

Міністерство освіти і науки України
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Марцинко О. Е., Савін С.М.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ В ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ

методичні вказівки до лабораторного практикуму та завдання
для самостійної роботи
(рівень вищої освіти - другий (магістерський)
спеціальність – 102 Хімія)



Видавничий дім
«Гельветика»
2022

УДК 691.175

M299

Рецензенти:

Хома Р. Є., доктор хімічних наук, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова;

Кіосе Т. О., кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова

*Рекомендовано до друку Вченою радою
факультету хімії та фармації
Одеського національного університету імені І.І. Мечникова
(протокол № 10 від 30 червня 2022 року)*

Марцинко О. Е., Савін С.М.

M299 Координаційні сполуки в хімії полімерів : методичні вказівки до лабораторного практикуму та завдання для самостійної роботи (рівень вищої освіти - другий (магістерський) спеціальність – 102 Хімія) / О. Е. Марцинко, С.М. Савін. – Одеса : Видавничий дім «Гельветика», 2022. – 58 с.

Методичні вказівки до лабораторного практикуму та завдання для самостійної роботи з вибіркової навчальної дисципліни «Координаційні сполуки в хімії полімерів» містять методики підготовки та проведення дослідів, що виконуються в кожній лабораторній роботі практикуму, і завдання для самостійної роботи. Призначені для студентів-магістрів, що навчаються за спеціальністю 102 Хімія.

УДК 691.175

© О. Е. Марцинко, С. М. Савін, 2022

ВСТУП

Характерною особливістю сучасної хімічної науки є взаємне проникнення одних її областей в інші. На сьогоднішній день координаційні сполуки металів знаходять широке застосування при створенні речовин, препаратів і матеріалів для різних галузей науки і виробництва від електроніки до медицини. Те ж можна сказати і про високомолекулярні сполуки - полімери.

Інтенсивність розвитку і взаємопроникнення в останні роки двох цих напрямків хімії - координаційної та полімерної - обумовлено саме практичною значущістю отриманих результатів. Комплекси металів все частіше використовують в якості прискорювачів і каталізаторів реакцій полімеризації і поліконденсації. За даними сучасних досліджень використання досягнень хімії координаційних сполук в полімерній хімії сприяло створенню продуктів з унікальними властивостями: координаційних полімерів, наноконпозиційних полімерних матеріалів і ін.

Метою спецкурсу «Координаційні сполуки в хімії високомолекулярних сполук» є ознайомлення студентів з основами отримання і модифікації полімерних матеріалів з використанням координаційних сполук, а також придбання практичних умінь і навичок, необхідних для формування наукового світогляду майбутнього фахівця-хіміка.

ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

До виконання лабораторних робіт допускаються студенти, які опрацювали необхідний теоретичний матеріал, що стосується теми лабораторної роботи. Виконуючи хімічний експеримент студент повинен:

1. Детально ознайомитися із змістом роботи і точно виконувати методичні вказівки.
2. Чітко виконувати правила роботи, пов'язані із складанням приладів, зважуванням, додержанням температурного режиму.
3. Ощадливо витратити реактиви, берегти посуд та лабораторне обладнання.
4. Результати дослідів записувати тільки в лабораторному журналі. Для цього складають протокол лабораторної роботи, в якому чітко і стисло записують: хід виконання дослідів, спостережувані явища, рівняння хімічних реакцій або математичний розрахунок, висновки.

Після закінчення експерименту кожний студент здає протокол лабораторної роботи керівникові практикуму для перевірки та підпису.

В хімічній лабораторії студенти повинні ознайомитися з правилами внутрішнього розпорядку та техніки безпеки. Деякі з цих правил:

1. Робоче місце тримати чистим, без сторонніх предметів.
2. Суворо додержувати правил користування реактивами і техніки проведення хімічних дослідів.

3. На посуді з реактивами повинні бути етикетки з назвою речовини і її хімічною формулою. Забороняється використовувати реактиви без етикеток на посуді або з невідповідними написами.
4. Забороняється відбирати речовини брудними шпателями чи піпетками.
5. Надлишки реактивів забороняється повертати в посуд з реактивом.
6. Залишки реактивів, а також продукти реакцій, добуті після проведених дослідів не можна викидати в раковини, чи в сміття. Для цього використовують спеціальний посуд.
7. Забороняється залишати без догляду працююче приладдя, включені газові пальники, електричні плити, тощо.
8. Категорично забороняється засмоктувати рідини в піпетки. Для цього потрібно використовувати гумові груші.
9. Обережно поводитися з хімічним посудом, особливо тонкостінним.
10. Забороняється проводити досліди на лабораторних столах з використанням легкозаймистих речовин. Такі роботи проводять тільки в витяжних шафах *при вимкнених джерелах запалювання*.
11. При хімічних опіках кислотами чи лугами уражене місце промивають струменем води з-під крану. Далі накладають примочку: або з 2% розчину бікарбонату натрію при опіках кислотами, або з 2% розчину оцтової чи лимонної кислоти – при опіках лугами (при опіках очей використовують 1% розчин аскорбінової кислоти в теплій воді).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

ОДЕРЖАННЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Вступ

Ацетилацетонати металів застосовуються в різноманітних галузях науки і техніки: в якості каталізаторів окислення, активаторів полімеризації, реагентів в аналітичній хімії, проміжних сполук для одержання особливо чистих речовин і ін.

Ацетилацетонати є досить стійкими комплексами завдяки своїй хелатній структурі і делокалізації електронних хмар лігандів. Ця стійкість дозволяє проводити їх очищення шляхом перекристалізації з висококиплячих розчинників, сублімації парів при нагріванні. Термічний розклад ацетилацетонатів проходить з утворенням високодисперсних порошків металу-комплексоутворювача, його оксиду або карбїду з розміром частинок всього кілька нанометрів, саме це і забезпечує їх використання в сучасних технологіях.

Мета роботи: отримати ацетилацетонати наступних перехідних металів: купруму(II), цинку; алюмінію; феруму(III); кобальту(II); нікелю(II).

Обладнання:

Технічні ваги, аналітичні ваги, магнітна мішалка, вакуумний насос, рефрактометр, колби плоскодонні на 100 мл, колба плоскодонна на 500 мл, скляна паличка, шпатель, піпетки мірні на 1 мл та 10 мл,

чашки для випарювання фарфорові 50 мл; бюкси 25 мл, повітряний термостат, фільтри Шотта, колба Бунзена.

Реактиви:

Ацетилацетон $M=100,1$; $d_{25} = 0,972$; $T_{\text{кип}} = 140^{\circ}\text{C}$ (н. д.); $n_D^{17}=1,4541$; розчинність у воді 17,6 г/100 мл (30°C), етанол, хлороформ, диетиловий етер.

Аміак 25% р-р

Купрум(II) ацетат гідрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $M=199,7$ г/моль; $d=1,55$ г/см³; $T_{\text{пл}} = 115^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{разл}} = 210^{\circ}\text{C}$, розчинний в воді, етанолі 7,1 г/100 мл, диетиловому етері.

Цинк сульфат 7-гідрат $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $M= 287,5$ г/моль; $d^{25}= 1,97$; $T_{\text{пл}}= 280^{\circ}\text{C}$ ($-7\text{H}_2\text{O}$); розчинність у воді 165 г/100 мл (20°C), 202 г/100 мл (100°C).

Алюміній сульфат 18-гідрат $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $M = 666,4$ г/моль (342,15 безв.); $d=1,705$; $T_{\text{розкл}} = 86,5^{\circ}\text{C}$; розчинність у воді 36,2 г/100 мл (20°C)

Ферум(III) хлорид 6-гідрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M = 270,30$ г/моль; $d= 2,28$ г/см³; $T_{\text{пл}} = 37^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 285^{\circ}\text{C}$; розчинність у воді: 150 г/100 мл 20°C ; 900 г/100 мл 80°C ; розчинний: етанол, диетиловий ефір, ацетон.

Кобальт(II) сульфат 7-гідрат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $M=281,1$ г/моль; $d_{20}=1,948$; $T_{\text{пл}} = 96,8^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{розкл}} = 420^{\circ}\text{C}$ ($-7\text{H}_2\text{O}$); розчинність у воді 87 г/100 мл (20°C), 101,4 г/100 мл (100°C).

Нікель(II) хлорид 6-гідрат $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M = 237,7$; $d = 2,7$;
розчинний: спирт, вода: $20^\circ \text{C} - 250 \text{ г/100 мл}$, $100^\circ \text{C} - 600 \text{ г/100}$
мл.

Хід роботи

1. Готуємо 200 мл 10% водного розчину ацетилацетону. Для цього в плоскодонну колбу об'ємом 500 мл додаємо ацетилацетон і воду і перемішуємо на магнітній мішалці без нагрівання до повного розчинення.

2. Зважуємо на технічних вагах з точністю до 100 мг по 0,025 моль кожної солі і готуємо насичені розчини в плоскодонних колбах, додаючи воду порціями по 1-2 мл при постійному перемішуванні на магнітній мішалці без нагрівання.

3. Додаємо піпеткою 0,02 моль ацетилацетону (у вигляді 10% водного розчину), перемішуємо 2-3 хв, потім по краплях додаємо 1 мл 25% розчину аміаку при постійному перемішуванні. Осад, що випав, відфільтровуємо на фільтрі Шотта, під вакуумом, промиваємо 50 мл води і 25 мл етанолу, сушимо в повітряному термостаті при 90°C 30-40 хв.

4. Зважуємо отримані ацетилацетонати і визначаємо вихід продукту.

5. Готуємо в 25 мл бюксах 10-15 мл насичених розчинів отриманих ацетилацетонатів в етилацетаті, фільтруємо і випаровуємо розчинник в сушильній шафі при 100°C . Порівнюємо зміну кольору комплексів.

6. Отримані дані заносимо в таблицю і робимо висновок про виконану роботу.

комплекс	М, г/моль	вихід, %	Колір до очищення	Колір після очищення
$\text{Cu}(\text{AcAc})_2$				
$\text{Zn}(\text{AcAc})_2$				
$\text{Al}(\text{AcAc})_3$				
$\text{Fe}(\text{AcAc})_3$				
$\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
$\text{Ni}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				

Контрольні питання

1. Чому утворення ацетилацетонату відбувається тільки після додавання розчину аміаку?
2. Чи можна збільшити вихід ацетилацетонату, збільшуючи кількість доданого аміаку?
3. Чому в методиці пропонується змішувати сіль металу і ацетилацетон не в стехіометричних кількостях?
4. Яким способом можна було б провести додаткове очищення отриманих ацетилацетонатів?
5. Чи можливо отримати безводний ацетилацетонат кобальту і нікелю?
6. Чому ацетилацетонат купруму і цинку - безводні комплекси, а кобальту і нікелю - дигідрати?
7. Чи можливо за аналогічною методикою отримати ацетилацетонати стануму(IV), титану(IV) і цирконію(IV) з відповідних тетрахлоридів?

8. Виходячи з будови молекули, поясніть, який комплекс буде більш стійкішим: ферум(II) ацетилацетонат або ферум(III) ацетилацетонат?
9. Чи можливо отримати ацетилацетонати досліджених металів не з водних розчинів і без участі аміаку?
10. Які продукти утворюються при термічному розкладанні отриманих комплексів?

Висновок:

Підпис викладача:

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2
ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ
З ЕТИЛЕНГЛІКОЛЕМ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ
КОМПЛЕКСАМИ Ge(IV), Ti(IV), Sn(IV)
З ГІДРОКСОКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Вступ

Поліконденсація ангідридів дикарбонowych кислот з багатоатомними спиртами використовується для отримання як насичених, так і ненасичених олігомерів. Насичені, наприклад, сополімер фталевого ангідриду з пентаеритритом використовується в якості основи в лаках та фарбах, ненасичені – як компонент кополімеризації з вініловими мономерами. Так, найбільш використовувана, завдяки низькій вартості і хорошим експлуатаційним характеристикам в затверділому стані, смола ПН-1 являє собою розчин поліглікольмалеїнатфталату в стиролі. Синтез таких олігомерів проводять при 180°C протягом декількох годин. Молярна маса отриманого продукту знаходиться в межах від 1500 до 5000 г/моль. В якості каталізатора традиційно використовують *n*-толуолсульфокислоту, яка дозволяє збільшити швидкість реакції на 10-15%. У даній роботі показано, що комплекси з Ge(IV), Ti(IV), Sn(IV) гідроксокарбонowymi кислотами можуть бути використані як більш ефективні каталізатори.

Мета роботи: провести синтез поліглікольмалеїнатфталату з використанням комплексного германієвмісного каталізатора,

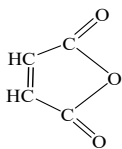
визначити властивості отриманого олігомеру і його кополімеру з диакрилатом.

Обладнання:

Електроплитка, лабораторний трансформатор, масляна баня, колба круглодонна 250 мл, насадка Діна-Старка, зворотний холодильник, термометр, технічні ваги, скляна паличка, бюкси 15 мл, повітряний термостат, електрична мішалка.

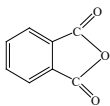
Реактиви:

Малеїновий ангідрид (МА):

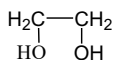


$M = 98,06$ г/моль, $T_{пл} = 54^\circ$ C, $d = 0,934$ г/см³, розчинний в воді, ацетоні, хлороформі.

Фталевий ангідрид (ФА):



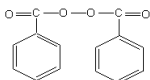
$M = 148,12$ г/моль, $T_{пл} = 131,6^\circ$ C, $d = 1,527$ г/см³,



Етиленгліколь (ЕГ):

$M = 62,07$ г/моль, $T_{кип} = 197,2^\circ$ C, $d = 1,114$ г/см³, розчинний у воді, етанолі, ацетоні, оцтовій кислоті.

Пероксид бензоїлу (ПБ)



$M = 242$ г/моль, $T_{пл} = 100^\circ$ C, (з розпадом)

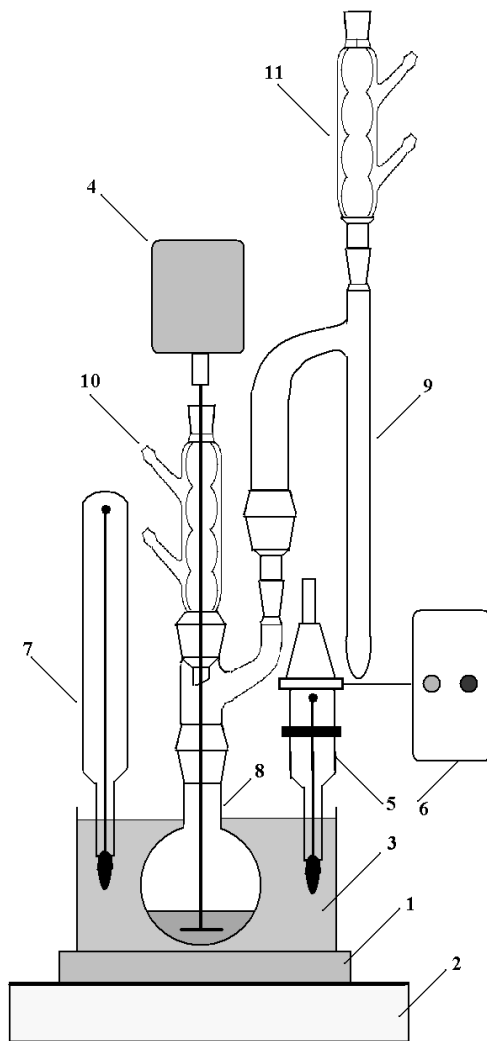
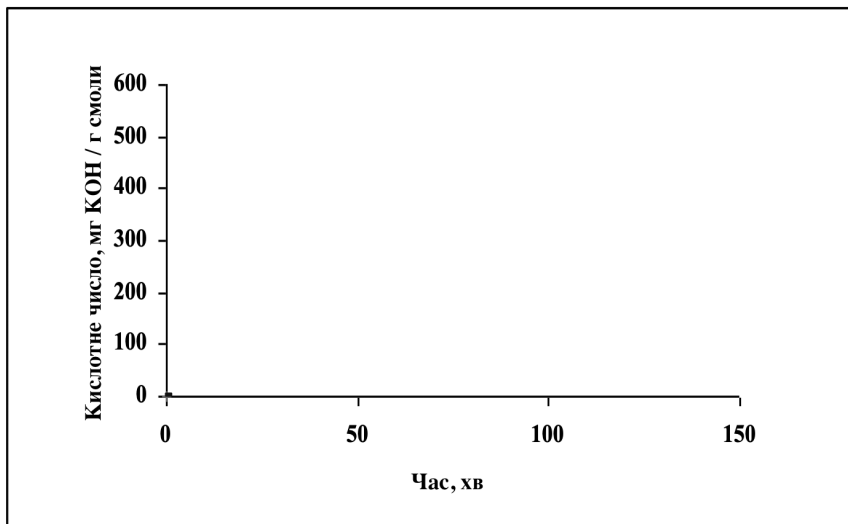


Рис. 1. Установка для синтезу поліглікольмалеїнатфталату:
1 – електроплитка 400 Вт; 2 – підставка під електроплитку;
3 – масляна баня; 4 – мішалка; 5 – контактний термометр; 6 – реле;
7 – термометр; 8 – колба на 250 мл; 9 – насадка Діна-Старка

Потім проводимо поліконденсацію з додаванням 0,2 г каталізатора - комплексу титану, олова або германію з яблучною, винною або лимонною кислотою (видається керівником практикуму). Фіксуємо об'єм води, що виділяється кожні 2-3 хв.



3. Будуємо графік швидкості поліконденсації як функцію зміни кислотного числа (КЧ) від часу.

4. Коли вода перестає виділятися, розбираємо установку. Склою паличкою відбираємо 0,2-0,5 г отриманого олігомеру в попередньо зважений бюкс і визначаємо його КЧ за такою методикою.

У колбу поміщаємо наважку 0,2-0,5 г досліджуваної речовини, зваженої з точністю до 0,001 г, додаємо 15-30 мл ацетону і після розчинення наважки титруємо розчином КОН в етанолі в присутності фенолфталеїну до появи стійкого протягом 30 хв рожевого забарвлення. Аналізуємо дві проби, паралельно проводимо контрольний дослід з тією ж кількістю розчинника. З

отриманих результатів розраховуємо середнє значення. Кислотне число (КЧ) розраховуємо за формулою:

$$\text{КЧ} = [(V_1 - V_2) F * T * 1000] / g$$

де V_1 - об'єм 0,1 н. розчину лугу, який було витрачено на титрування робочої проби, мл;

V_2 - об'єм 0,1 н. розчину лугу, який було витрачено на титрування контрольної проби, мл;

F-поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину лугу;

T-титр розчину КОН, г/мл;

g-наважка речовини, г.

5. Отримання кополімеру

У скляний бюкс наливаємо 2-3 г синтезованого ПГМФ, додаємо 30% від загальної маси диакрилату, 0,1% ПБ і 0,1% ТАЖ, перемішують на мішалці зі швидкістю 600-800 об/хв протягом 10-15 хв до отримання однорідної маси.

Потім ставимо бюкс в повітряний термостат, прогрітий до 100-120°C. Після затвердіння суміші бюкс розбиваємо і відокремлюємо отриманий сополімер. Робимо висновок про можливість використання каталізатора для синтезу ПГМФ.

Контрольні питання

1. Що таке кислотне число?
2. Відповідно до рівняння Карозерса, максимальний ступінь поліконденсації буде досягнуто, якщо всі компоненти будуть взяті в стехіометричній кількості. Чому тоді в методиці співвідношення ангідридів і етиленгліколю не стехіометричне?

3. Ненасичені полієфірні смоли використовують як основний компонент при отриманні тривимірнорозшитих полімерів. Навіщо потрібно додавати в реакційну суміш фталевий ангідрид, якщо він, на відміну від малеїнового не має функціональних груп, здатних до подальшої кополімеризації?
4. Як зміниться швидкість реакції ПК, якщо замість ФА і МА, взяти, відповідно, фталеву і малеїнову кислоту?
5. Чому отриманий кополімер ПГМФ з ДМЕГ не розчиняється у толуолі? Чи буде він розчинятися в ацетоні або етилацетаті?
6. Чи можливе використання запропонованого каталізатора не тільки для прискорення поліконденсації, але і для зниження температури синтезу ПГМФ?
7. Чому кислотне число ПГМФ не досягає нуля навіть при тривалому синтезі?
8. Чи зміниться середня молярна маса олігомеру, якщо замість етиленгліколю взяти гліцерин (в стехіометричній кількості по відношенню до ангідриду)?
9. ДМЕГ змішується з ПГМФ при кімнатній температурі. Чи можливо ввести ДМЕГ безпосередньо в реактор відразу після синтезу, коли $T = 180^{\circ}\text{C}$, в'язкість ПГМФ значно нижча і змішування відбувається легше?
10. ДМЕГ легко вступає в полімеризацію, утворюючи полімер з добрими функціональними властивостями. У чому тоді перевага кополімеру ДМЕГ з ПГМФ в порівнянні з гомополімером ДМЕГ?

Висновок:

Підпис викладача:

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАТВЕРДІННЯ

НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КАУЧУКУ

Вступ

Низькомолекулярні каучуки (НМК) являють собою олігомери із середньою молярною масою від 900 до 10000 г/моль. На відміну від бутадієну, ізопрену та інших мономерів це нетоксичні, нелеткі, в'язкі смоли, зручні в зберіганні, транспортуванні, але і значно менш реакційно здатні. Незважаючи на наявність подвійних зв'язків, вони вступають в полімеризацію тільки в жорстких умовах – висока температура, наявність активаторів або вулканізаторів. Як правило, НМК використовуються для отримання лакофарбових покриттів, що володіють високою міцністю, хімічною стійкістю і адгезією до поверхні. В процесі термоокисної полімеризації під дією кисню повітря утворюються гідроксипероксидні групи, які є ініціатором радикальної полімеризації. Утворений полімер являє собою жорстку, газонепроникну плівку. Тому товщина лакофарбового покриття не повинна перевищувати 150-200 мкм. Активатори, в даній роботі ацетилацетонати, забезпечують перенесення кисню за рахунок зміни ступеня окислення комплексоутворювача, що дозволяє отримувати полімерні плівки з кращими характеристиками.

Мета роботи: вивчити вплив ацетилацетонатів ряду d-металів на швидкість і глибину затвердіння низькомолекулярного каучуку СКТН-1500.

Хід роботи

1. Готуємо 0,5-1 мл 0,05 М розчину кожного ацетилацетонату в каучуку при 100°C в бюксах. Потім розбавляємо толуолом в співвідношенні 1:1 і наносимо тонким шаром на скляні пластинки. На одну з пластинок наносимо розчин каучуку в толуолі без ацетилацетонату. Також готуємо пластинку з каучуком, змішаним з 40% мас сірки (без розчинника).

2. Затвердіння покриття проводимо в повітряному термостаті при 160°C протягом 2 год. Для порівняння поміщаємо в термостат також скляні бюкси, один з 2-3 мл каучуку і 50-100 мг ПБ, інший - 1 -2 мл каучуку і 1-2 мл бутилметакрилату і 50-100 мг ПБ. Після витримання при 160°C протягом 2 год робимо висновок про можливість утворення блокових полімерів і тонких плівок.

3. Лезом знімаємо плівку полімеру, поміщаємо в попередньо зважений пакетик з фільтрувального паперу, зважуємо на аналітичних вагах. Витримуємо пакетики в киплячому толуолі 10-15 хв., сушимо при 110°C до постійної маси. Глибину затвердіння (S,%) визначаємо, як відношення маси сухого залишку після екстракції, до маси зразка до екстракції.

4. Робимо висновок про ефективність використання вивчених комплексів в якості вулканізаторів каучуку.

Контрольні питання

1. Як можна пояснити прискорення затвердіння плівки каучуку в присутності ферум(III) та кобальт(II) ацетилацетонатів?

2. Чи можливо використовувати в якості активаторів для затвердіння каучуку цинк і алюміній ацетилацетонатів?
3. Чому досліджуваний каучук, незважаючи на те, що містить подвійні зв'язки, твердне тільки в тонких плівках і в жорстких умовах? Чи можливе одержання блочних полімерів або кополімерів даного олігобутадієну, якщо використовувати окисно-відновні системи пероксид-ацетилацетонат і температуру 80-150°C?
4. Чи можлива кополімеризація досліджуваного каучуку з сирою гумою (синтетичним бутадієновим каучуком)?
5. Які переваги і недоліки використання олігобутадієнового каучуку в порівнянні з низькомолекулярними аналогами дивінілом або ізопреном в промислових технологіях?
6. Найкращим активатором серед досліджених в даній роботі ацетилацетонатів для НМК є кобальт(II) ацетилацетонат двоводний. Сушка під вакуумом при 90°C дозволяє видалити молекули води з цього комплексу. Чи буде безводний кобальт(II) ацетилацетонат більш активним при термоокисній полімеризації НМК в порівнянні з двоводним?
7. У даній роботі показано, що диакрилати не утворюють кополімерів з КРАСОЛ-2000 через термодинамічну несумісність. Чи можливе утворення блочного кополімеру КРАСОЛ-2000 з неполярним вініловим мономером?
8. Чому глибина затвердіння плівок НМК з використанням сірки значно нижча в порівнянні з плівками, що активуються ферум(III) та кобальт(II) ацетилацетонатами?

9. Чи можливе збільшення швидкості і глибини затвердіння НМК, якщо крім кобальт(II) ацетилацетонату в систему ввести ще 2-3% пероксиду бензоїлу?

10. Який з НМК буде легше вступати в термоокисну полімеризацію: з молярною масою рівною 1000 г/моль або 5000 г/моль?

Висновок:

Підпис викладача:

Лабораторна робота №4.

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНЛОВИХ МОНОМЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ СИСТЕМ

Вступ

Серед усіх способів полімеризації вінілових мономерів в промислових технологіях найбільш розповсюдженим є радикальна полімеризація. Для отримання дешевих полімерів у великій кількості, як напівфабрикат для подальшої переробки в екструдері і прес-автоматі застосовують емульсійну і суспензійну полімеризацію. Але отримати полімер найвищої якості можливо тільки з використанням блокової полімеризації. Також блокова полімеризація зручна при виготовленні невеликих партій малогабаритних виробів, наприклад, гудзиків. Використання окисно-відновних систем, органічного пероксид-ацетилацетонату перехідного металу дозволяє проводити процес при відносно низьких температурах 20-40°C, при цьому отримувати полімер кращої якості та з більшим ступенем затвердіння.

Мета роботи: вивчити вплив ацетилацетонатів ряду d-металів на швидкість і глибину затвердіння акрилових мономерів.

Обладнання:

термометр, аналітичні ваги, скляна паличка, скляні пластинки, бюкси 15 мл, повітряний термостат, електрична мішалка.

Реактиви:

Етиленглікольдиметакрилат (ДМЕГ)

піднімаємо температуру до 100°C, процес твердження здійснюємо ще 15-20 хв.

3. Розрізаємо кожен стаканчик, дістаємо полімер і поміщаємо в попередньо зважений пакетик з фільтрувального паперу; зважуємо на аналітичних вагах. Витримуємо пакетики в киплячому толуолі 10-15 хв., сушимо при 110°C до постійної маси. Глибину затвердіння (S,%) визначаємо, як відношення маси сухого залишку після екстракції, до маси зразка до екстракції.

Робимо висновок про ефективність вивчених активаторів.

Контрольні питання

1. Ферум(III) та кобальт(II) ацетилацетонати істотно прискорюють полімеризацію в присутності ПБ. Чи можлива полімеризація вінілових мономерів з використанням тільки ацетилацетонатів, без пероксиду?

2. Чому на поверхні полімеру після затвердіння залишається тонкий шар незатверділого олігомеру? Як можна уникнути цього і забезпечити тверду поверхню отриманого зразка?

3. В якості активатора ПБ в промисловості використовується диметиланілін (ДМА). У чому переваги і недоліки ацетилацетонатів кобальту і заліза в порівнянні з ДМА і між собою як активаторів радикальної полімеризації?

4. У промисловості в якості активаторів використовують солі феруму, кобальту, цирконію та вищих насичених карбонових кислот. У чому перевага ацетилацетонатів перехідних металів в

порівнянні з їх жирними солями як активаторів радикальної полімеризації?

5. З усього ряду активаторів і сикативів найбільш ефективним є кобальт(II) ацетилацетонат. Чому тоді його практично не використовують у промисловості як активатор або сикатив, а використовують жирні солі кобальту, які не набагато дешевші і менш активні?

6. Відповідно до узагальненого рівняння радикальної полімеризації при збільшенні швидкості полімеризації знижується ступінь полімеризації, а отже, і якість полімеру. Чому при використанні окислювально-відновних систем при полімеризації ДМЕГ зі збільшенням швидкості характеристики полімеру не знижуються, а навпаки, поліпшуються?

7. Чи можна збільшити глибину полімеризації ДМЕГ з використанням ПБ і ДАК якщо підняти температуру процесу?

8. Як зміниться швидкість полімеризації ДМЕГ з використанням ПБ і кобальт(II) ацетилацетонату, якщо процес проводити при постійному перемішуванні?

9. Яка ініціююча система дозволить забезпечити максимально високу швидкість полімеризації при 20°C: ПБ- кобальт(II) ацетилацетонат або ПБ-ферум(III) ацетилацетонат?

10. Чи можливо вимити ацетилацетонат з полімеру після завершення полімеризації (наприклад, щоб зробити полімер безбарвним)?

Висновок:

Підпис викладача:

Лабораторна робота №5

ЗАТВЕРДІННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ КОМПЛЕКСАМИ КИСЛОТ ЛЬЮЇСА З АМІНАМИ

Вступ

Епоксидні смоли (ЕС) складають 1% від усіх вироблених полімерів в промислових умовах. Володіючи хорошою міцністю, адгезією, стійкістю до радіаційного впливу та іншими цінними якостями в затверділому стані вони знаходять застосування в найрізноманітніших галузях. Затвердіння ЕС проводять змішуванням з різними затверджувачами і витримуючи різні температурні режими в залежності від умов і заданих властивостей кінцевого продукту. Низькотемпературні затверджувачі (первинні аміни) дозволяють спростити технологічний процес затвердіння, тому що не вимагають високих температур (20-40°C) і гомогенізації системи, але створюють складнощі контролю, так як при перегріванні процес стає некерованим, суміш закипає або розтріскується. Високотемпературні затверджувачі (ангідриди дикарбонових кислот, комплекси трифториду бору, поліаміди) дозволяють проводити затвердіння плавно (при 180-220°C), але такий спосіб вимагає спеціального обладнання, значних витрат часу і енергії. У даній роботі розглядаються затверджувачі, які працюють при середніх температурах 60-120°C.

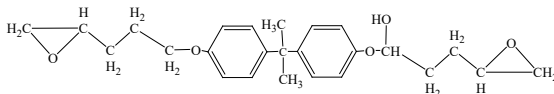
Мета роботи: вивчити активність комплексів станум(IV) і титан(IV) хлоридів в процесах полімеризації епоксидних смол.

Обладнання:

термометр, аналітичні ваги, вакуумний насос, повітряний термостат, електрична мішалка, скляна паличка, фільтри Шота, бюкси 15 мл, стаканчики поліетиленові 100 мл.

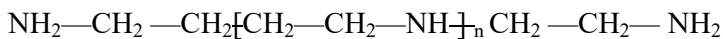
Реактиви:

Епоксидіанова смола (ЕД-20)



$M=350-450$ г/моль, $d=1,78-1,82$ г/см³, $EЧ = 21,2$.

Поліетиленполіамін (ПЕПА)



$M=800$ г/моль, $d=1,04$ г/см³

Титану(IV) хлорид $TiCl_4$, $M = 189,71$ г/моль; $d = 1,726$ г/мл;

$T_{пл} = -30^\circ C$ $T_{кип} = 136,4^\circ C$ розчинний: етанол, з водою реагує.

Станум(IV) хлорид $SnCl_4$, $M = 260,5$ г/моль; $d = 2,232$ г/мл ;

$T_{пл} = -32^\circ C$, $T_{кип} = 114^\circ C$, розчинний: диетиловий етер, гідролізується у воді.

Бутан-1-ол

$CH_3(CH_2)_3OH$ $M = 74,12$ г/моль ; $d = 0,7887$ ($20^\circ C$) г/мл; $T_{пл} = -89,5^\circ C$; $T_{кип} = 117,25^\circ C$

Анілін

$C_6H_5NH_2$ $M = 84,08$ г/моль; $d= 1,02$ г/мл ($20^\circ C$) $T_{пл} = -5,9^\circ C$; $T_{кип} = 184,4^\circ C$

Ацетон

CH_3COCH_3 $M = 58,08$ г/моль $d = 0,792$ г/см³ $T_{кип} = 56,5^\circ C$

Хід роботи

1. Готуємо по 50 мл 50% розчинів SnCl_4 та TiCl_4 в бутан-1-олі (в витяжній шафі).
2. Готуємо 100 мл 50% розчину аніліну в бутан-1-олі.
3. Змішуємо по 49 мл з приготованих 50 мл розчинів SnCl_4 (TiCl_4) з 50 мл розчину аніліну, осад, що випадає, відфільтровуємо під вакуумом на фільтрі Шота і промиваємо 25 мл бутан-1-олу.
4. Заливаємо в 5 поліетиленових стаканчиків по 2,5 г ЕД-20. Зважування проводимо на технічних вагах з точністю 0,1 г.

В 1 та 2 стаканчик додаємо залишок (1 мл) розчинів SnCl_4 та TiCl_4 в бутан-1-олі. Перемішуємо 4-5 сек, спостерігаємо реакцію затвердіння.

В 3 та 4 стаканчик додаємо отримані комплекси, в співвідношенні 0,25 моль/л по відношенню до ЕД-20. При цьому враховуємо, що маса вологого комплексу приблизно на 50% більше сухого.

В 5 стаканчик додаємо 0,4 г ПЕПА (16% мас), інтенсивно перемішуємо 2-3 хв до утворення гомогенної суспензії.

Всі стаканчики поміщаємо в прогрітий до 60°C термостат на 30 хв. Відмічаємо, який із затверджувачів найбільш активний, який – найменш.

Підвищуємо температуру до 120°C та витримуємо зразки ще 1,5 год.

5. Розрізаємо кожний стаканчик, дістаємо полімер та поміщаємо в попередньо зважений пакетик із фільтрувального паперу; зважуємо

на аналітичних вагах. Витримуємо пакетики в киплячому ацетоні 10-15 хв, сушимо при 80°C до постійної маси. Глибину затвердіння (S,%) визначаємо, як відношення маси сухого залишку після екстракції, до маси зразка до екстракції.

Робимо висновок про активність досліджених затверджувачів, оцінюючи як швидкість так і глибину затвердіння.

Контрольні питання

1. Що означає поняття «м'якість» і «жорсткість» в теорії кислот і основ Льюїса?
2. Чи можливо кількісно визначити ступінь жорсткості по Льюїсу для використаних в даній роботі амінів?
3. Чому кислоти Льюїса, незважаючи на високу здатність до затвердіння ЕС, не використовують в якості затверджувачів в промисловості?
4. Який з комплексів $TiCl_4$ буде активнішим як затверджувач ЕС: з триетиламіном або з октиламіном?
5. Чи можливо було б приготувати використані в роботі комплекси не зі спиртових розчинів аміну і тетрахлориду, а з водних?
7. У використаних як тетрахлоридів, так і у аміну досить близька температура кипіння. Чи можливе одержання чистих, незабруднених розчинником комплексів конденсацією в газовій фазі парів вихідних компонентів?
8. Чи можна запропонувати використовувати в промисловості в якості затверджувачів ЕС комплекси з амінами $GeCl_4$ або $ZrCl_4$?

9. Гексаметилендіамін затверджує ЕС при 20°C, а триетиламін - вище 120°C. Чи можна припустити, що комплекс SnCl₄ з гексаметилендіаміном буде більш активним, ніж комплекс SnCl₄ з триетиламіном?

10. Комплекс SnCl₄ з аніліном значно активніше затверджує ЕС в порівнянні з комплексом TiCl₄ з аніліном. Чи можна очікувати, що комплекси SnCl₄ з будь-яким іншим аміном будуть активнішими в порівнянні з комплексами TiCl₄ з цими ж амінами?

Висновок:

Підпис викладача:

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРОЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ ЛАНТАНОЇДІВ

Вступ

Використання сполук лантаноїдів в хімії полімерів дозволяє отримувати полімерні матеріали з особливими властивостями. Використання ацетилацетонатів лантаноїдів як компонентів, що ініціюють системи при полімеризації вінілових мономерів, дає можливість отримати органічне скло, що володіє опалесценцією, здатне змінювати свої оптичні характеристики при зовнішньому впливі: зміні температури, механічному впливі, пропусканні електричного струму. Це дозволяє використовувати такі матеріали як компоненти датчиків, моделей для вивчення розподілу механічних напружень, а також в якості декоративних матеріалів.

Мета роботи: вивчити вплив лантаноїдів лантану, ітербію і гадолінію на процес полімеризації стиролу і оптичні властивості отриманого полімеру.

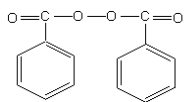
Обладнання:

дилатометри, водяний термостат, повітряний термостат, технічні ваги, аналітичні ваги, бюкси 25 мл.

Реактиви:

Стирол $M = 104,15$ г/моль; $T_{пл} = -30$ $T_{кип} = 145,2^{\circ} C$ $48^{\circ} C$ (20 мм.рт.ст.) $33^{\circ} C$ (10 мм.рт.ст.) $d = 0,9060$ г/моль ($20^{\circ}C$); розчинний: етанол, диетиловий естер.

Пероксид бензоїлу (ПБ)



$M = 242 \text{ г/моль}$, $T_{пл} = 100 \text{ }^\circ \text{C}$ (з розкладом)

Ацетилацетонати лантану, іттербію, гадолінію:

$\text{La}(\text{AcAc})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Gd}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Хід роботи

1. Готуємо 10 мл розчинів в стиролі наступних ініціюючих систем:

1) 0,02 М ПБ;

2) 0,02 М ПБ + 0,02 М $\text{La}(\text{AcAc})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

3) 0,02 М ПБ + 0,02 М $\text{Yb}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

4) 0,02 М ПБ + 0,02 М $\text{Gd}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

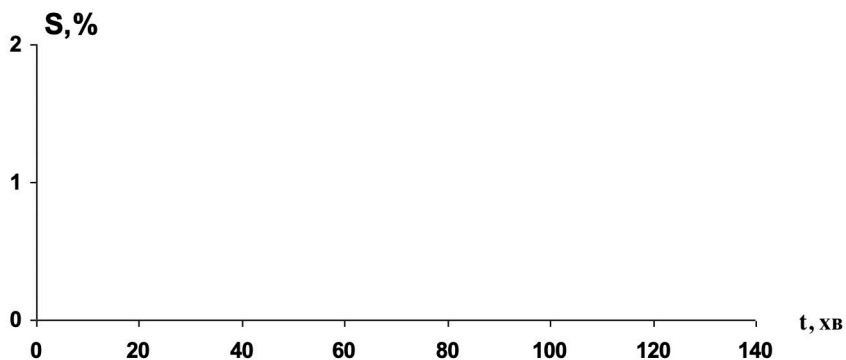
2. Зважуємо на технічних вагах 4 дилатометра і заповнюємо їх до половини вимірювальної частини. Знову зважуємо і визначаємо об'єм завантаженого мономера.

3. Розміщуємо дилатометри в водяний термостат, прогрітий до 60°C і проводимо полімеризацію протягом 1,5-2 год відзначаючи на графіку глибину полімеризації кожної системи кожні 15-20 хв.

Ступінь перетворення полімеру визначаємо за формулою:

$$S = \frac{\Delta V \cdot 100\%}{g \cdot \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right)}$$

де: ΔV – зменшення об'єму системи (мл); g – маса зразка (г); d_1 , d_2 – густина полістиролу і стиролу (г/мл), відповідно.



Значення $1/d_m - 1/d_n$ для стиролу при 60°C складає 0,204.

Через 1,5-2 год дилатометри виймаємо із термостату, розбиваємо і виливаємо залишки стиролу в пронумеровані бюкси, закриваємо кришкою (негерметичною) і ставимо в прогрітій до 80°C повітряний термостат (встановлений в витяжній шафі) до отримання твердого полімеру.

4. Порівнюємо прозорість і світлорозсіювання отриманих полімерів, робимо висновок про вплив ініціюючих систем на кінетику полімеризації і оптичні властивості отриманого полістиролу.

Контрольні питання

1. Чому дилатометр потрібно заповнювати тільки до половини, якщо при полімеризації об'єм мономера повинен зменшуватися?
2. Швидкість полімеризації стиролу при 80°C в 7,5 рази вищий, ніж при 60°C . Чому тоді в даній роботі дилатометрію не рекомендується проводити полімеризацію при 80°C , так само як полімеризацію в повітряному термостаті?

3. Чи збережеться опалесценція полістиролу, отриманого з використанням ініціюючої системи ПБ - $\text{Gd}(\text{AcAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, якщо його розчинити в бензолі, а потім осадити в етанолі?
4. Як змінилася б швидкість полімеризації і глибина затвердіння для вивчених систем, якби були використані безводні ацетилацетонати лантаноїдів?
5. У роботі №4 показано, що полімеризація ДМЕГ не підкоряється узагальненому рівнянню радикально-ланцюгової полімеризації. Чи буде підкорятися цьому рівнянню полімеризація вивчених в даній роботі систем?
6. Чи зміниться швидкість полімеризації вивчених систем, якщо процес проводити при постійному перемішуванні?
7. Якщо полімеризацію вивчених систем проводили протягом більш тривалого часу до досягнення $S = 10-15\%$, чи була б збережена лінійна залежність кінетичних процесів?
8. Як змінилася б швидкість і глибина полімеризації для вивчених систем, якби їх розбавили в 2 рази бутилацетатом?
9. Чи буде спостерігатися ефект опалесценції, якщо вивчені ініціюючі системи використовувати для полімеризації метилметакрилату або вінілацетату?
10. Як зміниться початкова швидкість полімеризації для вивчених систем, якщо вміст ПБ і ацетилацетонату зменшити в 1,5 рази?

Висновки:

Підпис викладача:

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7
ТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20
КОМПЛЕКСОМ КУПРУМ(II) АЦЕТАТУ
З ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ

Вступ

Епоксидна смола ЕД-20 є найпоширенішою серед епоксидних сполук; її виробництво становить 90% від всіх епоксидних олігомерів. Поліетиленполіамін (ПЕПА) є низькотемпературним затверджувачем ЕД-20, затвердіння відбувається вже при 10°C з утворенням тримірного полімеру. Реакція амінних груп екзотермічна, система ЕД-20 з ПЕПА, взятих в стехіометричному співвідношенні, при затвердінні в ізотермічному режимі виділяють стільки тепла, що температура збільшується на 250°C.

З огляду на низьку теплопровідність епоксидних полімерів, основною проблемою при виготовленні виробів з таких композицій є забезпечення теплового контролю над процесом затвердіння. Зниження вмісту затверджувача зменшує кількість тепла, що виділяється, але при цьому знижується і глибина тверднення, а отже, і експлуатаційні характеристики отриманого полімеру.

Введення наповнювача, особливо металевих порошків, дозволяє поглинути частину тепла з одного боку, і забезпечити кращий тепловідвід з іншого. Але такий спосіб вирішення проблеми не завжди можливий, наприклад, якщо потрібно зберегти невисоку щільність, електроізоляційні властивості полімеру або низьку в'язкість композиції. Знизити активність затверджувача допомагає заміна його на комплексну сполуку ПЕПА, наприклад,

як в даній роботі на комплекс купруму(II). У цьому випадку швидкість реакції знижується, тому що частина енергії витрачається на розклад комплексу, але стехіометричне співвідношення гліцидилових і амінних груп зберігається, що забезпечує високу глибину затвердіння системи.

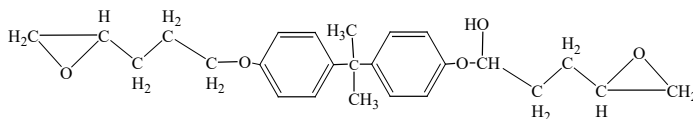
Мета роботи: вивчити процеси тверднення епоксидної смоли ЕД-20 з ПЕПА і з його мідним комплексом.

Обладнання:

калориметр, стакани 150 мл, поліетиленові стаканчики на 100 мл, скляні палички, технічні ваги, штатив з лапкою, електромішалка, повітряний термостат, апарат Сокслета.

Реактиви:

Епоксидіанова смола (ЕД-20)



$M=350-450$ г/моль, $d=1,78-1,82$ г/см³, $EЧ = 21,2$

Поліетиленполіамін (ПЕПА)

$NH_2-CH_2-CH_2-[CH_2-CH_2-NH]_n-CH_2-CH_2-NH_2$ $M=800$ г/моль,
 $d=1,04$ г/см³

Купрум(II) ацетат гідрат $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ $M=199,7$ г/моль; $d=1,55$ г/см³; $T_{пл} = 115^\circ C$; $T_{разл} = 210^\circ C$,

Ацетон CH_3COCH_3 $M = 58,08$ г/моль; $d = 0,792$ г/см³; $T_{кип} = 56,5^\circ C$;

Хід роботи

1. Готуємо мідний комплекс ПЕПА. Для цього 60 г ЕД-20 та 15 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ поміщаємо в скляний стакан на 150 мл, додаємо 2 мл води, закріплюємо в лапці на штативі та інтенсивно перемішуємо електромішалкою протягом 30-40 хв до утворення однорідної суміші. Поки відбувається утворення комплексу, проводимо для порівняння калориметрію з системою ЕД-20 + 16% ПЕПА.
2. Для проведення калориметрії готуємо до роботи калориметр (рис. 2).

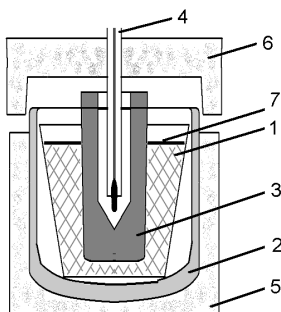


Рис. 2. Будова калориметра

Калориметр складається з тонкостінного поліетиленового стаканчика з досліджуваною системою (1), який поміщено в скляний стакан-термос (2). В центр стаканчика встановлюється титановий сердечник (3) з отвором для термометра (4). Для кращої теплоізоляції стакан термос встановлено в коробці з бавовняною ватою (5) і закривається кришкою (6). Після заливки олігомеру стаканчик закривається картонним кружком (7).

У поліетиленовому стаканчику об'ємом 100 мл зважуємо 50 г ЕД-20 + 15% ПЕПА, перемішуємо 1-2 хв скляною паличкою. Окремо зважуємо 20 г металевого наповнювача (мідної стружки). Сердечник змащуємо вазелиновим маслом і обертаємо алюмінієвою фольгою товщиною 10-20 мкм в 1-2 шари. Встановлюємо сердечник в центр стаканчика і додаємо наповнювач. Потім закриваємо стаканчик картонною кришкою і встановлюємо в калориметр. Закриваємо кришкою з зафіксованим термометром. Включаємо секундомір. Записуємо температуру кожні 5 хв до досягнення 50°C, потім кожну хвилину з точністю до 0,5°C. Фіксуємо час досягнення максимальної температури. Як тільки температура починає знижуватися, відкриваємо кришку калориметра і після охолодження до 30-40°C розбираємо його.

Результати вимірювання обробляються спеціальною комп'ютерною програмою. Визначаємо кількість тепла, яке було витрачено для прогріву епоксидної смоли, наповнювача і сердечника до зафіксованої температури. Втрати калориметру складають 8-10% тому також враховуються. Кінцевий результат розрахунку - кількість тепла, що виділяється при затвердінні 1 кг досліджуваної системи.

3. Після охолодження сердечника калориметра до 20°C (можна покласти сердечник в холодну воду або на лід). Повторюємо калориметрію з використанням в якості затверджувача ЕД-20 комплексу купруму(II) з ПЕПА. Порівнюємо час досягнення і значення максимальної температури і загальну кількість тепла, що виділилося.

4. Залишок епоксидних систем заливаємо в поліетиленові стаканчики і затверджуємо в повітряному термостаті протягом 30 хв при 80°C. Потім затверділі полімери пакуємо в попередньо зважені пакетики з фільтрувального паперу, зважуємо з точністю до 1 мг і проводимо екстракцію в середовищі ацетону в апараті Сокслета протягом 60 хв.

Потім висушуємо при 80°C в повітряному термостаті до постійної маси і визначаємо глибину затвердіння.

5. Робимо висновок про зміну швидкості і глибини затвердіння ЕД-20 при заміні ПЕПА його мідним комплексом.

Контрольні питання

1. Навіщо при отриманні комплексу купруму(II) з ПЕПА потрібно додавати воду, якщо вода не бере участі в реакції комплексоутворення?

2. Чому при отриманні комплексу купруму(II) з ПЕПА пропонується брати ацетат в кількості значно меншій стехіометричної?

3. Реакція взаємодії епоксидних і амінних груп проходить за механізмом поліконденсації. Але поліконденсація передбачає виділення низькомолекулярної речовини. Як пояснити те, що після затвердіння ЕД-20 ПЕПА не спостерігається виділення низькомолекулярних речовин.

4. Чи можлива заміна купрум(II) ацетату для зниження активності затверджувача солями кобальту, феруму або нікелю?

5. Чи можливе одержання комплексу ПЕПА реакцією з сіллю металу перехідної валентності, яка б не сповільнювала, а навпаки, прискорювала затвердіння епоксидної смоли?
6. Чи можливо збільшити глибину затвердіння досліджуваних систем, якщо збільшити температуру процесу з 80 до 120°C?
7. Чи можливо провести затвердіння ЕД-20 комплексом купруму(II) з гексаметилендіаміном?
8. У якому випадку глибина затвердіння буде вищою: при затвердінні ЕД-20 ПЕПА або гексаметилендіаміном?
9. ПЕПА в воді розчиняється і дає лужне середовище. Чому тоді не спостерігається гідролізу купрум(II) ацетату до гідроксиду і оцтової кислоти?
10. Чи можливе утворення здатного до затвердження ЕД-20 комплексу ПЕПА з використанням металевої міді?

Висновок:

Підпис викладача:

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8
ОТРИМАННЯ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ З
ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСУ НІКЕЛЮ(II) З
БІГУАНІДИНОМ

Вступ

Існує порівняно небагато, не більше 10-12, способів синтезу металовмісних полімерів. Полімеризація металоорганічних мономерів є найдорожчим і технічно складним способом. У даній роботі пропонується перевірити можливість введення в полімерну структуру атомів обраного металу шляхом поліконденсації епоксидної смоли комплексом нікелю(II) з бігуанідином. Металовмісні полімери можуть володіти специфічними властивостями, наприклад, введення атомів барію або свинцю дозволяє отримати прозоре органічне скло, що володіє здатністю до поглинання радіації, залізовмісні полімери мають підвищену магнітну сприйнятливність.

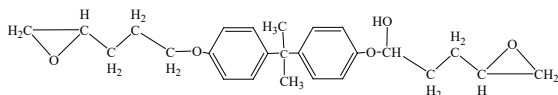
Мета роботи: отримати нікельвмісний та звичайний епоксидний полімер та порівняти їх характеристики.

Обладнання:

технічні та аналітичні ваги, штатив з лапкою, електромішалка, повітряний термостат, пластинка з фторопласту, прибор Сокслета, стакани 150 мл, поліетиленові стаканчики на 100 мл, скляні палички.

Реактиви:

Епоксидіанова смола (ЕД-20)



$M=350-450$ г/моль, $d=1,78-1,82$ г/см³, $EЧ = 21,2$

Поліетиленполіамін (ПЕПА)

$NH_2-CH_2-CH_2-[CH_2-CH_2-NH]_n-CH_2-CH_2-NH_2$, $M=800$ г/моль,

$d=1,04$ г/см³

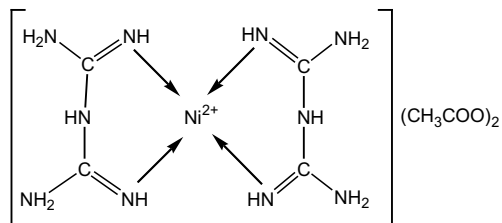
Нікель(II) ацетат $Ni(CH_3COO)_2$, $M=176,8$ г/моль; $T_{пл} =$ разл., розчинний в воді та етанолі

Бігуанідин $NH_2-C(NH)-NH-C(NH)-NH_2$, $M = 101,12$ г/моль; $T_{пл} = 130^\circ C$, розчинний в воді та етанолі

Ацетон CH_3COCH_3 , $M = 58,08$ г/моль; $d = 0,792$ г/см³; $T_{кип} = 56,5^\circ C$.

Хід роботи

1. Для синтезу комплексу з бігуанідином змішуємо 50 мл розчину бігуанідину в етанолі (0,05 моль/л) і 50 мл водного розчину (0,025 моль/л) нікель(II) ацетату. Осад, що випадає відокремлюємо на фільтрі Шотта, промиваємо етанолом і сушимо при $80^\circ C$. Отримуємо кристали червоно-цегляного кольору. Структура отриманого комплексу:



2. Отримання нікельвмісного полімеру. Синтезований комплекс розчиняємо в крижаній оцтовій кислоті на магнітній мішалці; готуємо 10% мас. розчин. Додаємо в стехіометричному співвідношенні до первинних аміногруп ЕД-20, перемішуємо, виливаємо на пластинку з фторопласту і ставимо в прогрійтий до 100°C повітряний термостат (встановлений в витяжній шафі). Затвердіння проводимо 1,5-2 год до утворення твердого прозорого полімеру.

3. Для порівняння 10 г ЕД-20 змішуємо з 1,8 г ПЕПА, заливаємо в поліетиленовий стаканчик і затверджуємо в повітряному термостаті при наступному режимі: 30 хв при 20°C, потім 30 хв 40°C, потім 15 хв при 60°C та 15 хв при 100°C.

4. Зразки полімерів пакуємо в попередньо зважені пакетики з фільтрувального паперу, зважуємо з точністю до 1 мг і проводимо екстракцію в середовищі ацетону в приборі Сокслета протягом 1 год. Визначаємо глибину затвердіння.

5. Порівнюємо колір і глибину затвердіння зразків, робимо висновки.

Контрольні питання

- 1.. Яке координаційне число нікелю(II) в отриманому комплексі?
2. За яким механізмом проходить реакція ЕД-20 з вивченим комплексом нікелю?
3. Солі Ni^{2+} як правило мають зелене забарвлення. Як можна пояснити оранжеве забарвлення комплексу нікелю(II) з бігуанідинам?

4. Чи можливий аналогічний синтез металовмісного полімеру з введенням в полімерну сітку іонів кобальту, феруму або купруму?
5. У запропонованій структурі отриманого комплексу нікелю ацетат-іони знаходяться у зовнішній сфері і не беруть участі в координації до металу. Яким способом можна довести справедливість цього припущення?
6. Чи можлива взаємодія з епоксидними групами вторинних аміногруп комплексу, які не беруть участі в координації до іона нікелю?
7. Чому в якості розчинника комплексу використовували оцтову кислоту, якщо інші розчинники (ацетон, бензол, етанол) було б значно легше видалити при висиханні полімерної плівки?
8. Нікель(II) ацетат легко утворює в м'яких умовах координаційні сполуки з первинними амінами. Чому тоді в отриманому комплексі в координації задіяні тільки вторинні аміногрупи?
9. Чи можливо збільшити міцність вивчених полімерів підвищуючи час витримки або температуру затвердіння?
10. Чи можливе утворення аналогічного комплексу, з можливістю отримання металовмісного полімеру взаємодією ацетату нікелю(II) з етилендіаміном?

Висновки:

Підпис викладача:

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9
ОТРИМАННЯ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ
МАТЕРІАЛІВ ШЛЯХОМ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ МЕТАЛІВ

Вступ

Полімерними наноконпозиційними матеріалами вважають такі системи, у яких при послідовному збільшенні дисперсності наповнювача досягається критичне значення розміру частинок, що призводить до різкої зміни будь-яких характеристик. Один із способів отримання наночастинок металу в полімері є хімічне або термічне розкладання прекурсора до металевих кристалів. Крім розмірів порядку 2-50 нм при такому способі формування композиту можна очікувати високу хімічну чистоту отриманих частинок, що може бути особливо важливо, наприклад, для високої електропровідності. Навіть невеликий вміст наночастинок металу (1-2% мас.) дозволяє підвищити такі характеристики полімерних композитів, як стійкість до стирання або адгезію.

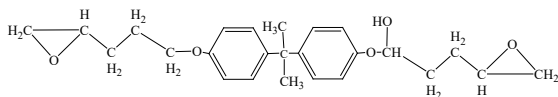
Мета роботи: отримати міднонаповнені полімерні композити (ПКМ), визначити їх адгезійні властивості.

Обладнання:

технічні та аналітичні ваги, штатив з лапкою, електромішалка, повітряний термостат, адгезіометр, електроплитка, ЛАТР, термометр з підставкою, пісочна баня, бюкси 25 мл, поліетиленові стаканчики на 100 мл, скляні палички, шпатель, тефлон мідна фольга 150-200 мкм, ножиці.

Реактиви:

Епоксидіанова смола (ЕД-20)



$M=350-450$ г/моль, $d=1,78-1,82$ г/см³, ЭЧ = 21,2

Купрум(II) ацетилацетонат $Cu(АсАс)_2$.

Комплекс BF_3 с диметиланіліном (УП-605/3р).

Хід роботи

1. У скляний бюкс заливаємо 12 г ЕД-20 та засипаємо 4 г купрум(II) ацетилацетонату, перемішуємо 2-3 хв механічною мішалкою. Встановлюємо бюкс на пісочну баню з термометром, що підключена до мережі через ЛАТР (установка збирається в витяжній шафі). Регулюючи напругу підтримуємо температуру бані 220-240°C. Утворення металевої міді стає помітним по зміні кольору системи та ефекту мідного дзеркала на стінках бюкса. Продовжуємо прогрівання до закінчення виділення газоподібних продуктів.

2. Визначення адгезії наповнених зразків.

Пристрій кутового адгезіометра показано на рис. 3. Такий прилад використовується для вимірювання міцності відриву приклеєної плівки від підкладки при фіксованому куті відриву і малих навантаженнях.

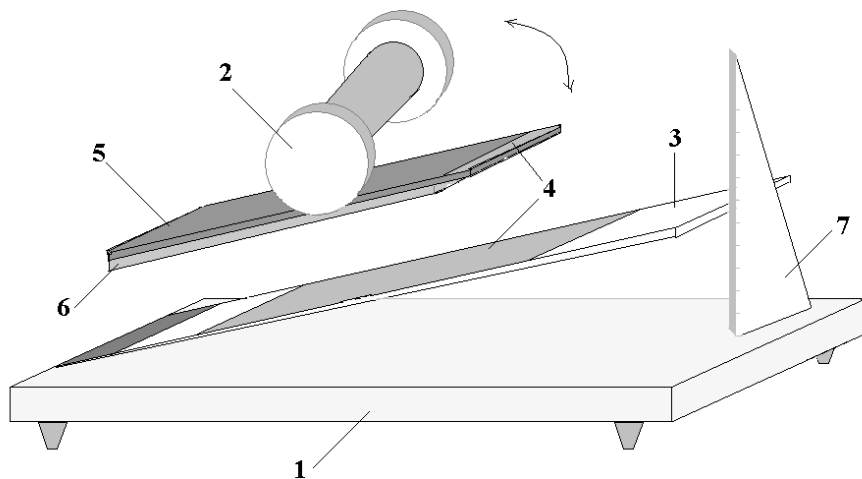


Рис. 3. Кутювий адгезіометр: 1 – основа з регульованими ніжками; 2 – сталевий ролик; 3 – сталевая рейка; 4 – шар клею для фіксації зразка; 5 – мідна фольга; 6 – підкладка зі склотканини, наклеєна на фольгу; 7 – лінійка – косинець.

Проводимо не менше 3-6 випробувань, ширина зразків має бути від 10 до 40 мм залежно від кута відриву фольги. Спочатку вирізаємо зразок шириною 20 мм, якщо кут відриву менше 10-15°, збільшуємо ширину до 30-40 мм, якщо більше 60°, змінюємо до 10-15 мм.

При випробуванні поступово збільшуємо кут нахилу рейки на початок руху ролика. Використаний зразок можна перевернути та провести випробування ще раз з іншого боку.

Відбираємо в попередньо зважений бюкс 5-6 г отриманої пасти, додаємо стільки ж грам ЕД-20, поміщаємо в повітряний термостат, прогрітий до 120°C на 10 хв, потім при інтенсивному

перемішуванні додаємо УП-605/3р в кількості 10% від загальної маси. Наносимо отриману суміш на шматок склотканини розміром 6x10 см, укладений на тефлонову або поліетиленову пластину, рівномірно розподіляємо шпателем по всій поверхні пасту і притискаємо зверху мідною фольгою. Перевертаємо та притискаємо фольгу з іншого боку. Отриманий зразок витримуємо 15 хв у повітряному термостаті при 120°C (в витяжній шафі). Потім остиджуємо до 20-25°C, вирізаємо ножицями пластинку за розміром адгезіометра, приклеюємо до сталевій рейки двостороннім скотчем, фіксуємо на катку смужку мідної фольги і поступово збільшуємо кут підйому до моменту відриву фольги.

Аналогічно при тому ж температурному режимі готуємо зразок без наповнювача і наповнений мідним порошком (з тим самим масовим вмістом міді).

Обробка результатів:

Якщо прийняти, що маса ролика m кг; довжина рейки L , м; ширина смужки фольги l м; то провівши прості геометричні перетворення знаходимо адгезійну міцність F_A , Н/м (рис. 4).

Розраховуємо значення адгезійної міцності для всіх проведених випробувань, середнє значення та похибку виміру.

$$\bar{F} = m \cdot g \cdot \sin \alpha$$

$$\bar{F} = m \cdot g \cdot \frac{h}{L}$$

$$\bar{F}_A = \frac{\bar{F}}{l}$$

$$\bar{F}_A = \frac{m \cdot g \cdot h}{L \cdot l}$$

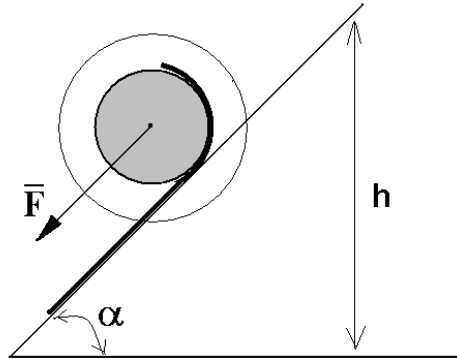


Рис. 4. Дані для розрахунку адгезійної міцності

Робимо висновок про вплив розміру частинок металевого наповнювача в ПКМ на адгезійну міцність.

Контрольні питання

1. Чи можливо термічним розкладанням купрум(II) ацетилацетонату при 250°C отримати металевий порошок?
2. Чому в'язкість композиції, наповненої міддю, отриманої термічним розкладанням набагато вище, ніж в'язкість ЕД-20 з таким же масовим вмістом мідного порошку?
3. Що таке міжфазний шар у ПКМ?
4. Комплекс купрум(II) формиату з етаноламіном розкладається до утворення металеві міді за температури 150°C. Чи можливо в даній роботі замінити купрум(II) ацетилацетонат цим комплексом, щоб знизити температуру розкладання та уникнути часткової термічної деструкції та полімеризації ЕД-20?

5. Якщо до суміші ЕД-20 з купрум(II) ацетилацетонатом при постійному перемішуванні додати невелику кількість гідразингідрату, то в результаті хімічного відновлення металеву мідь утворюватиметься вже при 20°C. Чому в даній роботі не пропонується такий простий та ефективний спосіб, що не потребує високих температур та додаткового обладнання?
6. Чи можна з композиції після термічного розкладання купрум(II) ацетилацетонату виділити металеву мідь у вигляді порошку?
7. Як зміниться адгезія, якщо замість мідної фольги використовувати алюмінієву?
8. УП-605/3р при затвердінні виділяє токсичні речовини, що потребує спеціальних умов роботи (витяжна шафа). Чому його у цій роботі не можна замінити на більш доступний і ефективний затверджувач ПЕПА?
9. ЕД-20 при температурі вище 180-200°C частково деструктується. Які переваги та недоліки можна очікувати при заміні в даній роботі ЕД-20 епоксикремнієвою смолою Т-111, що здатна витримати температуру до 450°C?
10. У чому перевага купрум(II) ацетилацетонату в даній роботі перед купрум(II) оксалатом, який також розкладається до наночастинок металу за тієї ж температури, але коштує дешевше і має більший вміст міді?

Висновок:

Підпис викладача:

ЗМІСТ

Вступ	3
Загальні правила проведення лабораторних робіт. Техніка безпеки в хімічній лабораторії	4
Лабораторна робота №1. Одержання ацетилацетонатів перехідних металів	6
Лабораторна робота №2. Поліконденсація малеїнового ангідриду з етиленгліколем, що каталізується комплексами Ge(IV), Ti(IV), Sn(IV) з гідроксокарбонowymi кислотами.....	11
Лабораторна робота №3. Вивчення процесів затвердіння низькомолекулярного каучуку	19
Лабораторна робота №4. Полімеризація вінілових мономерів з використанням окислювально-відновних систем	24
Лабораторна робота №5. Затвердіння епоксидних смол комплексами кислот Льюїса з амінами	29
Лабораторна робота №6. Полімеризація стиролу з використанням ацетилацетонатів лантаноїдів.....	34
Лабораторна робота №7. Тверднення епоксидної смоли ЕД-20 комплексом купрум(II) ацетату з поліетиленполіаміном.....	39
Лабораторна робота №8. Отримання металовмісних полімерів з використанням комплексу нікелю(II) з бігуанідом	45
Лабораторна робота №9. Отримання наноконпозиційних полімерних матеріалів шляхом термічного розкладання ацетилацетонатів металів.....	49

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

**Марцинко О. Е.
Савін С.М.**

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ В ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ

**методичні вказівки до лабораторного практикуму
та завдання для самостійної роботи
(рівень вищої освіти - другий (магістерський)
спеціальність – 102 Хімія)**



Г Е Л Ь В Е Т И К А
В И Д А В Н И Ч И Й Д І М
WWW.HELVETICA.UA

Підписано до друку 01.07.2022 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 3,37. Тираж 50. Замовлення № 0919/073.
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Друкарня – Видавничий дім «Гельветика»
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1
Телефони: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08
E-mail: mailbox@helvetica.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 7623 від 22.06.2022 р.