромолекул. Якщо ми спробуємо протиснути розплав полімеру крізь тоненький отвір (наприклад формуючи плівку чи волокно), молекули полімеру почнуть витягуватися у напрямку руху розплаву, розправляючись з «клубків» у довгі «нитки». Якщо температура розплаву після проходження через

такий отвір залишатиметься вище температури плавлення полімеру, макромолекули знову згорнуться у найбільш «зручну» (енергетично вигідну) для себе форму – «клубки». Якщо ж розплав після проходження формувальної насадки (в промисловості такі насадки мають назву *фільєри*) миттєво охолодити, макромолекули не встигнуть згорнутися в клубки і залишаться у розправленому вигляді. В результаті отримаємо так званий «заморожений» стан.



Цей процес отримав назву «*орієнтація*», а полімери, піддані цій обробці – «*орієнтованими*» полімерами. Ця структура полімеру має назву *впорядкованої*. Певний рівень орієнтації завжди мають синтетичні полімерні волокна та екструдовані плівки (отримані на спеціальному обладнанні – екструдері), що пов'язано з особливостями процесу їх виробництва. Ще одним шляхом отримання орієнтованих полімерних виробів (в першу чергу мова йде про додаткову орієнтацію плівок і волокон) є повільне розтягування готової плівки в одному або більше напрямах за температур, нижче температури плавлення полімеру, коли рухливість макромолекул вже є достатньою, а матеріал ще не перейшов у рідкий агрегатний стан. Умови такої низькотемпературної орієнтації індивідуальні для кожного полімеру, успішний результат досягається збалансованим рівнем рухливості макромолекул і правильно підібраною швидкістю орієнтації (оскільки рухливість макромолекул буде значно нижчою, ніж у розплаві, швидкість орієнтації повинна бути значно нижчою, ніж швидкість протискання розплаву через фільєру).

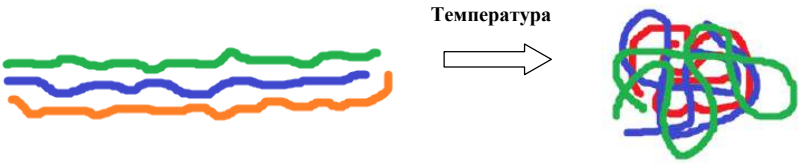
Орієнтація полімерів є надзвичайно корисною властивістю, адже саме завдяки їй можна суттєво підвищити міцність полімерного виробу. Зростання міцності пов'язане зі збільшенням і впорядкуванням взаємодій між макромолекулами за рахунок утворення фізичних зв'язків. Зворотнім процесом орієнтації є термоусадка. Що це таке, і чи може вона бути корисною?

Усадка, або, більш зрозуміло, стискання є властивістю полімерів в певних умовах зменшуватись в об'ємі або розмірах. Приставка «термо» – наголошує на причину – температуру. Тобто термоусадочні полімери – це полімери, що зменшуються в розмірах під впливом температури.

Як це працює? А дуже просто!

За кімнатної температури наш раніше «заморожений» полімер може існувати дуже довго без помітних змін. Але коли ми почнемо його «розморожувати», тобто нагрівати, молекули полімеру набувають необхідної рухливості та повертають собі

більш звичний та «зручний» невпорядкований стан «клубка». Полімерний виріб при цьому суттєво стискається (усаджується).



З цим явищем хоча б раз у житті зустрічався кожен, коли помилково обирав зависоку температуру для прання вовняного одягу (пам'ятаємо, що вовна – ні що інше, як природний полімер білкової природи) і улюблений светрик зменшувався на декілька розмірів, або, відволікшись, перетримував праску на одязі з синтетичної чи напівсинтетичної тканини, в результаті чого на ньому залишався «декор» зі зморшок, які просто неможливо розправити.

Але окрім беззаперечних побутових проблем термоусадка полімерів має і корисне застосування – виготовлення спеціальних пакувальних матеріалів та елементів декору.

Пакування харчових продуктів та промислових виробів

Ізоляція та зміцнення електронних виробів

Пасхальні прикраси

Які полімери можна використовувати для виготовлення термоусадочних матеріалів? Найрізноманітніші:

- Гуми (зшиті каучуки). Зберігають властивості в широкому температурному діапазоні: від –75 до +150 °С. Мають гарну хімічну та кліматичну стійкість.
- Політетрафторетилен $(–CF_2\text{-}CF_2–)_n$ (Teflon™) та полівініліденфторид $(–CHF\text{-}CHF–)_n$. Широкий температурний діапазон експлуатації від –55 до +175 °С. Має надзвичайну хімічна стійкість.
- Фторований співполімер тетрафторетилену та гексафторпропілену. Більш дешевий аналог політетрафторетилену. Має гарну стійкість до хімічних реагентів, розчинників, температури, УФ опромінення.
- Фторований співполімер тетрафторетилену, вініліденфториду та гексафторпропілену (Viton™). Гарна еластичність, термоізоляційні властивості, хімічна стійкість. Діапазон експлуатації від –55 до +220 °С.

- Полівінілхлорид $(–CH_2\text{-}CHCl–)_n$. Один з найбільш розповсюджених термоусадочних матеріалів. Рівень усадки до 2:1.
- Поліолефіни (поліетилен $(–CH_2\text{-}CH_2–)_n$, поліпропілен $(–CH_2\text{-}CH(CH_3)–)_n$, співполімери етилену з вінілацетатом тощо). Одни з найбільш розповсюджених термоусадочних матеріалів. Температурний діапазон експлуатації від –55 до +135 °С. Забезпечують найбільший рівень усадки (до 3:1).
- Полісилоксани (силіконові гуми). Мають гарну еластичність та стійкість до тертя. Температурний діапазон експлуатації від –50 до +200 °С.

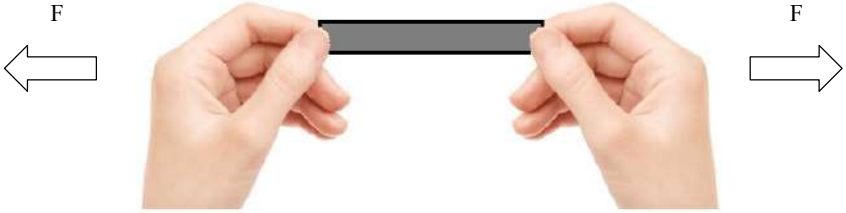
Посуд, матеріали, обладнання:
Стакан хімічний 1000 мл – 1 шт
Лінійка – 1 шт
Пінцет

Реактиви:
Поліетиленова плівка 50-200 мкм
Дистильована вода

Техніка безпеки
Нагрівальні прилади. Працювати потрібно обережно в засобах індивідуального захисту (халат, рукавички). При контакті з незахищеними ділянками шкіри нагріті поверхня або предмети можуть спричинити опіки.

Хід роботи:

1. Від зразка полімерної (поліолефінової) плівки відрізати смужку прямокутної форми довжиною 6-7 см та шириною 1 см. За домогою лінійки виміряти та записати точні значення розміру зразка.
2. Міцно тримаючи зразок плівки за протилежні кінці обома руками повільно розтягнути в протилежних напрямках, не допускаючи руйнування плівки. Таким чином молекулам полімеру надається певний рівень *орієнтування*.



3. Відмітити всі зміни, що відбулися зі зразком плівки. Виміряти та записати геометричні розміри зразка після накладання зусиль (розтягування). Які відмінності між вихідною та *орієнтованою* плівкою були зафіксовані?
4. Смужку орієнтованого полімеру опустити в стакан з гарячою водою на 10 сек, дістати за допомогою пінцету, охолодити на повітрі. Що відбувається зі зразком полімеру?
5. Виміряти та записати точні розміри плівки після процесу усадки.

6. Провести аналогічні випробування зі зразком плівки поліетилентерефталату PET, вирізавши зразок для вимірювання з чистої пляшки з-під будь-якого напою. При дослідженні PET слід пам'ятати, що в процесі видування пляшок полімер вже зазнає орієнтації, тому немає потреби розтягувати зразок смужки з PET вручну, оскільки для цього потрібні зусилля, що неможливо забезпечити вручну, без спеціальних машин.

Зразок полімеру	**Характеристика**	**Довжина *l*, мм**	**Ширина *d*, мм**	**Ступінь усадки** $\chi = \frac{l_o - l_y}{l_o} \times 100\%$
	вихідний	$l_в =$	$d_в =$	
	орієнтований	$l_o =$	$d_o =$	
	після усадки	$l_y =$	$d_y =$	
	вихідний	$l_в =$	$d_в =$	
	орієнтований	$l_o =$	$d_o =$	
	після усадки	$l_y =$	$d_y =$	
	вихідний	$l_в =$	$d_в =$	
	орієнтований	$l_o =$	$d_o =$	
	після усадки	$l_y =$	$d_y =$	

Робота №4.6
Визначення міграції органічних речовин з пластику

Вироби з полімерних матеріалів посідають перші місця за об'ємом використання у різних сферах нашого життя. Вони є лідерами в пакувальній галузі, в тому числі і в харчовій промисловості – для упаковки, зберігання, транспортування, приготування і навіть споживання (одноразовий посуд) харчових продуктів.

Варто пам'ятати, що для виготовлення полімерних виробів як правило використовують не чисті полімери, а так звані пластики – багатокомпонентні суміші, що окрім основної складової – полімеру чи суміші полімерів, містять добавкирізноманітних сполук, які надають полімерному матеріалу певних властивостей (підвищують стійкість до дії високих температур чи УФ випромінювання, підвищують еластичність матеріалу, чи, навпаки, надають йому жорсткості, покращують естетичний вигляд виробів за рахунок надання певного кольору тощо). Ці добавки можуть мати різну природу (органічну чи неорганічну), належати до високо- чи низькомолекулярних сполук, і відповідно до умов експлуатації (або внаслідок порушення цих вимог) можуть випаровуватися або екстрагуватися з пластику у контактне середовище. І якщо для будь якої іншої галузі застосування ці процеси випаровування або вимивання компонентів пластику призводять лише до втрати певних експлуатаційних властивостей виробу, то подібні явища в матеріалах, що контактують з харчовими продуктами можуть зашкодити здоров'ю споживачів, адже деякі компоненти полімерних матеріалів (пластиків) є шкідливими для живих організмів.

Тому основним критерієм, що визначає можливість використання пластику для виготовлення виробів, що будуть контактувати з харчовими продуктами, є відсутність у складі полімерної композиції речовин, здатних екстрагуватися і розчинятися в напоях і продуктах харчування. При цьому враховується природа харчових продуктів (на водній чи жировій основі, вміст алкоголю) та температурний режим використання упаковки чи пластикового посуду.

Пластик, що може бути використаний для виготовлення посуду або упаковки для харчових продуктів називається харчовим. Слід пам'ятати, що ця назва є досить

умовною, адже безпечними вироби з такого пластику можуть бути лише за умови їх правильної експлуатації – дотримання відповідного температурного режиму (не весь посуд є безпечним для гарячих харчових продуктів), тривалість експлуатації (так званий одноразовий посуд при багаторазовому використанні може втрачати цілісність поверхні – вкриватися подряпинами або тріщинами). Вимити залишки продуктів з такої поверхні набагато важче, і вони стають осередками іншої небезпеки – розмноження мікроорганізмів, продукти життєдіяльності яких, або власне самі мікроорганізми можуть бути токсичними і небезпечними для людини.

Оцінити кількість речовин, що вимиваються (екстрагуються) водою з такого посуду чи упаковки можна за зростанням вмісту органічних сполук у воді після експозиції в ній зразка пластику. Найбільш поширеним хімічним методом оцінки вмісту органічних сполук у воді є визначення окиснюваності, в якому показником вмісту органічних речовин є кількість Оксигену (в мг), що витрачається на їх окиснення. Розрізняють перманганатну окиснюваність (ПО; окисник – $KMnO_4$) та біхроматну окиснюваність (БО; окисник – $K_2Cr_2O_7$).

Посуд, матеріали, обладнання:
Мірна колба на 1 л – 2 шт.
Мірний циліндр на 100 мл – 1 шт.
Колба конічна 100 мл – 4 шт.
Бюретка – 1 шт.
Лійка для бюретки – 1 шт.
Стакан хімічний 100 мл – 1 шт.
Піпетки 5 мл – 3 шт.
Піпетки 10 мл – 2 шт
Піпетка 50 мл – 1 шт.
Скляні палички
Ваги аналітичні
Електрична плитка
Аркуш білого паперу

Реактиви:
Калій перманганат, $KMnO_4$
Оксалатна кислота, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
Сульфатна кислота, H_2SO_4
Дистильована вода

***Техніка безпеки**:*
Сульфатна кислота, H_2SO_4, надзвичайно їдка речовина. Сильний окисник, обвуглює органічні матеріали. Розчини сульфатної кислоти при потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричинюють подразнення та опіки. При роботі з кислотою слід уникати розбризкування розчину і потрапляння кислоти на одяг, шкіру та в очі. Працювати з нею потрібно у спецодязі і рукавичках.
Нагрівання розчинів слід проводити обережно, дотримуючись загальних правил техніки безпеки в лабораторії. уникаючи бурхливого кипіння і розбризкування речовин.

Хід досліду:

А) Приготування розчинів

0,01 н розчин $KMnO_4$

Наважку 0,32 г $KMnO_4$ внести в мірну колбу ємністю 1 л, розчинити в невеликій кількості дистильованої води та довести об'єм дистильованою водою до мітки.

розчин H_2SO_4 (1:3 об.)

В колбу або хімічній стакан ємністю 100 мл внести 60 мл дистильованої води і обережно по стінках ємності повільно додати 20 мл концентрованої H_2SO_4. Суміш обережно перемішати скляною паличкою.

0,01 н розчин $H_2C_2O_4$

Наважку 0,63 г дигідрату оксалатної кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ внести в мірну колбу ємністю 1 л, розчинити в невеликій кількості дистильованої води, додати 1 мл розчину (1:3) H_2SO_4 та довести об'єм дистильованою водою до мітки.

Б) Екстракція компонентів пластику

1. Наважку подрібненого пластику 3-5 г помістити в колбу об'ємом не менше 100 мл, залити 100 мл киплячої води, нещільно закрити і витримати протягом 60 хв за температури 80°С.
2. Вміст колби охолодити до кімнатної температури, відділити подрібнений пластик за допомогою фільтрування. Отриманий екстракт використати для подальшої роботи.

В) Визначення показника окиснюваності

1. Відміряти за допомогою піпетки пробу екстракту об'ємом 50 мл та перенести її в термостійку колбу на 100 мл. В колбу додати 2,5 мл розчину H_2SO_4.
2. Заповнити бюретку 0,01 н розчину $KMnO_4$, встановити рівень розчину титранту на нульовій позначці і відміряти з бюретки в колбу з підкисленим водним екстрактом 10 мл 0,01 н. розчину калій перманганату. **ПІСЛЯ ДОДАВАННЯ РОЗЧИНУ ТИТРАНТУ РІВЕНЬ ЙОГО В БЮРЕТЦІ НЕ ОБНУЛЯТИ!!!**
3. Колбу поставити на електричну плітку, розчин повільно нагріти до кипіння і кип'ятити протягом 10 хв, відраховуючи час з моменту появи в колбі перших бульбашок пари. **Будьте обережні! При кип'ятінні суміш води та сульфатної кислоти може розбризкуватись! Для попередження цього в горловину колби можна вставити скляну лійку**.
4. ПРОТЯГОМ ВСЬОГО ЧАСУ КИП'ЯТІННЯ НЕОБХІДНО УВАЖНО СПОСТЕРІГАТИ ЗА ЗМІНАМИ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ В РОЗЧИНІ.

*а) **Розчин знебарвлюється**. Це є свідченням великого вмісту сполук, що здатні відновлюватися. В цьому випадку операції за пп.1-3 розділу «Б) Окиснення органічних сполук у воді» повторюють, зменшуючи об'єм проби.*

*б) **Розчин має коричнево-буре забарвлення**. Це є свідченням недостатньої*

кількості розчину H_2SO_4. В цьому випадку до киплячого розчину слід обережно додати ще 1-2 мл розчину H_2SO_4 та продовжити експеримент.

*в) **Розчин має червоно-фіолетове забарвлення, що залишається протягом 10 хв кип'ятіння**. Це є свідченням того, що процес визначення відбувається належним чином.*

4. Після закінчення кип'ятіння колбу слід зняти з нагрівального пристрою і, не охолоджуючи, перейти до титрування.
5. Кількість $KMnO_4$, що було витрачене на окиснення екстрагованих з пластику органічних сполук у пробі, визначається методом зворотного титрування. Для цього в одержаний після кип'ятіння забарвлений розчин додати піпеткою 10 мл 0,01 н розчину оксалатної кислоти $H_2C_2O_4$ (**об'єм розчину $H_2C_2O_4$ повинен бути таким самим як об'єм доданого раніше розчину $KMnO_4$**).

Вміст колби швидко знебарвлюється за рахунок окиснення $H_2C_2O_4$ залишковим $KMnO_4$, що непрореагував (саме він надає розчину в колбі червоно-фіолетового забарвлення). Вихідні кількості речовини в доданих розчинах $KMnO_4$ і $H_2C_2O_4$ є однаковими, однак через витрачання частини $KMnO_4$ на реакцію окиснення органічних речовин, що містилися в пробі води, окиснення 10 мл 0,01 н розчину $H_2C_2O_4$ буде неповним, що забезпечить її надлишковий вміст в розчині.

6. Відтитрувати надлишок оксалатної кислоти 0,01 н розчином $KMnO_4$ з тієї ж бюретки, з якої додавали 10 мл титранту до проби води, **НЕ ВСТАНОВЛЮЮЧИ РІВЕНЬ РОЗЧИНУ ТИТРАНТУ НА НУЛЬОВУ ПОЗНАЧКУ!!!** Кінець титрування встановлюють за появою стійкого слабо рожевого забарвлення від додавання однієї краплі розчину $KMnO_4$.
7. Записати сумарний об'єм розчину $KMnO_4$, витрачений як на окиснення органічних речовин в пробі, так і на окиснення надлишку $H_2C_2O_4$, позначений літерою ***А*** в таблицю.

Г) Визначення еквівалентної концентрації розчину $KMnO_4$

1. Для встановлення поправочного коефіцієнта $KMnO_4$ в колбу, в якій проводили аналіз, не виливаючи з неї проаналізованої проби, додати піпеткою 10 мл 0,01 н розчину $H_2C_2O_4$, нагріти розчин до 50-60 ^oC і знову титрувати 0,01 н. розчином $KMnO_4$ до появи стійкого рожевого забарвлення від додавання 1 краплі розчину титранту, **попередньо встановивши рівень титранту в бюретці на нульовій позначці**. Записати об'єм розчину $KMnO_4$, витраченого на титрування 10 мл розчину оксалатної кислоти (позначено літерою ***Б***) в таблицю.
2. Поправочний коефіцієнт *К* розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

де V_{H2C2O4} – об'єм 0,01 н розчину $H_2C_2O_4$, взятий для титрування (10 мл);

V_{KMnO4} – об'єм 0,01 н розчину $KMnO_4$, витраченого на титрування 10 мл 0,01 н розчину $H_2C_2O_4$ (мл).

Г) Визначення показника перманганатної окиснюваності (ПО)

Розрахувати значення показника ПО (мг/г) за формулою, використовуючи попередньо отримані дані, внесені в таблицю:

$$ПО = \frac{E_{[O]} \cdot N_{KMnO_4} \cdot K \cdot (A - Б) \cdot V_{H_2O}}{V_{проби} \cdot m} \cdot 1000$$

де $E_{[O]}$ – молярна маса еквіваленту атомарного Оксигену (8 г/моль);

N_{KMnO4} – нормальна концентрація розчину $KMnO_4$ (0,01 н);

K – поправочний коефіцієнт;

A – загальний об'єм 0,01 н розчину $KMnO_4$, витраченого на окиснення екстрагованих органічних сполук в пробі аналіту та 10 мл 0,01 н розчину $H_2C_2O_4$ (мл);

$Б$ – об'єм розчину $KMnO_4$, витраченого на окиснення 10 мл 0,01 н розчину $H_2C_2O_4$ (див. розділ *В) Визначення еквівалентної концентрації розчину $KMnO_4$*) (мл);

V_{H2O} – об'єм води, взятої для екстрагування (100 мл);

$V_{проби}$ – об'єм проби екстракту, взятої для титрування (50 мл);

m – маса наважки пластику (г).

Зразок (короткий опис)	**Об'єм проби води V_{H2O}, мл**	**Об'єм А** 0,01 н $KMnO_4$, **мл**	**Об'єм Б** 0,01 н $KMnO_4$, **мл**	**Поправ. коеф. К**	**Показник ПО, мг/г**

Робота №4.7
Одержання водонепроникної тканини

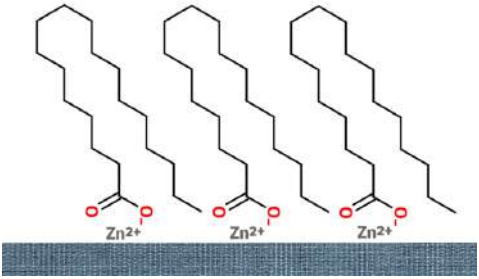
Загальні відомості

Потрапивши під сильний дощ без парасольки можна, як то кажуть, промокнути «до нитки», адже наш звичайний одяг не має бар'єрних властивостей і всотує і пропускає через себе воду відповідно типу тканини, з якої він виготовлений. Але існують технології виготовлення або модифікування тканин та інших матеріалів, що забезпечують тривалий захист від дощу. В цьому нам допомагають спеціальні сполуки полімерної та неполімерної природи, що мають загальну назву «гідрофобізатори» (від грец. ὕδωρ – «вода» і φόβος – «страх»). Природа цих сполук може бути різною – це силоксанові та фторвмісні полімери або низькомолекулярні поверхневоактивні речовини (ПАР), іноді солі вищих карбонових кислот та ін.

Як працюють ці гідрофобізатори?

Хімічна структура цих сполук дуже подібна – в їх молекулі ковалентно поєднується невеличка гідрофільна (водорозчинна або сильнополярна) частина та великий гідрофобний ланцюг. Завдяки такій структурі ці сполуки не здатні розчинятися у воді. Але здатні розчинятися в деяких органічних розчинниках. Коли ми просочуємо звичайну тканину таким розчином, то при його висиханні на поверхні волокон тканини утворюється плівка гідрофобізатора, при цьому полярні гідрофільні групи повернені до поверхні волокон (більшість тканин виготовлена саме з полярних за природою полімерів), а гідрофобні ланцюги цієї речовини обернені у бік, протилежний поверхні волокон, що надає тканині гідрофобні властивості незважаючи на те, що розмір проміжків між окремими нитками залишається незмінним.

В даній роботі ми познайомимося зі способом гідрофобізації тканин за допомогою плівки цинк стеарату, що утворюється на її поверхні.



Посуд, матеріали, і обладнання:
Стакан хімічний 50 мл – 1 шт
Чашка Петрі – 1 шт
Пінцет
Піпетка Пастера – 3 шт
Лійка – 1 шт
Ложка для реактивів – 1 шт
Магнітна мішалка

Реактиви:
Цинк стеарат, $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$
Ізопропанол
Гексан
Бавовняна тканина – 2 відрізи
Дистильована вода

Техніка безпеки
Гексан, C_6H_{14}, ізопропанол і-C_3H_7OH – – надзвичайно легкозаймисті рідини, легко випаровуються. Працювати з ними треба в приміщенні, в якому відсутні джерела відкритого вогню та забезпечується достатня вентиляція. Посуд з розчинниками не залишати відкритим без необхідності, уникати вдихання парів, що може спричинити головний біль, запаморочення.

Хід роботи:
1. В чистому стакані зважити 1 г цинк стеарату, додати 10 мл ізопропанолу та 5 мл гексану, обережно занурити в розчин магнітний стержень і перемішувати за допомогою магнітної мішалки протягом 15 хв.
2. В отриманий розчин занурити шматок бавовняної тканини на 1-2 хв, після чого дістати її та ретельно висушити на відкритому повітрі. Для прискорення процесу сушки можна скористатися феном. Інший шматок тканини потрібно залишити необробленим для контролю.
3. Після висушування обробленої тканини потрібно перевірити ефективність її модифікування. Для цього слід помістити оброблену тканину в лійку та налити в такий «фільтр» невелику кількість води.
4. Порівняйте результат аналогічного експерименту, проведеного з використанням необробленої тканини.
5. За наявності мікроскопу можна подивитися, чи змінився розмір пор тканини після її обробки цинк стеаратом.

Робота №4.8
Надання полімерним матеріалам негорючості

Загальні відомості

Зручність та комфорт нашого повсякденного життя значною мірою пов'язані з великою кількістю сучасних декоративних та оздоблювальних матеріалів. Обираючи різноманітні вироби для прикрашення свого життєвого простору, ми в першу чергу оцінюємо їх зовнішній вигляд, і дуже рідко замислюємося про небезпеку, яку вони можуть зачаїти в собі. Мова йде про легкість спалахування та швидкість згорання матеріалів, що використовуються для виробництва різноманітних предметів нашого побуту. Не менш актуальною є проблема зменшення горючості конструкційних і будівельних матеріалів для житлових і промислових приміщень, траспорту, комунікаційних споруд тощо. Вибір апріорі негорючих матеріалів є досить обмеженим – бетон, металеві вироби, мінеральні волокна тощо, та й задовільнити всі наші потреби вони не можуть.

Сучасні технології мають в своєму арсеналі декілька способів надання різноманітним матеріалам стійкості до дії відкритого полум'я та спротиву процесу горіння. Розглянемо їх на прикладі одного з найбільш розповсюджених класів матеріалів – текстильних виробів, тобто тканин:

(1) поверхневе модифікування волокон та тканин хімічними реагентами (*антипіренами*), що за високих температур розкладаються з утворенням великої кількості негорючих газів або негорючого захисного шару на поверхні виробу, який обмежує доступ кисню до матеріалу та зменшує його здатність до горіння;

(2) введення антипіренів до складу волокон на стадії їх формування, що пригнічує процес горіння волокон. Механізм зменшення горючості аналогічний способу (1);

(3) виготовлення волокон та тканин з негорючих матеріалів, показовим прикладом яких є Кевлар.

Всі зазначені способи мають свої переваги та недоліки та, відповідно до вимог, активно використовуються у відповідності до хімічної природи волокон.

Бавовна є однією з найбільш небезпечних матеріалів з точки зору здатності до горіння, що, разом з їхньою широкою вживаністю, потребує особливої уваги. Але сучасний розвиток хімічної технології дозволяє певною мірою вирішити проблему вогнестійкості текстильних матеріалів на основі целюлози. Стійкість до дії вогню для цих матеріалів можна підвищити спеціальною хімічною обробкою целюлозних волокон. В промисловості основним способом зменшення горючості целюлозних волокон є введення до їх складу галоген-вмісних сполук. Цей спосіб дуже ефективний але не ідеальний тому, що при дії високих температур з даного матеріалу

спостерігається виділення великої кількості токсичних газів та летких сполук, що створює додаткову небезпеку для оточуючих.

Існують й інші шляхи покращення вогнестійкості целюлозних матеріалів з використанням розповсюджених і малотоксичних сполук, які можуть бути застосовані не лише на виробництвах, але й у побуті. Для прикладу нижче наведено декілька з них, ефективність яких без особливих зусиль можна перевірити.

Реагенти	**Склад 1** *(відчизн.)*	**Склад 2** *(відчизн.)*	**Склад 3** *(закорд.)*	**Склад 4** *(закорд.)*
Амоній гідрофосфат, $(NH_4)_2HPO_4$, г	1,2	-	1,6	2,0
Карбамід, $(NH_2)_2CO$, г	1,6	1	0,4	0,4
Ортофосфатна кислота, H_3PO_4, мл	-	0,5	0,5	0,3
Натрій поліфосфат, $(NaPO_3)n{\cdot}H_2O$, г	-	1,5	-	-
Амоній сульфат, $(NH_4)_2SO_4$, г	-	-	0,8	0,5
Амоніак, NH_3 25 % розчин, мл	-	-	1,5	1,0
ЕДТА (Трилон Б), г	-	-	0,01	0,01
Гліцерин, $C_3H_5(OH)_3$, г	-	-	0,03	-
Крохмаль водорозчинний, г	-	0,01	-	-
H_2O, мл	10			

Як вони працюють? Спробуємо перевірити.

Посуд, матеріали, обладнання:
стакан хімічний 50 мл – 1 шт.
Піпетка Пастера 1 мл – 3 шт
чашка Петрі – 1 шт
пінцет
скляна паличка
ложка для реактивів – 4 шт.
магнітна мішалка

Реактиви:
Амоній гідрофосфат, $(NH_4)_2HPO_4$
Ортофосфатна кислота, H_3PO_4
Амоніак, NH_3, 25 % розчин
Карбамід, $(NH_2)_2CO$
Натрій поліфосфат, $(NaPO_3)_n \cdot H_2O$
Амоній сульфат, $(NH_4)_2SO_4$
ЕДТА (трилон Б)
Гліцерин, $C_3H_5(OH)_3$
Крохмаль водорозчинний
Бавовняна тканина
Дистильована вода

Техніка безпеки
Амоніак, NH_3 – має специфічний різкий та їдкий запах, подразнює слизові оболонки, очі та дихальні шляхи. При потраплянні на шкіру викликає її подразнення.
Ортофосфатна кислота, H_3PO_4 – їдка речовина. При потраплянні на шкіру та слизові оболонки спричиняє хімічні опіки. Працювати треба в засобах індивідуального захисту у добре провітрюваних приміщеннях.

Хід роботи:

Для кожної нової речовини обов'язково брати чисту ложку або піпетку!

1. В чистому хімічному стакані обережно зважити потрібну кількість твердих речовин (в залежності від обраного типу вогнезахисної композиції; див. таблицю).
2. До наважок твердих речовин додати 10 мл дистильованої води та за допомогою магнітної мішалки при постійному перемішуванні розчинити їх до утворення однорідного розчину.
3. Не зупиняючи перемішування обережно додати за допомогою піпеток Пастера необхідну кількість рідких компонентів згідно з таблицею, слідкуючи щоб розчин не перегрівався.
4. Відрізати два шматки бавовняної тканини однакового розміру (приблизно 8 см × 2 см).
5. Залишити один зразок для контролю.
6. Другий зразок повністю занурити в розчин антипірену, перемішати скляною паличкою протягом 20-30 сек, за допомогою пінцету вийняти оброблений зразок тканини, розрівняти на чашці Петрі та залишити на повітрі або в сушильній шафі за температури 50-60 ^{o}C до повного висихання.
7. Сухий зразок необробленої та обробленої тканини, тримаючи пінцетом, по черзі протестувати на здатність до горіння як це показано на рисунку, тримаючи зразок у відкритому полум'ї впродовж **5 сек**.

8. Спробувати пояснити спостереження з точки зору хімічних знань.
9. Провести порівняльний аналіз між ефективністю застосування виготовлених вогнезахисних композицій для захисту целюлозних матеріалів.