

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«Харківський політехнічний інститут»

Л. П. Підгорна, В. Л. Авраменко, Г. М. Черкашина, О.Г. Карандашов

**ПРАКТИКУМ  
З ХІМІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ МОНОМЕРІВ**

для студентів хіміко-технологічних спеціальностей  
вищих навчальних закладів

Затверджено  
редакційно-видавничою  
радою університету,  
протокол № від .2023 р

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«Харківський політехнічний інститут»

До друку дозволяю  
проф. Р.П. Мигущенко

---

**Л.П. Підгорна, В.Л. Авраменко, Г.М. Черкашина,  
О.Г.Карандашов**

**ПРАКТИКУМ  
З ХІМІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ МОНОМЕРІВ**

для студентів хіміко-технологічних спеціальностей  
вищих навчальних закладів

Затверджено  
редакційно-видавничою  
радою університету,  
протокол № від

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2023

УДК 678.6.7:543:614.37  
А 21

Рецензенти:

*Логвінков С.М.* , д-р техн. наук, професор, Харківський національний економічний університет ім. Семена Кузнеця;

*Саєнко Н.В.* , канд. техн. наук, Харківський національний університет будівництва та архітектури, доцент кафедри будівельних композиційних матеріалів і технологій

Рекомендовано вченою радою Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» як практикум для студентів хіміко-технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів, протокол № від 2022 р.

**Л. П. Підгорна**

А21 Практикум з хімії і технології мономерів / Л. П. Підгорна, В. Л. Авраменко, Г. М. Черкашина, О. Г. Карандашов. – Харків: НТУ «ХП», 2023. – 170 с.

ISBN 978-617-7988-22-8

Викладено теоретичні положення стосовно опису методів одержання у промисловості різних мономерів, особливостей їх хімічних та фізичних властивостей, вміщено вказівки до виконання лабораторних робіт з проведенням якісного та кількісного аналізу різних мономерів з використанням найпоширеніших методів аналізу.

Призначено для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», які навчаються за освітніми програмами 161.05 «Технологія одержання функціональних виробів і матеріалів з полімерів та еластомерів» та 161.06 «Технологія полімерів для медичної, фармацевтичної, харчової галузей та побуту» та інших хіміко-технологічних спеціальностей.

Іл. 1, Табл. 16, Бібліогр. 43, Назв.

УДК 678.6.7:543:614.37

Л. П. Підгорна,  
В. Л. Авраменко,  
Г. М. Черкашина,  
О. Г. Карандашов

ISBN 978-617-7988-22-8 Підручник НТУ «ХП», 2023

## ЗМІСТ

Вступ

1. **Поняття «Мономери»**
2. **Сировина для виробництва мономерів**
3. **Мономери для виробництва поліолефінів**

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 3.1

Властивості і аналіз олефінів

3.1.1 Визначення кисню в етилені

3.1.2 Визначення вологи в етилені

4. **Мономери для виробництва поліолефінів з складними замісниками**

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 4.1

Якісний аналіз індену, вінілкарбазолу, вінілпіролідону

5. **Мономери для виробництва полістиролу**

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 5.1

Кількісне визначення стиролу

6. **Мономери для виробництва полігалогенолефінів та поліакрилатів**

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

6.1 Хлористий вініл

6.2 Хлористий вініліден

6.3 Тетрафторетилен

6.4 Трифторхлоретилен

6.5. Мономери для виробництва поліакрилатів

6.5.1 Метиллові ефіри акрилової і метакрилової кислот

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 6.5.1

Кількісне визначення вільних акрилової і метакрилової кислот в метилакрилаті і метилметакрилаті

Лабораторна робота 6.5.2

Кількісне визначення ефірів акрилової і метакрилової кислот

Лабораторна робота 6.5.3

Кількісне визначення стабілізатора (гідрохінона) в ефірах акрилової і метакрилової кислот

6.6 Акрилонітрил  
*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*  
*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*  
Лабораторна робота 6.6  
Кількісне визначення акрилонітрилу

## **7. Мономери для виробництва полівінілових ефірів**

7.1. Прості вінілові ефіри  
*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*  
*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*  
Лабораторна робота 6.1  
Кількісне визначення вінілбутилового ефіру

7.2 Вінілацетат  
*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*  
*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*  
Лабораторна робота 7.2  
Кількісне визначення вінілацетату

## **8. Мономери для виробництва поліалкіленоксидів**

8.1 Формальдегід  
*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*  
*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*  
Лабораторна робота 8.1  
Кількісне визначення формальдегіду

8.2 Органічні  $\alpha$  - оксиди та 3,3-Дихлорметилциклобутан  
*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*  
*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 8.2.1  
Кількісне визначення епіхлоргідрину. Гідрохлорування 3  
використанням розчину хлористого водню в ацетоні

Лабораторна робота 8.2.2  
Кількісне визначення епіхлоргідрину. Гідрохлорування 3  
використанням розчину хлористого водню в піридині

## **9. Мономери для виробництва поліуретанів**

9.1 Діізоціанати  
*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*  
*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*  
Лабораторна робота 9.1  
Кількісне визначення діізоціанатів

## 9.2 Гідроксилвмісні сполуки

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 9.2.1

Кількісне визначення етиленгліколю

Лабораторна робота 9.2.2

Кількісне визначення діетиленгліколю

Лабораторна робота 9.2.3

Кількісне визначення гліцерину

Лабораторна робота 9.2.4

Кількісне визначення пентаеритриту

## **10. Мономери для виробництва фенолоформальдегідних олігомерів**

10.1 Фенол і його гомологи

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 10.1

Кількісне визначення фенолу

Лабораторна робота 10.2

Кількісне визначення трикрезолу

Лабораторна робота 10.3

Кількісне визначення резорцину

## **11. Мономери для виробництва амідоформальдегідних олігомерів**

11.1. Карбамід (сечовина)

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 11.1

Кількісне визначення карбаміду

11.2 Меламін

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 11.2

Кількісне визначення меламіну

## **12. Мономери для виробництва фуранових полімерів**

12.1. Фурфурол

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 12.1

Кількісне визначення фурфуролу

12.2 Фурфуриловий спирт

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 12.2

Кількісне визначення фурфурилового спирту

**13 Мономери для виробництва складних полієфірів**

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 13.1

Кількісне визначення ангідридів

**14 Мономери для виробництва поліамідів та поліорганосилоксанів**

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

14.1  $\epsilon$ -капролактам

14.2 Діаміни

14.3 Поліорганосилоксани

*ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

Лабораторна робота 14.1

Кількісне визначення діамінів

**15 Дієнові мономери**

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА*

15.1 Бутадієн-1,3 (дивініл)

15.2 Ізопрен (2-метил-бутадієн-1,3)

15.3. Хлорпрен (2-хлор-бутадієн -1,3)

## ВСТУП

Потреба нових полімерних матеріалів, функціональних виробів з них продовжує збільшуватися і нині, стимулюючи розвиток виробництва мономерів як основи для виробництва різних полімерів і еластомерів.

Дисципліна «Хімія і технології мономерів» є одною з перших спеціальних дисциплін, яку вивчають студенти, які навчаються за освітніми програмами 161.05 «Технологія одержання функціональних виробів і матеріалів з полімерів та еластомерів» та 161.06 «Технологія полімерів для медичної, фармацевтичної, харчової галузей та побуту» та інших хіміко-технологічних спеціальностей. Ця дисципліна є базовою для подальшого вивчення спеціальних дисциплін «Хімія і фізика високомолекулярних сполук», «Технологія виробництва високомолекулярних сполук», «Полімерне матеріалознавство».

Подані у практикумі теоретичні положення та лабораторні роботи охоплюють найважливіші розділи цієї дисципліни. Виконання цих лабораторних робіт дозволить майбутнім бакалаврам з хімічних технологій та інженерії освоїти сучасні методи аналізу мономерів з метою надання рекомендацій майбутнім спеціалістам за подальшим використанням певних мономерів у виробництві різних полімерів для одержання на їх основі функціональних виробів для побуту, медицини, фармації, будівництва, а також цих, що використовуються в харчовій або інших галузях промисловості.

У першому розділі дано основні визначення та класифікація мономерів. У інших наводяться короткі відомості про сировинні джерела промислового синтезу мономерів та основні способи отримання сировини. Також розглядаються властивості мономерів, способи виробництва найбільш промислово важливих мономерів, основні реакції за участю мономерів, методи їх аналізу.

Мономери поділені на дві групи: полімеризаційні та поліконденсаційні.

Полімеризаційні мономери підрозділені на такі, що використовуються для виробництва поліолефінів, полістиролу, полігалогенолефінів, поліакрилатів, полівінілових ефірів, поліалкіленоксидів, поліуретанів.

Поліконденсаційні мономери згруповані за типами найбільш промислово важливих полімерів, для виробництва яких вони використовуються: мономери для виробництва фенолоформальдегідних олігомерів, амідформальдегідних олігомерів, фуранових полімерів, складних поліефірів, поліамідів, поліорганосилоксанів.

Деякі мономери використовуються як у процесах поліконденсації, так і полімеризації. До таких відносяться карбонільний (формальдегід) та деякі циклічні мономери (  $\epsilon$ -капролактаму, оксиди етилену та пропілену, епіхлоргідрин та ін.).



## 1. Поняття «Мономери»

*Мономерами* прийнято називати органічні й неорганічні речовини, що за деяких умов у результаті хімічних реакцій перетворюються на високомолекулярні сполуки – *полімери* [1].

Промислове виробництво мономерів засноване на основі продуктів переробки нафти, природного газу та вуглекислого газу. Швидке становлення світового виробництва мономерів, як окремої підгалузі промисловості органічного та нафтохімічного синтезу, припадає на 40–70-ті роки минулого століття, що було пов'язано з потребами бурхливого розвитку пластмас, синтетичних волокон, плівок, каучуків. Буквально за кілька десятиліть у світі було створено заводи із синтезу багатьох мономерів та полімерів.

Потреба нових полімерних матеріалів продовжує збільшуватися і нині, стимулюючи розвиток як виробництва мономерів, але й усієї галузі видобутку та переробки нафти – головного та основного сировинного джерела полімерів [2,3].

Основні джерела сировини для виробництва мономерів: природний та попутні гази, нафта, кам'яне й буре вугілля, сланці, продукти сільського та лісового господарства.

Основним способом переробки *природного газу* є його піроліз, завдяки чому одержують водень, технічний вуглець і ацетилен, що використовують для виробництва багатьох мономерів.

*Попутні гази* перебувають у розчиненому стані у нафті й виділяються під час її видобування. У складі попутних газів присутні метан, етан, бутан, пентан, інертні гази.

*Нафта* – складна суміш вуглеводнів різної молекулярної маси, яка містить парафінові, ароматичні та аліциклічні вуглеводні. Щоб добути з нафти різні цінні продукти, її піддають переробці. *Первинна* переробка нафти полягає в її очищенні від газів, води, механічних домішок з подальшою перегонкою при атмосферному тиску. Одержують такі фракції з різними температурами кипіння: бензинову, лігроїнову, керосинову, газойльову, мазутну. При *вторинних* методах переробки нафти відбуваються зміни у структурі вуглеводнів, що входять до складу нафти. Серед цих методів центральне місце посідає крекінг (термічний, каталітичний), який полягає в розщепленні вуглеводнів нафти при високій температурі (450-550 °C).

*Піроліз* – це високотемпературний крекінг при температурі 650–700 °C і зниженому тиску.

*Гідрокрекінг* – це розщеплення вуглеводнів у присутності водню й каталізаторів гідрування. Поряд з реакціями розщеплення й гідрування мають місце і реакції ізомеризації. Процес гідрокрекінгу йде при температурі 450 °C і тиску 20 МПа.

При коксуванні *кам'яного вугілля* утворюються кокс, кам'яновугільна смола, надсмольна вода й коксовий газ. У складі коксового газу містяться водень, оксид і діоксид вуглецю, метан, етилен та інші вуглеводні. Із

кам'яновугільної смоли виділяють такі мономери, як фенол, крезолі, інден, кумарин, а також ряд вихідних продуктів для виробництва мономерів (бензол, толуол, ксилоли та ін.).

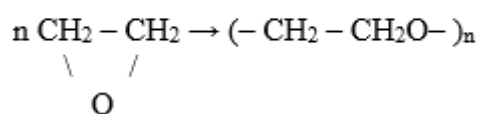
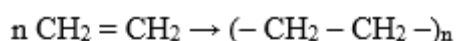
Переробка *бурого вугілля* полягає в його гідрогенізації в присутності каталізатора (оксид заліза) при температурі 400-600 °С і тиску 2,5–10<sup>7</sup> Па. Суміш вуглеводнів, яка утворюється завдяки цьому процесу, піддають подальшій деструктивній гідрогенізації в присутності нікелевого чи інших каталізаторів.

В результаті піролізу *природних сланців* виділяють смолу, що застосовується для виробництва фенолів. Органічну складову природних сланців – кероген – переробляють двоосновні карбонові кислоти.

Такі *відходи сільськогосподарського виробництва*, як солома, соняшникова лузга, кукурудзяні качани, є важливою сировиною для виробництва фурфуролу. Відходи переробки рослинних мастил, а також самі мастила є сировиною для виробництва гліцерину. Целюлозу, яку виділяють із бавовни і деревини, використовують у виробництві целулоїду, ефірів целюлози й етролів.

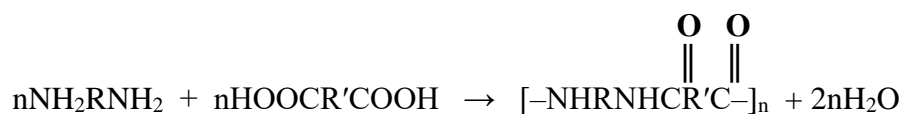
Полімери поділяють на *природні* (білки, целюлоза, крохмаль та ін.) й *синтетичні* (полімери, що утворюються в результаті дії людини або такі, що утворюються модифікацією вже існуючих природних чи синтетичних полімерів). Для синтезу полімерів застосовують реакції полімеризації й поліконденсації мономерів [4,5].

*Полімеризація* – послідовне сполучення молекул мономеру у більші молекули, що проходить у результаті розриву подвійних (чи потрійних) зв'язків або розкриття нестійких циклів; основою процесу полімеризації є реакція приєднання. Приклади – утворення поліетилену з етилену, поліетиленоксиду з оксиду етилену:

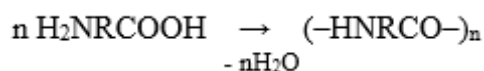


*Поліконденсація* – процес утворення високомолекулярних сполук з низькомолекулярних (мономерів) у результаті взаємодії функціональних груп. Поліконденсація супроводжується виділенням побічних речовин (води, аміаку, хлороводню тощо). Основою процесу поліконденсації є реакція заміщення, й мономери, що використовуються в цьому процесі, повинні мати – як мінімум – дві однакові чи різні функціональні групи [6].

Прикладами реакції поліконденсації можуть бути процеси утворення поліамідів при взаємодії діамінів з двоосновними карбоновими кислотами:



і при гомополіконденсації амінокислот:



Таким чином, усі мономери можна поділити на дві групи: мономери для одержання полімерів за реакцією *полімеризації* й мономери для одержання полімерів за реакцією *поліконденсації*. При цьому також враховують тип полімеру, у якій мономер перетворюється в результаті полімеризації чи поліконденсації (табл.1.1, 1.2).

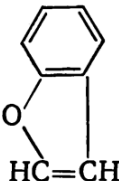
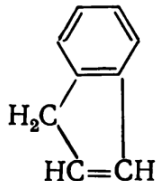
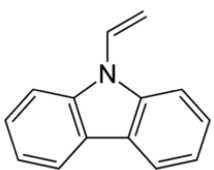
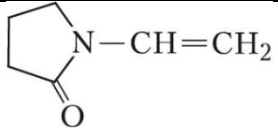
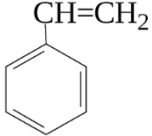
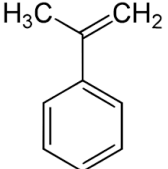
До мономерів для полімеризації належать мономери, що мають ненасичені зв'язки або нестабільні цикли. Полімеризація таких мономерів проходить завдяки розкриттю ненасичених зв'язків або нестабільних циклів з утворенням полімерів, елементний склад яких не відрізняється від елементного складу мономерів.

У реакцію поліконденсації вступають мономери, що містять дві і більше функціональних груп. При взаємодії цих груп відщеплюються молекули низькомолекулярних сполук з утворенням нової групи, яка поєднує залишки реагуючих молекул.

Таблиця 1.1 – Мономери для одержання полімерів за реакцією полімеризації

Мономер	Формула	Полімер
1.Мономери для виробництва поліолефінів		
Етилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Поліетилен
Пропілен	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	Поліпропілен
Ізобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Поліізобутилен

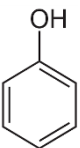
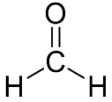
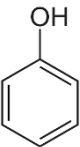
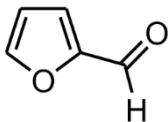
Продовження таблиці 1.1

2. Мономери для виробництва поліолефінів зі складними замісниками		
Кумарон		Полікумарон
Інден		Поліінден
Вінілкарбазол		Полівінілкарбазол
Вінілпіролідон		Полівінілпіролідон
3. Мономери для виробництва полістиролів		
Стирол		Полістирол
α-метилстирол		Поліметилстирол
4. Мономери для виробництва полігалогенолефінів		
Хлористий вініл	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Полівінілхлорид
Хлористий Вініліден	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	Полівініліденхлорид
Тетрафторетилен	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	Політетрафторетилен
Трифторхлоретилен	$\text{CF}_2 = \text{CFCl}$	Політрифторхлоретилен
5. Мономери для виробництва поліакрилатів		
Метилакрилат	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	Поліметилакрилат
Метилметакрилат	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COOCH}_3$	Поліметилметакрилат
Акрилонітрил	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$	Поліакрилонітрил
Акриламід	$\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$	Поліакриламід

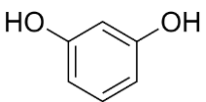
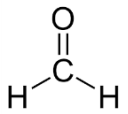
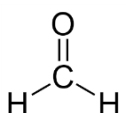
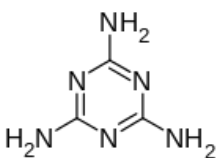
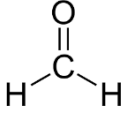
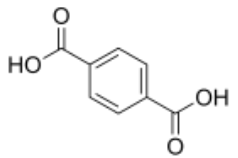
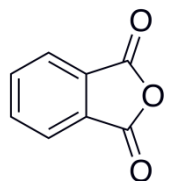
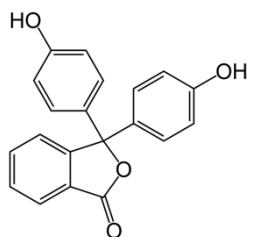
Продовження таблиці 1.1

6. Мономери для виробництва полівінілових ефірів		
Вінілацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{OSOCCH}_3 \end{array}$	Полівінілацетат
Вінілбутиловий ефір	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$	Полівінілбутиловий ефір
7. Мономери для виробництва поліалкіленоксидів		
Етиленоксид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Поліетиленоксид
Пропіленоксид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Поліпропіленоксид
Триоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	Поліметиленоксид
8. Мономери для виробництва поліуретанів		
Дізоціанати	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Поліуретани
Гліколі	$n\text{HOR}'\text{OH}$	

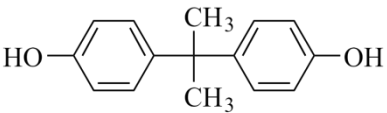
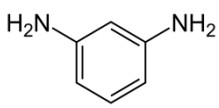
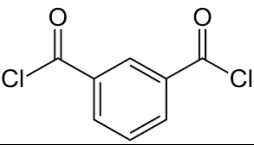
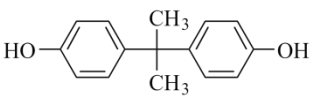
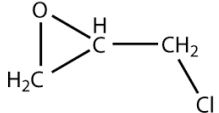
Таблиця 1.2 – Мономери для одержання полімерів за реакцією поліконденсації

Мономер	Формула	Полімер
1. Мономери для виробництва фенолоальдегідних полімерів		
Фенол		Фенолоформальдегідні олігомери
Формальдегід		
Фенол		Фенолофурфурольні олігомери
Фурфурол		

Продовження таблиці 1.2

Резорцин		Резорциноформальдегідні олігомери
Формальдегід		
<b>2. Мономери для виробництва аміноальдегідних полімерів</b>		
Карбамід	$\text{NH}_2\text{CONH}_2$	Карбамідоформальдегідні олігомери
Формальдегід		
Меламін		Меламіноформальдегідні олігомери
Формальдегід		
<b>3. Мономери для виробництва полієфірів</b>		
Етиленгліколь	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Поліетилентерефталат
Терефталтова кислота		
Гліцерин	$\text{HOCH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{OH}$	Гліфтальові олігомери
Фталевий ангідрид		
Фенолфталеїн		Поліакрилат (Ф-2)
Хлорангідрид терефталтової кислоти	$\text{ClOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COCl}$	

Продовження таблиці 1.2

Дифенілолпропан		Дифлон
Фосген	$\text{ClCOCl}$	
<b>4. Мономери для виробництва поліамідів</b>		
Гексаметилендіамін	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Поліамід 6,6
Адипінова кислота	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	
Метафенілендіамін		Фенілон
Хлорангідрид ізофталової кислоти		
<b>5. Мономери для виробництва поліорганосилоксанів</b>		
Диметилдихлорсилан	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	Поліорганосилоксани
Метилтрихлорсилан	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	
Диметилдіетоксисилан	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
<b>6. Мономери для виробництва епоксидних олігомерів</b>		
Дифенілолпропан		Епоксидні олігомери
Епіхлоргідрин		

## 2. Сировина для виробництва мономерів

Основні джерела сировини для виробництва мономерів: природний та попутні газы, нафта, кам'яне й буре вугілля, сланці, продукти сільського та лісового господарства [1,3,4].

*Природний газ* містить залежно від родовища 93,4% – 97,7 % метану, до 3,6 % етану, пропану, бутану і до 3 % негорючих газів. При піролізі природного газу одержують водень, технічний вуглець (сажа) і ацетилен, що використовують для виробництва етилену, хлористого вінілу, вінілацетату, простих вінілових ефірів та інших мономерів.

Попутні гази перебувають також у розчиненому стані у нафті й виділяються під час її видобування. Середній об'ємний склад попутних газів, % : метан – 40-75 %, етан – 5-20, бутан – 1-7, пентан – 0,5-5, інертні гази – 5-18 %. Крім того, в попутних газах наявні сірководень, азот, інертні гази, водяна пара, діоксид вуглецю.

*Нафта* – масляниста рідина темно-бурового або майже чорного кольору з характерним запахом. За складом нафта – складна суміш вуглеводнів різної молекулярної маси. Ця суміш містить парафінові, ароматичні та аліциклічні вуглеводні. Крім вуглеводнів нафта містить кисневі, сірчисті та азотисті органічні сполуки. Щоб добути з нафти різні цінні продукти, її піддають переробці, крекінгу, піролізу.

При коксуванні кам'яного вугілля утворюються кокс, кам'яновугільна смола, над смольна вода й коксовий газ.

У складі коксового газу містяться водень, оксид і діоксид вуглецю, метан, етилен та інші вуглеводні. Вихід кам'яновугільної смоли невеликий – лише 3 %.

Із кам'яновугільної смоли виділяють такі мономери, як фенол, крезоли, інден, кумарин, а також ряд вихідних продуктів для виробництва мономерів (бензол, толуол, ксилоли та ін.).

З *природних сланців* в результаті їх піролізу виділяють смолу, що застосовується для виробництва фенолів. Органічну складову природних сланців - кероген – переробляють в двоосновні карбонові кислоти.

*Продукти сільського й лісового господарства* у вигляді відходів, таких як солома, соняшникова лузга, кукурудзяні качани, є важливою сировиною для виробництва фурфуролу. Відходи переробки рослинних мастил, а також самі мастила є сировиною для виробництва гліцерину. Целюлозу, яку виділяють із бавовни і деревини, використовують у виробництві целулоїду й етролів.

### 3. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІОЛЕФІНІВ

#### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

##### 3.1 Етилен

Етилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , за систематичною номенклатурою етен) у звичайних умовах є безбарвний газ з дуже слабким солодкуватим запахом, розчинний у бензолі, дихлоретані, діетиловому ефірі, етиловому спирті, малорозчинний у воді.

Молекулярна маса	28,05
Густина по відношенню до повітря (0 °С, 760 мм рт. ст.)	0,9740
Температура плавлення, °С	-169,5
Температура кипіння, °С	-103,8

З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 3-34 об'єм. %.

Температура спалахнення газоповітряної суміші 542-547 °С (760 мм рт. ст.).



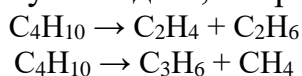
Для полімеризації використовується ретельно очищений етилен, так як домішки (водень, кисень, оксид вуглецю, метан, вуглеводні C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, ацетилен і вода) погіршують властивості полімерів.

У лабораторних умовах технічний продукт піддають очистці від кисневмісних домішок і вуглеводнів пропусканням через ряд очисних колонок, що заповнені активованим вуглецем марки AP-3 або АГ-3. Від вологи етилен сушать в колонках, які заповнені гранульованим їдким калі, активованим силікагелем і оксидом алюмінію.

**У промисловості етилен одержують різними методами [3,8]:**

*1) Піролізом парафінових вуглеводнів при 780-830 °С.*

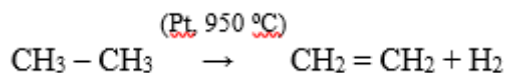
Для цих цілей використовують попутні газы, що виділяються при добуванні нафти (етанова, пропанова, бутанова фракції і газовий бензин); у результаті розкладу первинних продуктів утворюються газоподібні і рідкі суміші насичених і ненасичених вуглеводнів, наприклад:



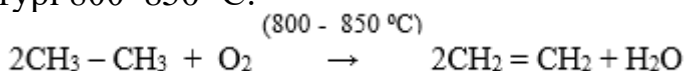
Для виділення етилену з газової суміші (етилен, метан, етан, ацетилен та ін.) використовують низькотемпературну фракційну конденсацію, що полягає в ступінчастому охолодженні стисненої до 2 МПа газової суміші до температури мінус 130 – мінус 100 °С з подальшим добором різних фракцій залежно від їх температури конденсації. Виділені таким чином газові фракції очищають ректифікацією.

*2) Дегідруванням етану.*

Етан при високій температурі (900–950 °С) у присутності каталізаторів (платина, мідь) розкладається з утворенням етилену, водню та інших продуктів:

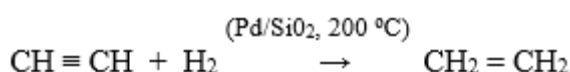


Етан часто замінюють етанпропановою фракцією природного й попутного газів. У цьому випадку в газову суміш вводять незначну кількість водяної пари, після чого її швидко нагрівають до температури 750–800 °С, охолоджують, очищають від води й подають на низькотемпературну ректифікацію. Етан також перетворюють у етилен з допомогою окислення киснем при температурі 800–850 °С:



*3) Гідрування ацетилену.*

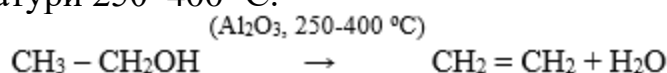
Одним з промислових способів виробництва етилену є часткове гідрування ацетилену у присутності каталізатора, яким є паладій на оксиді кремнію:



Процес часткового гідрування ацетилену проводять при температурі 180–200 °С. Утворена газова суміш містить етилен (50-60 %), етан (3 %), ацетилен (0,8 %), водень (30 %). Етилен, який виділяють з цієї суміші, має багато різних домішок і непридатний для полімеризації.

#### 4) Дегідратація етилового спирту

Процес дегідратації етилового спирту в присутності оксиду алюмінію проходить за температури 250–400 °С.



Газову суміш після виходу з реактора охолоджують, сушать. Далі вона надходить на низькотемпературну ректифікацію.

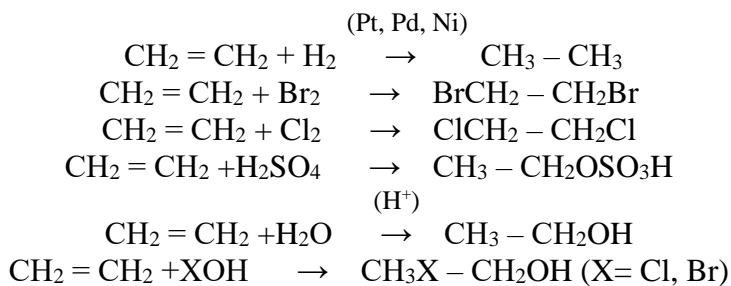
Етилен, що використовують для виробництва поліетилену, має бути 99,9 % ступеня чистоти. Для очищення етилену від різних домішок з фізичних методів використовують екстракцію селективними розчинниками, адсорбцію різними адсорбентами, низькотемпературну фракційну дистиляцію газоподібного чи зрідженого етилену при високому, атмосферному чи низькому тиску. До хімічних методів очищення етилену належать адсорбція розбавленою сірчаною кислотою, яка реагує з гомологами етилену, діолефінами, а також з ароматичними швидше, ніж з самим етиленом.

#### Реакції за участю етилену

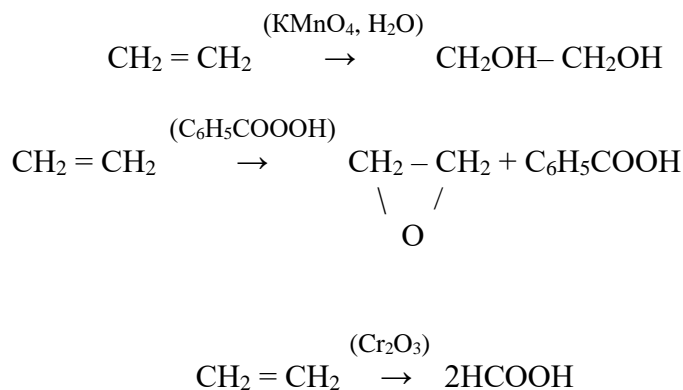
Хімічні властивості етилену тісно пов'язані з наявністю в його молекулі подвійного зв'язку, енергія якого значно менша за суму енергій двох простих  $\sigma$ -зв'язків. Тому подвійний зв'язок легко перетворюється на два простих  $\sigma$ -зв'язків завдяки приєднанню двох атомів чи атомних груп. Крім реакцій приєднання, які можуть проходити як за іоним, так і за радикальним механізмом, для етилену характерні реакції окислення й озонування.

Приклади реакцій за участю етилену :

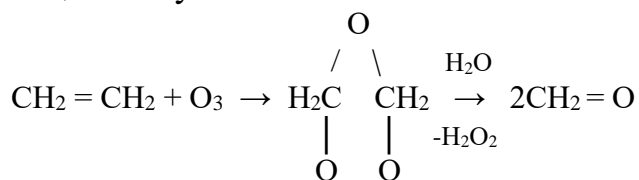
##### 1) Реакції приєднання



##### 2) Реакції окислення



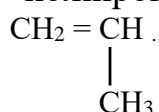
### 3) Реакція озонування



4) Полімеризація етилену з одержанням найпоширенішого полімеру поліетилену  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$  (буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС»).

### 3.2 Пропілен

Пропілен (за систематичною номенклатурою пропен) використовується як мономер у виробництві полімеру – поліпропілену



За звичайних умов пропілен – безбарвний газ, розчинний в етанолі, дихлоретані, оцтовій кислоті, малорозчинний у воді.

Молекулярна маса	42,078
Густина $\rho_4^{20}$ (при тиску насиченої пари)	0,5139
Температура плавлення, °C	-185,25
Температура кипіння, °C	-47,70

З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 2,0-11,1 об'єм. %.

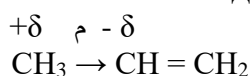
Температура спалахнення газоповітряної суміші 455 °C (760 мм рт. ст.).

Для полімеризації використовується ретельно очищений пропілен від кисневмісних і інших домішок. Вміст кисню не має перевищувати 0,005 %. Очищують і аналізують газ такими ж методами, які описані і для етилену.

У **промислових умовах пропілен добувають** дегідратацією ізопропілового спирту при температурі 350–400 °C у присутності оксиду алюмінію, а також термічною деструкцією (крекінг і піроліз) вуглеводнів нафти. Пропан-пропіленова фракція, яку одержують в цьому випадку, має в своєму складі до 80 % пропілену. Внаслідок ректифікації цієї фракції добувають пропілен 98-99 %-й концентрації. Згаданий пропілен направляють на очищення методом адсорбції, в результаті чого добувають пропілен високого ступеня чистоти [3,7].

#### Реакції за участю пропілену

Як і у випадку етилену, хімічні властивості пропілену передусім зумовлені присутністю подвійного зв'язку в його молекулі. Проте розподіл електронної густини між атомами вуглецю, зв'язаними подвійним зв'язком, у цьому випадку не рівномірний, що спричиняється +I-ефектом метальної групи, через що крайній вуглецевий атом має надлишок електронної густини:

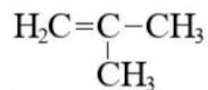


Такий розподіл електронної густини подвійного зв'язку дає змогу пропілену стати активнішим у реакціях приєднання, ніж етилен. При цьому приєднання несиметричних електрофільних реагентів проходить



### 3.3 Ізобутилен

Ізобутилен (за систематичною номенклатурою 2-метилпропен) використовується у виробництві поліізобутилену.



Вперше він був виділений з продуктів високотемпературного розкладу тваринних жирів Фарадеєм у 1825 р. У 1868 р. О. М. Бутлеров синтезував ізобутилен дегідратацією третинного бутилового спирту в присутності сірчаної кислоти.

За звичайних умов ізобутилен – безбарвний газ з неприємним запахом, токсичний для живих організмів, розчинний в органічних розчинниках, малорозчинний у воді.

Молекулярна маса	56,10
Густина , кг/м <sup>3</sup>	594,20
Температура плавлення, °С	-140,35
Температура кипіння, °С	6,90

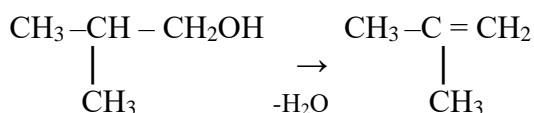
З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 2,0-11,1 об'єм. %.

Температура спалахнення газоповітряної суміші 465 °С (760 мм рт. ст.).

З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 1.7,0-9,0 об'єм. %.

#### Добування ізобутилену

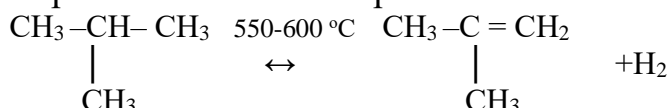
Одним із методів добування ізобутилену в промисловості є каталітична дегідратація ізобутилового спирту :



Процес дегідратації проводять при температурі 360 °С в присутності активного оксиду алюмінію. Сирий ізобутилен методом охолодження очищають від води і парів спирту, зріджують під тиском 0,5 МПа і подають в колону на дистиляцію. Завдяки такій очистці добувають 98 %-й ізобутилен.

Більш поширеним методом добування ізобутилену в промисловості є каталітичне дегідрування ізобутану, який виділяють з природного газу.

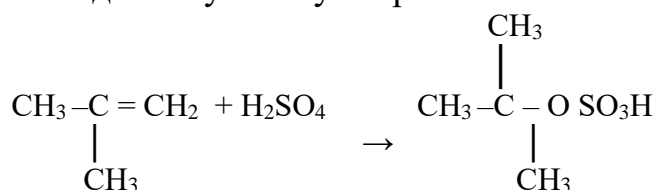
Процес відбувається при температурі 550 – 600 °С у присутності алюмо-хромового каталізатора :



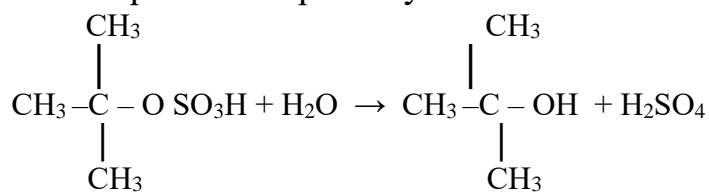
Реакція дегідрування ізобутану є ендотермічною й оборотною. На її рівновагу мають вплив такі фактори, як температура, тиск, склад каталізатора, присутність різних домішок та ін. Контактний газ, що утворюється внаслідок дегідрування ізобутану, очищають від пилу водою в промивному скрубєрі і подають на газорозділення, в результаті чого

одержують ізобутан-ізобутиленову фракцію, яка містить у своєму складі 40-45 % ізобутилену. Згадана фракція використовується для виробництва ізопрену. При необхідності одержання висококонцентрованою ізобутилену ізобутан-ізобутиленову фракцію обробляють 55-60 %-ю сірчаною кислотою або гідратують на катіонно-обмінних смолах.

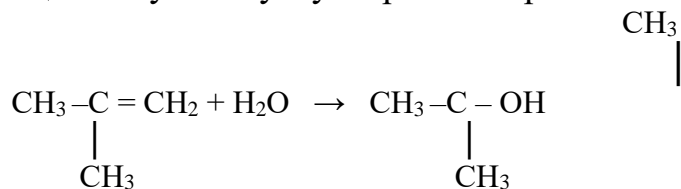
Поглинання сірчаною кислотою ізобутилену використовують і у випадку його виділення з газів крекінгу нафтових фракцій. Цей спосіб базується на наукових працях О.М. Бутлерова, який встановив: при взаємодії ізобутилену з 55-65 %-ю сірчаною кислотою може утворюватися ізобутилсірчана кислота або полімер. Ізобутилсірчана кислота утворюється при взаємодії ізобутилену з сірчаною кислотою при низьких температурах:



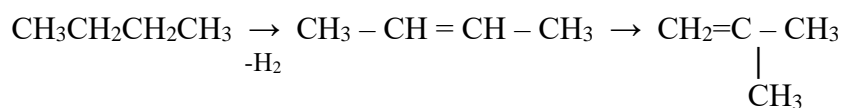
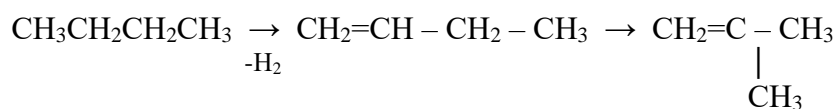
Ізобутилсірчана кислота при розбавленні водою легко гідролізується з утворенням триметилкарбінолу:



Поряд з приєднанням сірчаної кислоти може проходити і пряма гідратація ізобутилену з утворенням триметилкарбінолу:



Останнім часом розроблено ряд методів добування ізобутилену, що базуються на використанні бутанової фракції природного газу. Один з цих способів полягає в дегідруванні бутану, який міститься в бутановій фракції, з наступною ізомеризацією фракції бутану-1 і бутану-2 в ізобутилен:

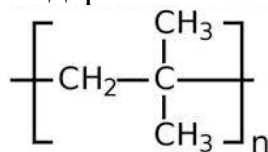


Дегідрування бутанової фракції природного газу ведуть за температури 500 °С у присутності оксидів хрому і алюмінію. В результаті одержують газ,

який вміщує 25 % бутиланів, водень, бутан та інші вуглеводні. Згаданий газ охолоджують, компримують і ректифікують.

Чистий ізобутилен зберігають при низькій температурі в рідкому стані під інертним газом.

Полімеризація ізобутилену з одержанням полімеру поліізобутилену



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

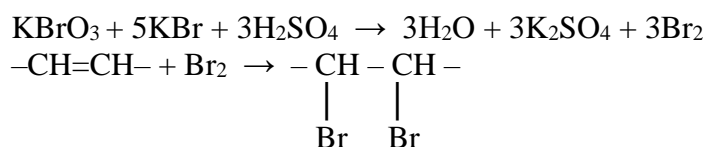
### 3.4 Аналіз олефінів

Для олефінів характерна вибірковість у поглинанні інфрачервоного випромінювання, що часто використовується для їх ідентифікації. Основні смуги поглинання, які зумовлені валентними й деформаційними коливаннями зв'язків C=C та C-H, наведені в табл.3.1.

Таблиця 3.1 – Основні смуги поглинання зв'язків C=C та C-H олефінів в інфрачервоних спектрах, см<sup>-1</sup>

Олефіновий Фрагмент	Зв'язок C=C		Зв'язок C-H	
	Валентні	деформаційні	валентні	деформаційні
-CH=CH <sub>2</sub>	1650	980	3100-3000	1420
-CH=CH-	1660	965	3100-3000	1420
$\begin{array}{c}   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\   \end{array}$	1660	890	3100-3000	1420

З хімічних реакцій для якісного та кількісного аналізу олефінових мономерів використовують реакції приєднання й окислення. Найпоширенішими є методи, що базуються на знебарвленні розчину бром у чотирихлористому вуглеці та водного розчину перманганату калію. Приєднання молекули бром до подвійного зв'язку лежить в основі так званого бромід-броматного методу аналізу олефінових мономерів. У цьому разі використовують розчин броміду і бромату калію точно виміреної концентрації. При взаємодії з кислотою ці солі розкладаються з виділенням бром у, який приєднується до подвійного зв'язку:



Відміряний зразок газу струшують у закритій посудині з надлишком реактиву в присутності розбавленої об'єм розчину йодистого калію точно визначеної концентрації. Кількість вільного йоду, яка еквівалентна

непрореагованому бром, визначають титруванням розчином гіпосульфїту натрію.

Ідентифікацію олефінових мономерів нерідко здійснюють перетворенням їх у кристалічні речовини, що мають чіткі температури плавлення. Так, для ідентифікації етилену використовують його реакції з диороданом-2,4-динітрофенілсульфенілхлоридом, а також з 2,4-динітробензоїлідатом.

Для кількісного визначення вмісту домішок в етилені використовують хроматографічні, колориметричні і титриметричні методи аналізу.

## *ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

### *Лабораторна робота 3.1*

#### **Властивості і аналіз олефінів**

##### **3.1.1 *Визначення кисню в етилені***

*Реактиви:* аміачний розчин хлористої міді (I); розчин хлорис того амонію, дистильована вода, 0,05 N розчин сірчаноокислої міді.

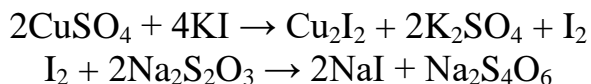
*Приготування аміачного розчину хлористої міді (I):* у колбу ємністю 1 л, що заповнена чистими мідними стружками і має пробку з сифоном, наливають 800 мл дистильованої води, в якій розчиняють 30 г NH<sub>4</sub>Cl і 10 г Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при нагріванні на водяній бані. Потім в розчин додають 120 мл 25 %-го розчину аміаку. При цьому розчин набуває синього кольору, який зникає при нагріванні до 70 °C і знову може з'являтися при тривалому зберіганні розчину.

*Приготування розчину хлористого амонію:* до 800 мл насиченого при кімнатної температурі розчину NH<sub>4</sub>Cl додають 200 мл розчину аміаку.

*Приготування 0,05 N розчину сірчаноокислої міді:* 12,49 г кристалічної CuSO<sub>4</sub> розчиняють в дистильованій воді в мірної колбі ємністю 1 л і доводять водою до мітки. Розчин ретельно перемішують.

*Визначення поправочного коефіцієнта 0,05 н. розчину CuSO<sub>4</sub>.*

25 мл приготовленого розчину CuSO<sub>4</sub> переносять у конічну колбу, додають 2-3 мл крижаної оцтової кислоти та 10 мл розчину KI. Йод, що виділився, титрують розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, додаючи до кінця титрування 2-3 мл розчину крохмалю:



Поправочний коефіцієнт *F* обчислюють за формулою:

$$F = aK/25$$

де *a* - кількість 0,05н. розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, витраченого на титрування, мл;

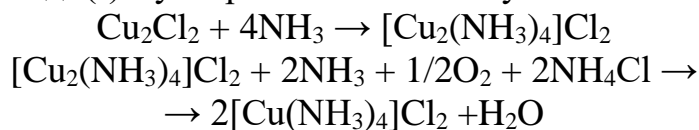
*K* - поправочний коефіцієнт 0,05 н. розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Обладнання:* посудина для визначення вмісту кисню в етилені; колба ємністю 1 л, що має пробку з сифоном; мірна колба ємністю 1 л, водяна баня, циліндри ємністю 200 мл, мікробюретка .



## Методика роботи

Визначення кисню в етилені засновано на взаємодії кисню з аміачним розчином хлористої міді (I) з утворенням комплексу синього кольору:



Визначення комплексу здійснюють колориметрично в посудині, зображеної на рис. 3.1.



Рисунок 3.1 – Посудина для визначення вмісту кисню в етилені:  
1, 3, 5 – крани (діаметр каналу 3-4 мм); 2, 4 – ємності на 10 і 1500мл

Початком аналізу ретельно змащують крани і перевіряють посудину на герметичність. До одного з кранів 1 або 5 приєднують ємність з газом більшого - гідравлічний затвор, що ізолює прилад від попадання повітря. Відбір проби здійснюється продуванням через прилад досліджуваного газу в кількості, що в 7-10 разів перевищує об'єм приладу. Після заповнення приладу газом крани 3 і 5 закривають. Прилад від'єднують і повільно краном 3 з'єднують його з атмосферою.

Ємність 2 за допомогою капіляра, введеного через кран 1, швидко наливають аміачний розчин  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , виймають капіляр і закривають кран. При цьому газ із ємності 2 витісняється. Якщо реактив у ємності 2 має блакитне забарвлення, необхідно підібрати до нього контрольну пробу. Для цього в пробірку наливають насичений розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і титрують розчином  $\text{CuSO}_4$  з мікробюретки до отримання такого ж забарвлення розчину, як в ємності 2. Потім відкривають кран 3 і енергійним струшуванням переводять реактив в ємність 4. Струшування продовжують доти, поки інтенсивність фарбування поглинального розчину стане постійною.

Після цього розчин знову переводять в ємність 2 і титрують контрольну пробу розчином  $\text{CuSO}_4$ , поки вона не забарвиться в той же колір, що і розчин в ємності 2. Для порівняння забарвлення обидва розчини поміщають перед освітленим екраном.

Вміст кисню в досліджуваному газі  $X$  (об'ємн. %) обчислюють за формулою:

$$X = (aF \cdot 0,28 \cdot 100) / V$$

де  $a$  - кількість 0,05 н. розчину  $\text{CuSO}_4$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$F$  - поправковий коефіцієнт 0,05 н. розчину  $\text{CuSO}_4$ ;

0,28 - обсяг кисню за нормальних умов, що відповідає 1 мл точно 0,05 н. розчину  $\text{CuSO}_4$ , мл;

$V$  - об'єм аналізованого газу, наведений до нормальних умов, мл.

Точність визначення кисню при вмісті його 0,01 - 0,0005 об'ємн. % становить 10-15 отн. %.

### **3.1.2 Визначення вологи в етилені**

*Реактиви:* реактив Фішера: йод металевий, піридин (абсолютований), метиловий спирт, сірчистий газ.

*Приготування реактиву Фішера:* в суху склянку темного скла вносять 85 г металевого йоду і 265 мл піридину, склянку щільно закривають і витримують при кімнатній температурі при періодичному збовтуванні до повного розчинення йоду. Потім додають 665 мл метилового спирту, закривають склянку пробкою і ретельно збовтують. Поміщають склянку в холодну воду з льодом і насичують розчин сірчистим газом через скляну трубку, що доходить до дна склянки, доки вага склянки з вмістом не збільшиться на 65-75 г.

*Визначення водного еквіваленту реактиву Фішера.*

У колбу для титрування (рис.3.2) наливають абсолютований метиловий спирт у кількості, необхідної для занурення електродів, і титрують реактивом Фішера вологу, що міститься в ньому (сліди) та вологу, адсорбовану стінками судини та електродами. Титрування закінчують, коли стрілка мікроамперметра встановиться на певній поділці шкали і залишиться в такому стані протягом 1-1,5 хв. Витрати реактиву не фіксують.

Потім через отвір у пробці, закритий заглушкою, вносять наважку води з крапельниці, зважену з точністю до 0,0002 г, і вологу відтитровують реактивом Фішера.

Водний еквівалент реактиву Фішера  $K$  (в г/мл) і вміст вологи  $X$  (в мас. %) в аналізованій пробі обчислюють за формулами:

$$K = v/a ; X = (a_1 \cdot K \cdot 100)/v_1$$

де  $v$  і  $v_1$  - наважки води та аналізованої проби, г;

$a$  та  $a_1$  - кількість реактиву Фішера, витраченого на титрування наважки води та аналізованої проби, мл.

Для отримання водного еквівалента 0,0002-0,0005 г/мл вихідний реактив Фішера з водним еквівалентом 0,003-0,005 г/мл розбавляють сумішшю метилового спирту з піридином щодо 2,5:1.

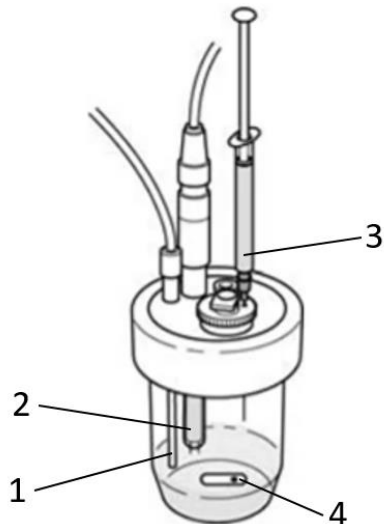
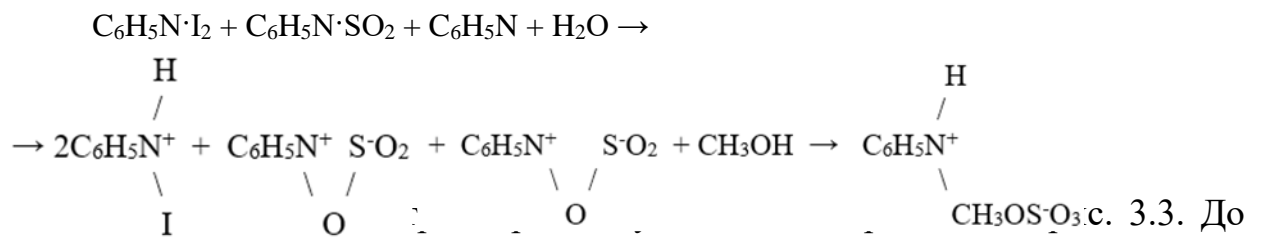


Рисунок 3.2 – Колба для титрування вологи реактивом Фішера :  
1 – мікробюретка; 2 – платинові електроди; 3 – трубка, заповнена CaCl<sub>2</sub>, 4 – магнітна мішалка.

*Обладнання:* електрометрична установка; пастка для визначення вмісту вологи в етилені; колба для титрування вологи реактивом Фішера; бюретка .

### Методика роботи

Вміст вологи в етилені визначають електрометрично за допомогою реактиву Фішера. Реакція реактиву Фішера з водою протікає у дві стадії, причому вода бере участь лише у першій стадії:



с. 3.3. До платинових електродів 3 і 4, занурених у досліджуваний розчин, додають невелику різницю потенціалів от батареї 1, яка врівноважується е.р.с. поляризації розчину.



Рисунок 3.3 – Електрична схема електрометричної установки:  
1 - батарея напруги (1,28-1,5 в); 2 - змінний опір на 2000-10000 ом; 3,4 - платинові електроди, 5 - мікроамперметр на 100-150 ма; 6 - посуд для титрування

Струм у колі не протікає і стрілка мікроамперметра не відхиляється. Як тільки з'являється надлишок реактиву Фішера - окислювача, катод деполяризується, в результаті чого в колі проходить струм і стрілка приладу відхиляється.

Сила струму в ланцюгу при титруванні залежить від величини поверхні платинових електродів, відстані між ними та напруги, поданої на електроди.

У пастку (рис.3.4) вливають з бюретки розведений реактив Фішера з водним еквівалентом 0,0002-0,0005 г/мл у кількості, необхідній для занурення електродів; при цьому стрілка мікроамперметра відхиляється за межі шкали. У цей час через пастку при включеній магнітній мішалці пропускають досліджуваний газ доти, поки стрілка мікроамперметра не зупиниться на заданій поділці шкали, встановленої експериментально при визначенні водного еквівалента розведеного розчину Фішера. Потім у пастку вводять з бюретки точну кількість реактиву Фішера (1,0-5,0 мл) і пропускають аналізований газ до тих пір, поки стрілка мікроамперметра не займе колишнє положення. На газовому годиннику відзначають обсяг газу, пропущеного через пастку. Вміст води в етилені  $X$  (в г/см<sup>3</sup>) обчислюють за формулою:

$$X = (a \cdot K \cdot 1000) / V$$

де  $a$ - обсяг реактиву Фішера, взятий для аналізу, мл;  $K$ - водний еквівалент реактиву Фішера, г/мл;  $V$  - об'єм аналізованого газу, наведений до нормальних умов, м<sup>3</sup>.

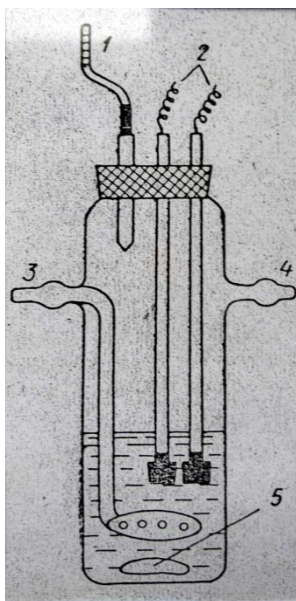


Рисунок 3.4 – Пастка для визначення вмісту води в етилені:

1 – мікробюретка; 2 – платинові електроди; 3 – трубка для введення аналізованого газу; 4 – трубка для виведення газу, приєднана до газового годинника; 5 – магнітна мішалка.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є 25 %-ний розчин аміаку, металічний йод, піридин, метиловий

спирт, сірчистий газ. При роботі з ними необхідно бути обережними і суворо дотримуватись правил змішування реактивів. Роботу треба виконувати під витяжною шафою. При потрапленні їх на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

### Контрольні запитання

1. Які мономерні використовуються для виробництва поліолефінів?
2. Яким чином одержують у промисловості етилен?
3. Назвіть основні реакції за участю етилену.
4. Яким чином одержують у промисловості пропілен?
5. Назвіть основні реакції за участю пропілену.
6. Яким чином одержують у промисловості ізобутилен?
7. Як провести якісний і кількісний аналіз олефінів?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

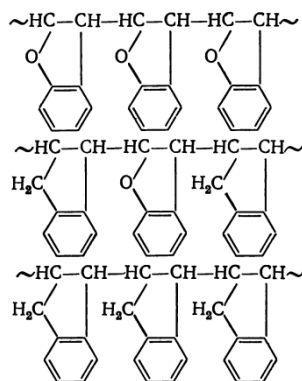
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методики визначення кисню в етилені або в пропілені, вмісту вологи в етилені або в пропілені, навести формули мономерів та результати отриманих досліджень.

## 4. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІОЛЕФІНІВ З СКЛАДНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

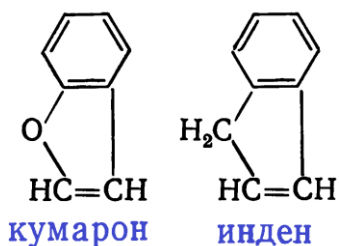
#### 4.1 Кумарон та інден

Кумарон й інден використовуються у виробництві кумароно-інденового олігомера. Останній являє собою суміш продуктів гомополімеризації і полімеризації кумарону й індену в сольвент-нафті (фракція кам'яновугільної смоли):



Кумарон (2,3-бензофуран) – безбарвна масляниста рідина з характерним запахом, розчинна в діетиловому ефірі, бензолі, хлороформі, нерозчинна у воді.

Молекулярна маса	118,14
Густина , кг/м <sup>3</sup>	1077,6
Температура кристалізації, °С	-18
Температура кипіння, °С	174
Показник заломлення n <sub>D</sub> <sup>23</sup>	1,5645



Інден – безбарвна рідина, практично розчинна в багатьох органічних розчинниках і нерозчинна у воді.



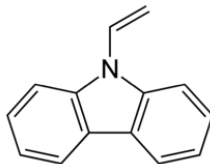




Для кількісного визначення індену використовують його здатність приєднати молекулу брому й конденсуватися з бензальдегідом за рахунок присутності групи  $-\text{CH}_2-$ .

## 4.2 Вінілкарбазол

Вінілкарбазол (N- вінілкарбазол, 9- вінілкарбазол)

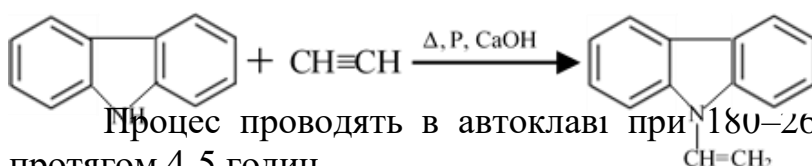


використовується як мономер у виробництві полівінілкарбазолу. Це кристалічна речовина, розчинна в метанолі, етанолі, ацетоні, а також у хлорованих вуглеводнях і нерозчинна у воді. Ця речовина викликає алергічні захворювання.

Молекулярна маса	179,21
Густина , кг/м <sup>3</sup>	1100
Температура плавлення, °C	67
Температура кипіння, °C	150-152 (2 мм рт.ст.)

### Добування вінілкарбазолу

У промисловості N- вінілкарбазол добувають з карбазолу (добензопіролу), що виділяється з антраценової фракції кам'яновугільного дьогтю, і ацетилену [3,8]. Реакцію здійснюють в середовищі органічного розчинника - гексагідроксилота або диметилциклогексана в присутності каталізатора – їдкого калі і оксиду цинку:

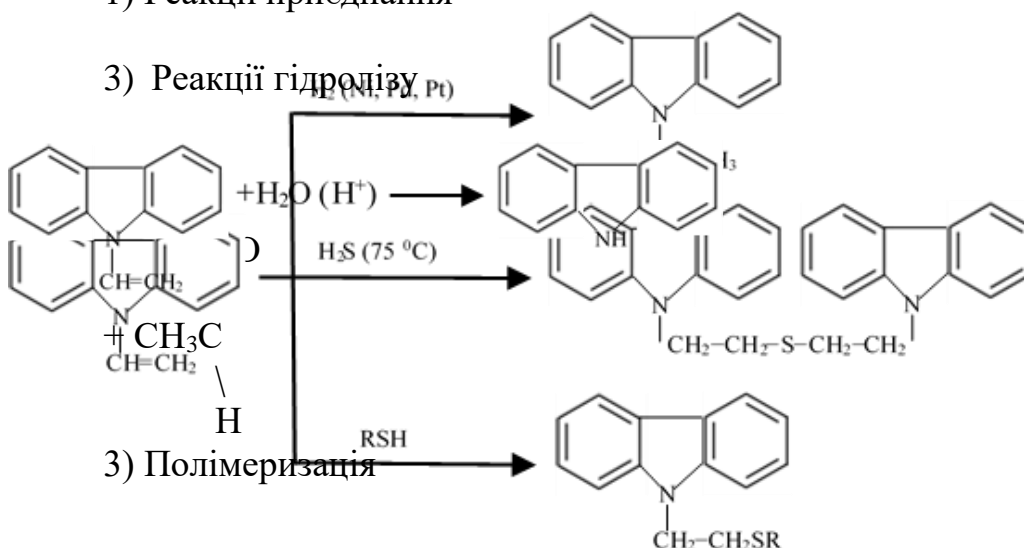


Процес проводять в автоклаві при 180–260 °C під тиском 1-2 МПа протягом 4-5 годин.

### Реакції за участю вінілкарбазолу

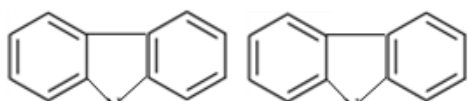
1) Реакції приєднання

3) Реакції гідролізу

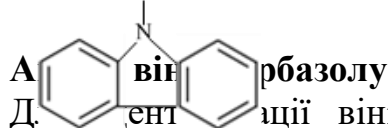


3) Полімеризація

Полімеризація вінілкарбазолу з одержанням полівінілкарбазолу формули :

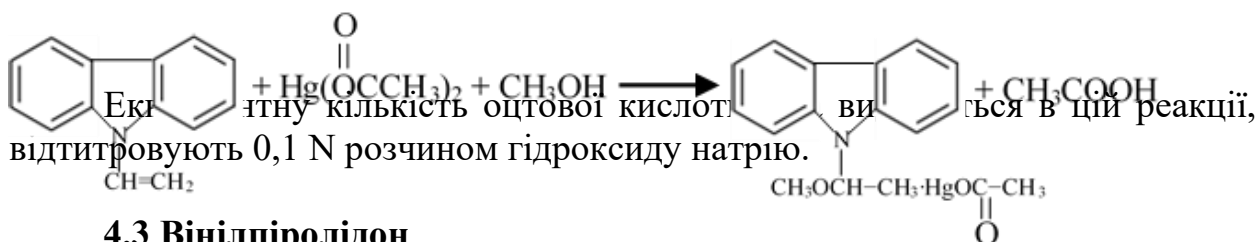


буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».



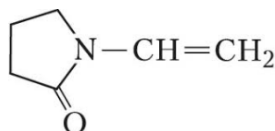
Виробництві вінілкарбазолу використовують його реакцію з пікриною кислотою, в результаті якої утворюється пікрат з температурою плавлення 185 °С.

Для кількісного аналізу вінілкарбазолу використовують реакцію приєднання до подвійного зв'язку вінільної групи вінілкарбазолу ацетату ртуті в середовищі абсолютного метану :



### 4.3 Вінілпіролідон

Вінілпіролідон ( $\beta$ -вінілпіролідон або 1-вінілпіролідон-2) використовується у виробництві полівінілпіролідону, який є синтетичним замінником природного кров'яного альбуміну.

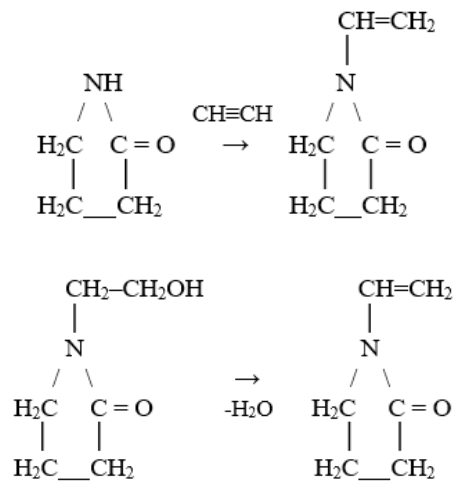


Вінілпіролідон – прозора безбарвна рідина, розчинна у воді та в органічних розчинниках.

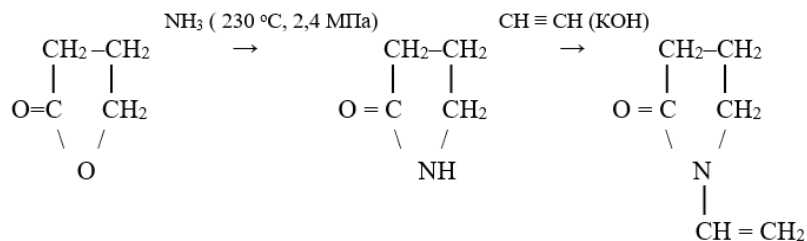
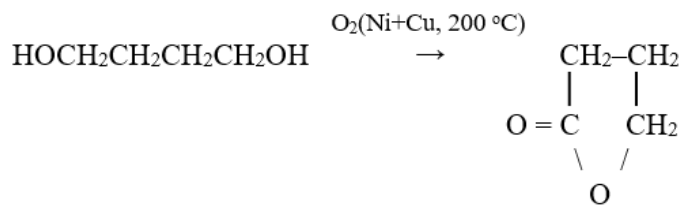
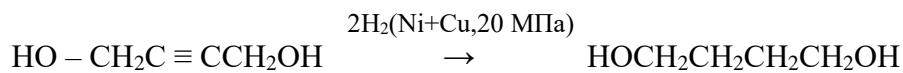
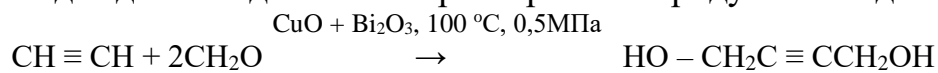
Молекулярна маса	109,12
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1045,8
Температура кипіння, °С	214-215
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,5117

### Добування вінілпіролідону

Вінілпіролідон одержують приєднанням при 150-170 °С ацетилену до піролідону або дегідратацією  $\beta$ -гідроксиетилпіролідона при 300-450 °С в присутності каталізатора:

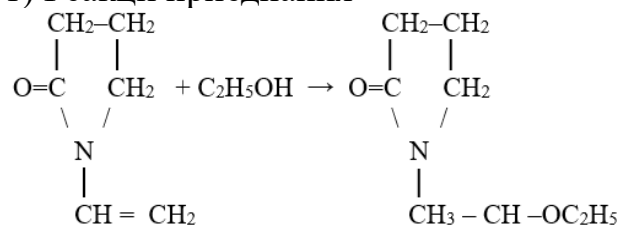


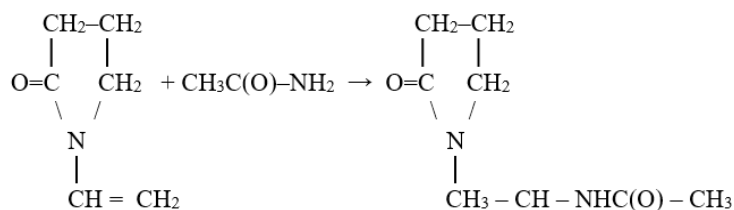
Також у промисловості використовують конденсацію ацетилену з формальдегідом з подальшим перетворенням продуктів конденсації:



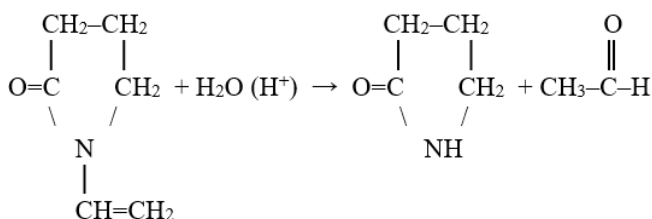
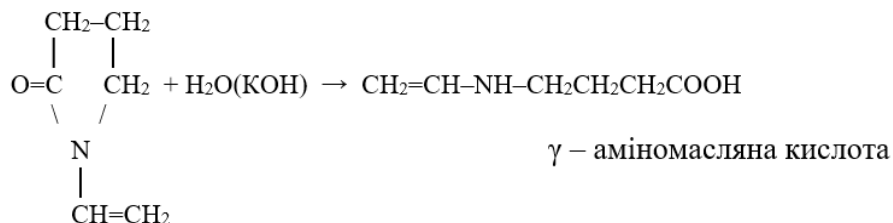
## Реакції за участю вінілпіролідону

### 1) Реакції приєднання

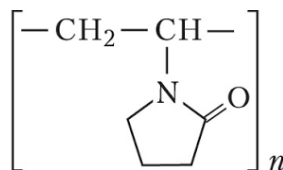




## 2) Реакції гідролітичного розщеплення



## 3) Полімеризація вінілпіролідону з утворенням полімеру полівінілпіролідону



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

### Аналіз вінілпіролідону

Якість мономеру оцінюють за аналізом кривої його перегонки, яку знімають у стандартній апаратурі, а також за визначенням його полімеризаційної активності.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 4.1

### Якісний аналіз індену, вінілкарбазолу, вінілпіролідону

*Реактиви:* інден; вінілкарбазол; вінілпіролідон; хлороформ; ацетон; твердий гідроксид калію; пікринова кислота; пероксид водню, 3 % .

*Обладнання:* пробірки; парафінова баня; термометри.

### Методика роботи

Для якісного аналізу *індену* використовують кольорову реакцію з хлороформом. При цьому краплю інденової фракції розчиняють в пробірці в 10 мл безводного ацетону, додають до цього розчину кілька шматочків твердого гідроксиду калію і 1 мл хлороформу; реакційну суміш енергійно струшують. При наявності індену реакційна суміш забарвлюється в синій колір, який переходить у жовтий і потім у світло-сірий.

Для *ідентифікації* індену використовують також його здатність утворювати комплексні сполуки з тринітробензолом ( $T_{пл.}$  102-103 °С), а також з пікриною кислотою ( $T_{пл.}$  98 °С). Кумарон також утворює комплексні сполуки з тринітробензолом ( $T_{пл.}$  103,5-104 °С) і пікриною кислотою ( $T_{пл.}$  102-103 °С), які використовують для його ідентифікації.

Для кількісного визначення індену використовують його здатність приєднати молекулу бромової кислоти й конденсуватися з бензальдегідом за рахунок присутності групи  $-CH_2-$ .

Для ідентифікації *вінілкарбазолу* використовують його реакцію з пікриною кислотою, в результаті якої утворюється пікрат з температурою плавлення 185 °С.

Для кількісного аналізу вінілкарбазолу використовують реакцію приєднання до подвійного зв'язку вінільної групи вінілкарбазолу ацетату ртуті в середовищі абсолютного метану.

Еквівалентну кількість оцтової кислоти, яка виділяється в цій реакції, відтитрують 0,1 N розчином гідроксиду натрію.

Полімеризаційну активність *вінілпіролідону* визначають нагріванням 10 мл мономеру і 0,5 мл 3 %-го пероксиду водню в пробірці, розміщеній в парафіновій бані, температура якої 120 °С. Завдяки виділенню теплоти в процесі полімеризації температура реакційної маси має піднятися протягом 10 хв до 160-170 °С. Твердий, прозорий, склоподібний полімер, який утворюється в цьому випадку, повинен повністю розчинятися у воді з утворенням прозорого безбарвного розчину.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є мономери, що досліджуються, розчинники хлороформ, ацетон. При роботі з ними необхідно бути обережними. Роботу треба виконувати під витяжною шафою. При потраплянні речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

### Контрольні запитання

1. Для виробництва яких полімерів використовуються кумарон, інден, вінілкарбазол, вінілпіролідон?

2. Яким чином одержують у промисловості кумарон, інден, вінілкарбазол, вінілпіролідон?

3. Назвіть основні реакції за участю кумарону, індену, вінілкарбазолу, вінілпіролідону.

4. Яким чином одержують у промисловості кумарон, інден, вінілкарбазол, вінілпіролідон ?

5. Як провести якісний і кількісний аналіз кумарон, інден, вінілкарбазол, вінілпіролідон?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

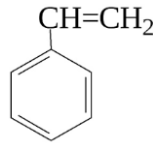
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методики якісного та кількісного кумарону, індену, вінілкарбазолу, вінілпіролідону.

## 5. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІСТИРОЛУ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

#### 5.1 Стирол

Стирол (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, вінілбензол, фенілетен)

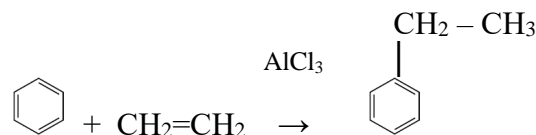


застосовують у виробництві полістиролу та його похідних. Це безбарвна рідина з характерним солодким запахом, нерозчинна у воді і розчинна в багатьох органічних розчинниках. Стирол є отруйним для живих організмів, він викликає також алергічні захворювання шкіри.

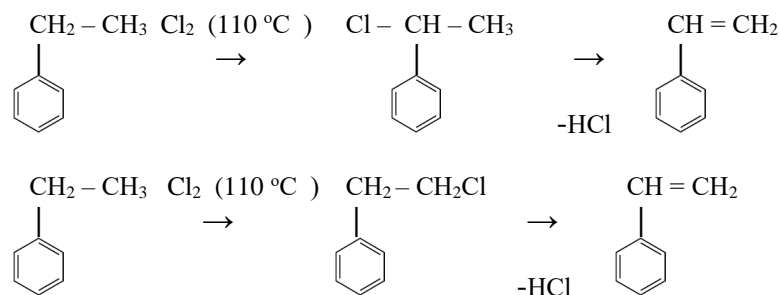
Молекулярна маса	104,14
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	906
Температура плавлення, °С	-30,63
Температура кипіння, °С	145,2
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,5469
З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 1,1-6,1 об'єм. %.	

#### Добування стиролу

Основною вихідною сировиною для виробництва стиролу в промисловості є етилбензол, який одержують алкілуванням бензолу етиленом в присутності AlCl<sub>3</sub> (метод Фріделя-Крафтса):



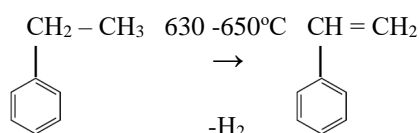
Для перетворення етилбензолу в стирол використовують два способи. *Перший* з них полягає в хлоруванні етилбензолу з подальшим дегідрохлоруванням суміші  $\alpha$ - і  $\beta$ - хлоретилбензолів:



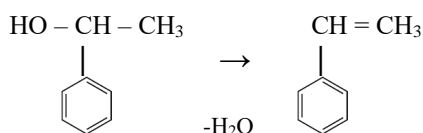
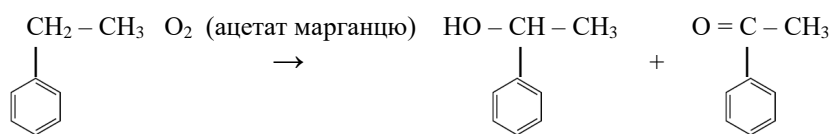
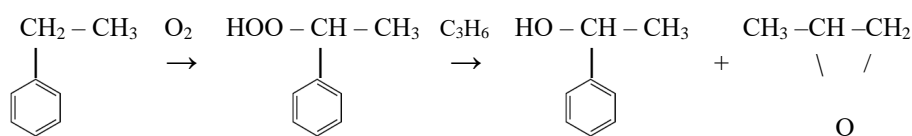
Хлорування етилбензолу хлором здійснюють при температурі 100-110 °С до закінчення поглинання хлору, після чого із реакційної суміші відганяють низькокиплячі продукти, а залишок (суміш хлоретилбензолів) подають на дегідрохлорування. Дегідрохлорування можна проводити як в

газовій фазі при температурі 675-700 °С, так і в рідинній при нагріванні суміші ізомерів хлоретилбензолу в присутності органічних основ (піридин, хінолін, анілін та ін.).

Каталітичне дегідрохлорування здійснюють при температурі 300-400 °С в присутності безводних солей мінеральних кислот й органічних основ (гідро хлориди, сульфати або фосфати піридину, хіноліну, аніліну та ін.), а також у присутності безводних солей металів (хлористий барій, хлористий цинк тощо). Другий метод перетворення етилбензолу в стирол полягає у високотемпературному дегідруванні етилбензолу у присутності каталізаторів:



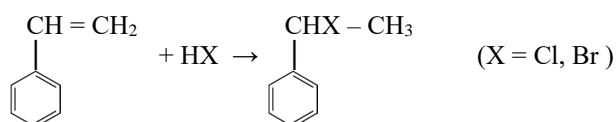
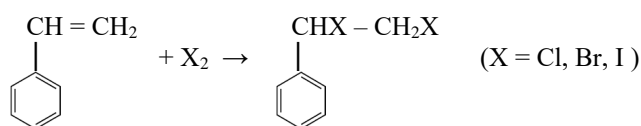
Останнім часом у промисловості впроваджено ряд способів перетворення етилбензолу в стирол, які базуються на реакції окислення етилбензолу з подальшим перетворенням продуктів окислення:



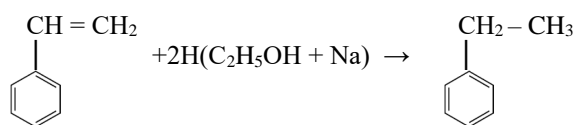
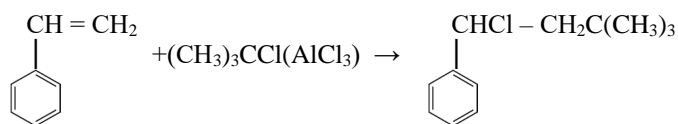
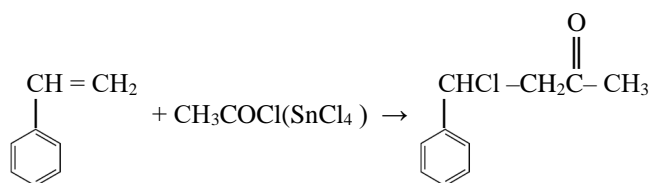
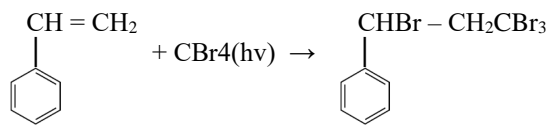
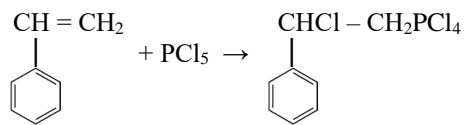
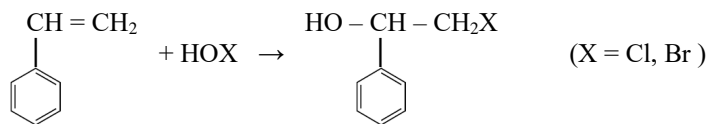
Очищення стиролу здійснюють ректифікацією, а також дистиляцією під вакуумом. Щоб запобігти самочинній полімеризації стиролу в процесі його зберігання до нього додають інгібітори полімеризації – такі, як третбутилгідрокатехін, гідрохінон. Зберігається стирол у темноті при низькій температурі.

### Реакції за участю стиролу

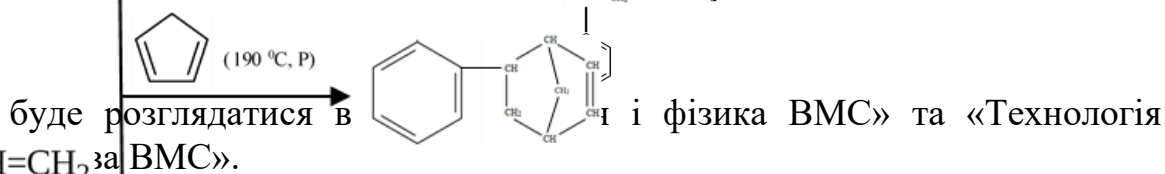
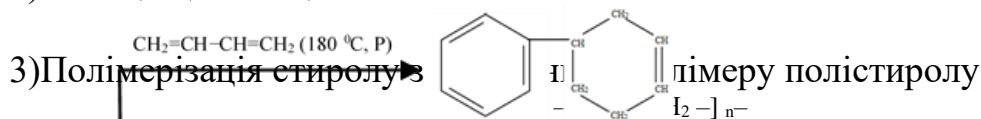
#### 1) Реакції приєднання:





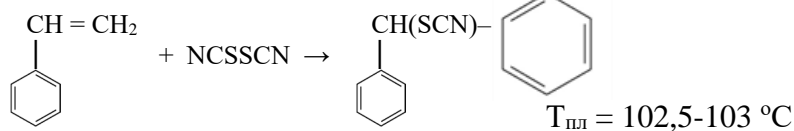


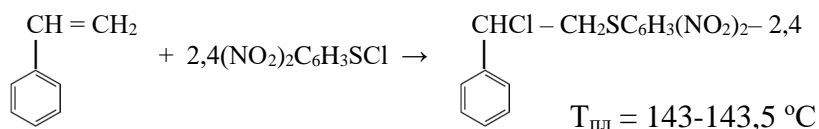
## 2) Реакції циклізації:



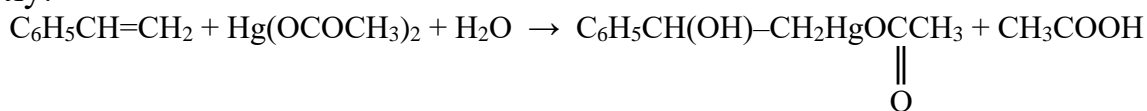
із стиролу вміщує смуги поглинання, які зумовлені валентними коливаннями груп  $\text{CH}$  ( $3095\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{C}$  ( $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ) та ін. В ультрафіолетовому спектрі стиролу помітні дві смуги поглинання середньої інтенсивності ( $\lambda_{\text{max}} = 282\text{ i } 292\text{ nm}$ ) в межах 282 і 292 нм.

Ідентифікацію стиролу проводять також за даними визначення температури кипіння та плавлення, а також за даними визначення температури плавлення при реакції стиролу з дидораном та 2,4-динітробензолсульфенілхлоридом.

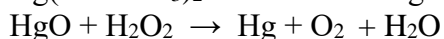
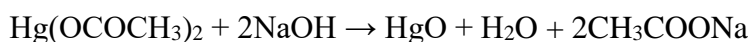




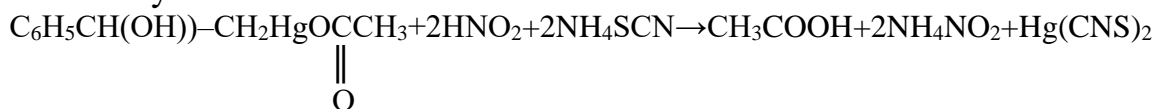
Для кількісного визначення стиролу використовують об'ємні методи, один з яких базується на приєднанні ацетату ртуті до подвійного зв'язку стиролу:



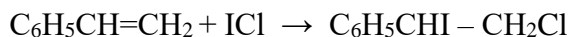
Надлишок ацетату ртуті розкладають лугом і пероксидом водню:



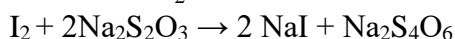
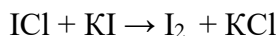
Після підкислення розчину розбавленою азотною кислотою його титрують розчином роданистого амонію в присутності індикатора – залізо амонійових галунів:



В основі іншого об'ємного методу кількісного визначення стиролу покладена реакція приєднання до стиролу хлористого йоду (метод Війса):



Надлишок хлористого йоду розкладають йодистим калієм, а йод, що виділяється в цьому випадку, відтитровують 0,1N розчином гіпосульфїту натрію:



Процентний вміст стиролу, %:

$$X = [(a - b) \cdot K \cdot 0,0052 \cdot 100 \cdot 250] / 10g$$

де  $a$ ,  $b$  – об'єм 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачений на титрування відповідно контрольної і проби, що аналізується;

$K$  – поправка титру 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,0052 – кількість стиролу, яка точно відповідає 1 мл 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 5.1

#### Кількісне визначення стиролу

**Реактиви:** стирол;  $\text{KBr}-\text{KBrO}_3$ , 0,1 н. розчин (готують розчиненням в 1 л дистильованої води 10,0 г  $\text{KBr}$  х.ч. и 2,8 г  $\text{KBrO}_3$  х.ч.); крижана оцтова кислота;  $\text{HCl}$ ,  $\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$ ;  $\text{KI}$ , 10 % розчин;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин, розчин Війса (У мірній колбі ємністю 1 л розчиняють 8 г трихлористого або однохлористого йоду та 9 г металевого йоду в 300 мл

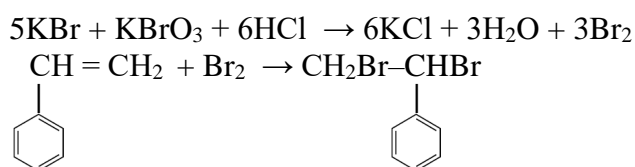
чотирихлористого вуглецю та 700 мл крижаної оцтової кислоти. Розчин фільтрують у склянку із темного скла і зберігають у темному місці. Реактивом можна користуватися через три дні після його приготування. Усі речовини для приготування реактиву мають бути хімічно чистими); чотирихлористий вуглець.

*Обладнання:* мірна колба ємністю 100, 250 мл; колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 500 мл; піпетки ємністю 10, 15, 50 мл; мірні циліндри ємністю 10, 100, 200 мл; крапельниця для взяття проби.

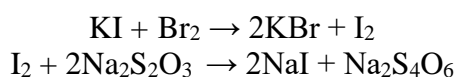
### Методика роботи

З хімічних методів аналізу стиролу, заснованих на реакціях по вінільній групі, найбільш широко застосовуються методи бромовання, бромід-броматний, метод Війса та метод Кауфмана [5,6]. При використанні бромід-броматного методу як розчинник для стиролу застосовують етиловий спирт, крижану оцтову кислоту або хлороформ.

*Бромід-броматний метод.* Метод заснований на здатності вінільних сполук приєднувати по подвійному зв'язку бром, що виділяється при підкисленні бромід-броматної суміші:



Надлишок броду виділяє при додаванні йодистого калію еквівалентну кількість йоду, який відтитровують розчином тіосульфату натрію:



З наведених реакцій випливає, що на 1 моль мономеру витрачається 2 моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і, отже, 1 мл 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  витрачається на К грам мономеру:

$$K = M \cdot 0,1/2 \cdot 1000$$

де М - молярна маса мономеру.

К для стиролу має значення 0,0052.

*Хід визначення.* У мірну колбу, що містить 10-15 мл крижаної оцтової кислоти і зважену з точністю до 0,0002 г, відважують близько 2 г мономеру з точністю до 0,0002 г і додають оцтову кислоту до мітки. У конічну колбу наливають 50 мл розчину бромід-бромату калію, 10 мл ретельно перемішаного розчину мономеру (піпеткою), 10 мл соляної кислоти (циліндром), закривають колбу пробкою, перемішують вміст і витримують 20 хв на розсіяному світлі. Потім вводять 10 мл розчину КІ (циліндром) і титрують йод, що виділився, розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , додаючи в кінці титрування крохмаль.

Аналізують дві проби. Паралельно проводять контрольний дослід, вводячи в колбу замість розчину мономеру 10 мл крижаної оцтової кислоти. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст стиролу  $X$  (у %) розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0052 \cdot 10 \cdot 100] / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

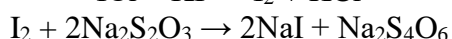
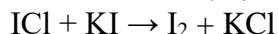
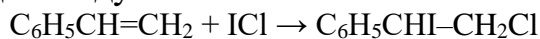
$V_2$  – об'єм 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,0052 – кількість стиролу, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – наважка мономеру, г.

*Метод Війса.* В основі методу Війса лежить реакція подвійних зв'язків стиролу з хлоридом йоду за схемою:



Наважку стиролу близько 1 г, зважену з точністю до 0,0002 г, вносять у мірну колбу, доливають 150-200 мл  $\text{CCl}_4$  і при помішуванні розчиняють мономер. Потім додають  $\text{CCl}_4$  до мітки і збовтують.

У дві конічні колби наливають по 10 мл приготованого розчину і по 10 мл розчину Війса. Колби закривають пробкою, змоченою розчином  $\text{KI}$ , і поміщають у темне місце на 15 хв, потім додають 15 мл розчину  $\text{KI}$  і 100 мл дистильованої води. Вміст колб ретельно перемішують і титрують розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  додаючи до кінця титрування розчин крохмалю. В аналогічних умовах титрують контрольну пробу.

Вміст стиролу  $X$  (у %) розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0052 \cdot 100 \cdot 250] / 50g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – об'єм 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,0052 – кількість стиролу, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – наважка мономеру, г.

## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є стирол, концентрована  $\text{HCl}$ , крижана оцтова кислота, чотирихлористий вуглець. Стирол легко займається, має загальну токсичну

дію, пари стиролу діють на слизові оболонки очей та носа, рідкий стирол дратує шкіру. При роботі зі стиролом і чотирихлористим вуглецем слід уникати відкритого вогню, тертя та статичної електрики. Концентровані кислоти спричиняють опіки тіла.

При роботі з названими речовинами необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. Роботу треба виконувати під витяжною шафою. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

### **Контрольні запитання**

1. Які мономері відносяться до вінільних сполук?
2. Яким чином одержують у промисловості стирол?
3. Назвіть основні реакції за участю стиролу.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз стиролу?
5. На чому заснований бромід-броматний метод кількісного визначення вінільних мономерів?
6. На чому заснований метод Війса при кількісному визначенні вінільних мономерів?

### **ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ**

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення стиролу, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

#### **Лабораторна робота 5.2**

##### **Визначення чистоти стиролу кріоскопічним методом**

*Реактиви:* стирол, суміш з ацетону і чотирихлористого вуглецю у співвідношенні 1:1, сухий лід.

*Обладнання:* судина Дьюара, прилад для визначення температури замерзання (рис.4.1).

### **Методика роботи**

Метод заснований на залежності температури замерзання стиролу від вмісту в ньому домішок і насамперед води та етилбензолу. Суміш з ацетону та чотирихлористого вуглецю у співвідношенні 1:1 поміщають у посудину Дьюара і охолоджують сухим льодом до  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Стирол (10 мл) заливають у чисту та суху пробірку, поміщену в охолоджувальну суміш (рис.5.1).

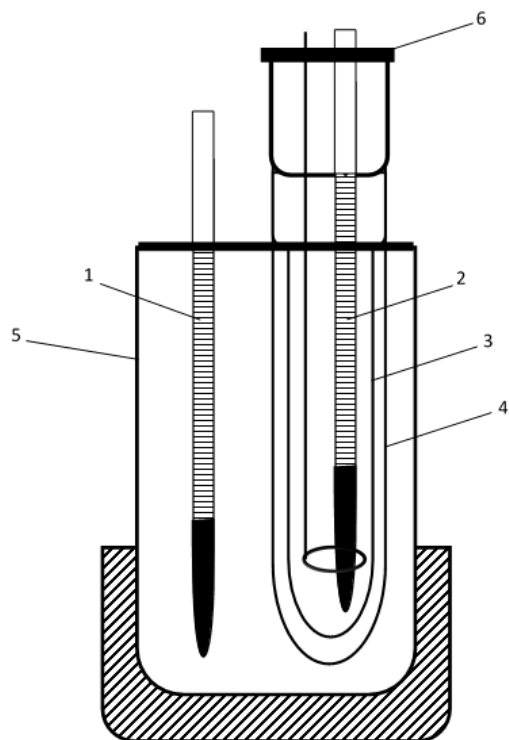
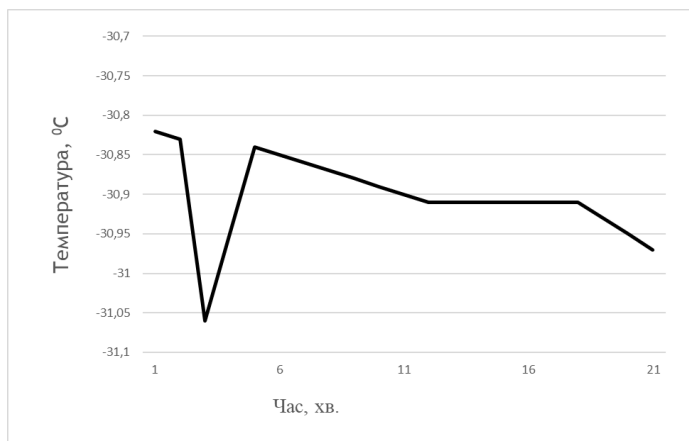


Рис.5.1- Прилад для визначення температури замерзання стиролу:  
1,2 – термометри; 3,4 – термостійкі пробірки; 5 – термостійка ємність,  
6 – кришка з отворами.

У пробірку опускають термометр і стежать за зниженням температури. Коли температура знизиться до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , починають перемішування і фіксують зниження температури з точністю до  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  через кожні 30 с. При охолодженні температура падає до мінімуму, потім швидко піднімається і знову починає опускатися. Фіксують кілька точок падіння температури. У координатах час – температура будують криву залежності температури від часу охолодження. Температуру замерзання стиролу знаходять за кривими, наведеними на рис. 5.2.



замерзання.

ми замерзання стиролу від часу

ня :

рива переохолодження рідини; 3 –  
рдої речовини.

олодження твердої речовини до  
Точка перетину є температурою

Вміст стиролу  $X$  (у %) розраховують за формулою:

$$X = 100 + 2,47[-t + (-30,63)],$$

де  $t$  - температура замерзання аналізованого стиролу;  
-30,63 - температура замерзання 100 % стиролу;  
2,47 - кількість домішки етилбензолу, що знижує температуру замерзання стиролу на 1°, %.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є стирол, чотирихлористий вуглець, ацетон, а також охолоджуюча суміш. Стирол легко займається, має загальну токсичну дію, пари стиролу діють на слизові оболонки очей та носа, рідкий стирол дратує шкіру. При роботі зі стиролом і чотирихлористим вуглецем, а також ацетоном слід уникати відкритого вогню, тертя та статичної електрики.

При роботі з названими речовинами необхідно бути обережними. Роботу треба виконувати під витяжною шафою. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

### Контрольні запитання

1. Які мономері відносяться до вінільних сполук?
2. Яким чином одержують у промисловості стирол?
3. Назвіть основні реакції за участю стиролу.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз стиролу?
5. На чому заснований бромід-броматний метод кількісного визначення вінільних мономерів?
6. На чому заснований метод визначення чистоти стиролу кріоскопічним методом?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

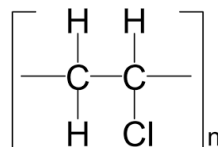
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику визначення чистоти стиролу кріоскопічним методом, навести потрібний графік залежності температури замерзання стиролу від часу охолодження та результати отриманих досліджень.

## 6.МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІГАЛОГЕНОЛЕФІНІВ ТА ПОЛІАКРИЛАТІВ

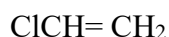
### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

#### 6.1 Хлористий вініл

Хлористий вініл (хлоретен) використовується як мономер у виробництві полівінілхлориду :



Хлористий вініл



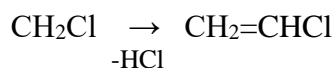
– безбарвний горючий газ з приємним ефірним запахом, розчинний у хлороформі, дихлоретані, етанолі, діетиловому ефірі, ацетоні й малорозчинний у воді.

За своїми фізіологічними властивостями хлористий вініл належить до групи анестезуючих наркотиків. Вдихання парів хлористого вінілу викликає запаморочення з наступною втратою свідомості й появою конвульсій. З повітрям хлористий вініл утворює вибухову суміш.

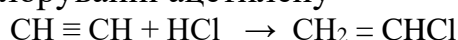
#### Способи добування хлористого вінілу

Промислові способи виробництва хлористого вінілу базуються головним чином на трьох хімічних реакціях:

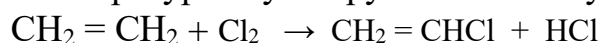
1) дегідрохлоруванні дихлоретану



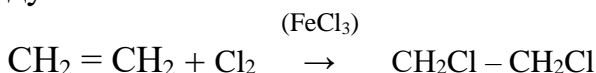
2) гідрохлоруванні ацетилену



3) високотемпературному хлоруванні етилену



Дихлоретан, який використовують для процесу дегідрохлорування, добувають хлоруванням етилену при температурі 45–60 °С у присутності хлориду заліза:



У промисловості дегідрохлорування проводять при температурі 480-500 °С і тиску 24 МПа в трубчастому реакторі, виготовленому з нержавіючої сталі. Як каталізатори цього процесу використовують оксид алюмінію та активоване вугілля.

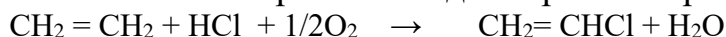
Ацетилен гідрохлорують у газовій фазі в реакторі трубчастого типу при температурі 120-220 °С і тиску 49 кПа у присутності активованого вугілля, на яке нанесено хлорид ртуті. Завдяки цьому процесу утворюється газова суміш,



що містить 93 % вінілхлориду. Цю суміш спрямовують на розділення й очищення.

Високотемпературне хлорування етилену проводять в інтервалі температур 350-600 °С.

Останнім часом у промисловому масштабі використовують метод окислювального хлорування етилену, який полягає у взаємодії етилену з сумішшю кисню й хлористого водню при температурі 470-500 °С :



Як каталізатор цього процесу використовують хлористу мідь і хлористий калій на кізельгурі.

Очищений вінілхлорид зберігають у сталевих цистернах під азотом при температурі мінус 50 – мінус 30°С.

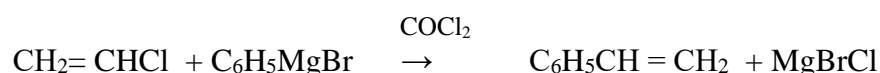
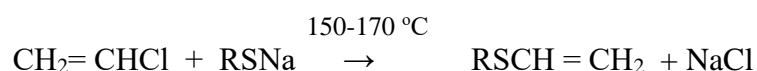
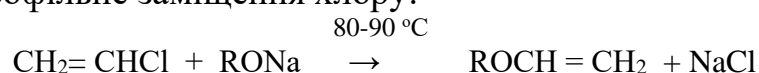
### Реакції за участю хлористого вінілу

Для хлористого вінілу характерна інертність як у реакціях приєднання, так і в реакціях заміщення, що є результатом взаємного впливу подвійного зв'язку й атома хлору, а точніше супряження між вільною парою електронів атома хлору та  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку ( $\rho$ ,  $\pi$ -супряження), яке спричиняє укорочення зв'язку С–Сl та зменшення дипольного моменту. Укорочення зв'язку С–Сl знижує рухомість атома хлору в реакціях нуклеофільного заміщення.

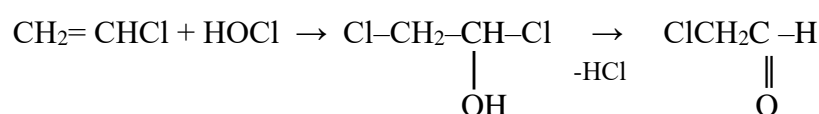
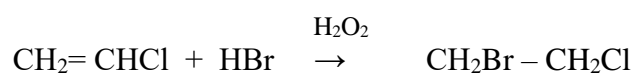
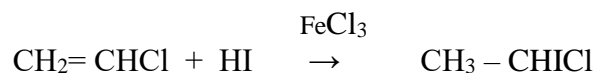
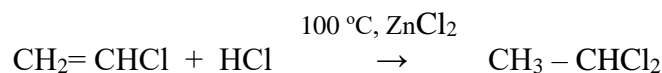
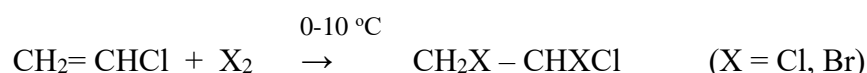
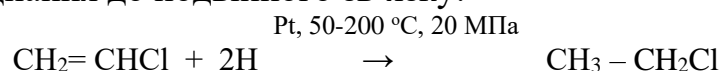
У свою чергу індукційний ефект хлору значно знижує електронну густину подвійного зв'язку, через що знижується реакційна здатність хлористого вінілу в реакціях електрофільного приєднання. Таким чином, як реакції приєднання, так і реакції заміщення за участю хлористого вінілу проходять в досить коротких умовах (висока температура і тиск, наявність каталізаторів).

Приклади реакцій за участю хлористого вінілу :

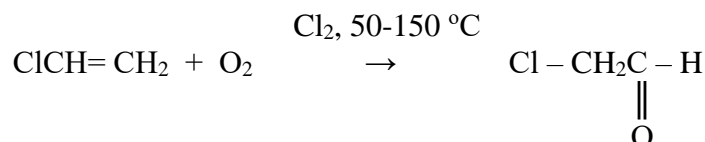
1) нуклеофільне заміщення хлору:



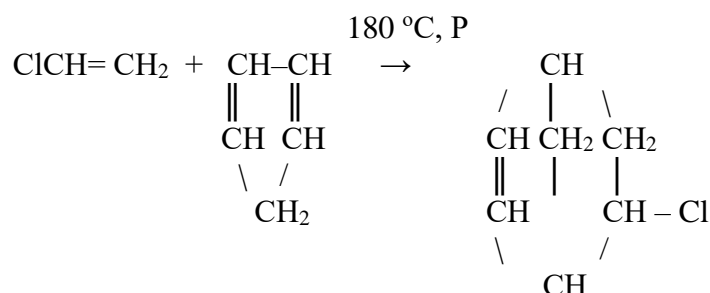
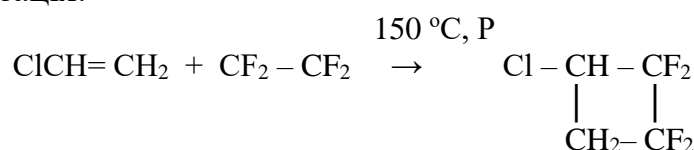
2) приєднання до подвійного зв'язку:



3) окислення:



4) циклізація:



5) Полімеризація хлористого вінілу з утворенням полімеру полівінілхлориду буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

## 6.2 Хлористий вініліден

Хлористий вініліден (1,1-дихлоретан) є мономером для виробництва полівініліденхлориду  $(-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-)_n$ .

Це безбарвна рідина, розчинна в багатьох органічних розчинниках і нерозчинна у воді. Пари хлористого вінілідену утворюють з повітрям вибухову суміш. Вдихання парів хлористого вінілідену викликає втрату свідомості, а висока концентрація парів – отруєння.

## Способи добування хлористого вінілідену

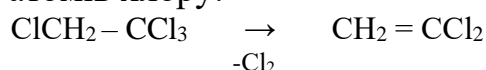
Як вихідні речовини у синтезі хлористого вінілідену використовують трихлоретан і тетрахлоретан.

Із трихлоретану хлористий вініліден утворюється в результаті відщеплення молекули хлористого водню:

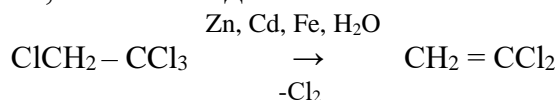


Дегідрохлорування трихлоретану проводять як у рідинній, так і в газовій фазах. У рідинній фазі для відщеплення хлористого водню використовують водні та водно-спиртові розчини лугів, водний розчин гідроксиду кальцію. У газовій фазі дегідрохлорування трихлоретану проводять при температурі 400 °С у присутності таких каталізаторів, як хлориди барію, міді, кальцію, нанесені на пемзу, силікагель, активоване вугілля. Добутий мономер містить значну кількість симетричного дихлоретану. Від нього хлористий вініліден очищують перегонкою з метанолом, з яким хлористий вініліден утворює азеотропну суміш. Очищений таким чином мономер промивають водою для відокремлення його від метанолу.

З несиметричного тетрахлоретану хлористий вініліден утворюється шляхом відщеплення двох атомів хлору:



Дехлорування тетрахлоретану проводять його нагріванням у присутності цинку, кадмію, заліза з водою:



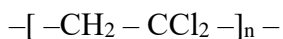
При взаємодії з киснем повітря хлористий вініліден утворює пероксидні сполуки, що спричиняє утворення вибухової суміші. У зв'язку з цим хлористий вініліден зберігають у присутності стабілізаторів, що реагують з пероксидами, блокуючи їх дію. Як стабілізатори використовують аміак, ізопропіламін, анілін, піридин, α- і β-нафтиламіни, спирти, феноли та ін.

## Реакції за участю хлористого вінілідену

Хлористий вініліден за своїми хімічними властивостями практично не відрізняється від хлористого вінілу, тобто для нього характерні ті самі реакції, які мають місце й у випадку хлористого вінілу. Від хлористого вінілу хлористий вініліден відрізняється лише малою стійкістю до дії окислювачів. Так, при дії кисню повітря хлористий вініліден перетворюється в пероксид, який розкладається з утворенням фосгену і формальдегіду.

При незначному підвищенні температури пероксид може ініціювати полімеризацію нестабілізованого хлористого вінілідену.

Полімеризація хлористого вінілідену з одержанням полімеру полівінілідену



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

### **Аналіз хлористого вінілу і хлористого вінілідену**

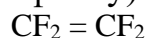
Для ідентифікації хлористого вінілу і хлористого вінілідену використовують інфрачервону спектроскопію. В інфрачервоних спектрах цих сполук знаходять поглинання, які характерні для зв'язків C-Cl ( $770-750\text{ см}^{-1}$ ), C – H ( $3010-3095\text{ см}^{-1}$ ), C≡C ( $1580-1660\text{ см}^{-1}$ ) та ін. У промисловості аналіз хлористого вінілу і хлористого вінілідену здійснюють з метою визначення чистоти цих мономерів, а також характеру домішок, що містять ці мономерні. Для визначення чистоти хлористого вінілу і хлористого вінілідену обчислюють їх густину в рідкому стані.

Для кількісного визначення хлористого водню, який міститься у вінілхлориді, мономер пропускають через дистильовану воду, після чого її титрують 0,1 N розчином гідроксиду натрію.

Для визначення заліза, яке міститься в хлористому вінілі, використовують колориметрію. Для цього випарюють 100 мл рідкого хлористого вінілу, а залишок обробляють бромною водою з метою окислення заліза до тривалентного. В розчин (після відгонки броду) додають роданід калію. Порівнюючи червоний колір розчину роданистого заліза з кольором еталона, визначають вміст заліза. Присутність у вінілхлориді полівінілхлориду встановлюють з допомогою кольорової реакції полімеру з метиловим спиртом в піридині в присутності гідроксиду натрію. При нагріванні такого розчину – при наявності полімеру – виникає коричневе забарвлення з подальшим виділенням осаду такого самого кольору. Останнім часом великого поширення набув хроматографічний метод аналізу хлористого вінілу й хлористого вінілідену.

### **6.3 Тетрафторетилен**

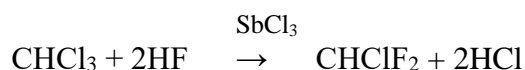
Тетрафторетилен (тетрафторетан) використовують як мономер у виробництві політетрафторетилену (тефлону).



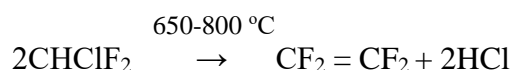
Мономер уявляє собою безбарвний газ, розчинний у багатьох органічних розчинниках і нерозчинний у воді.

#### **Способи добування тетрафторетилену**

Вихідною речовиною для добування тетрафторетилену в промисловому масштабі є дифторхлорметан, який одержують фторуванням хлороформу:



Перетворення дифторхлорметану в тетрафторетилен відбувається при температурі  $650-800\text{ }^\circ\text{C}$  :



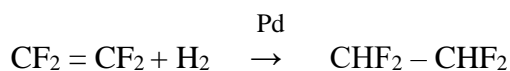
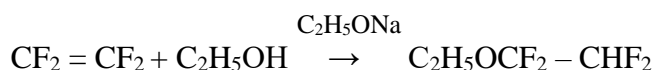
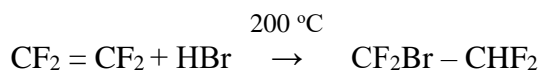
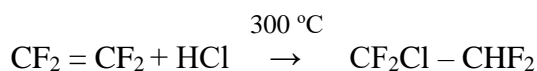
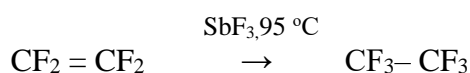
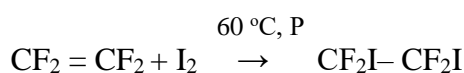
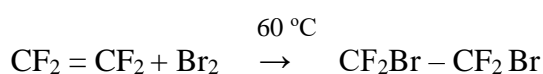
Через високу корозійну активність продуктів реакції піроліз дифторхлорметану проводять у срібних трубчастих реакторах. Крім основної

реакції спостерігаються й інші процеси – наприклад, полімеризації та циклізації, які спричиняють утворення небажаних побічних продуктів. Реакційну суміш після закінчення піролізу піддають дворазовій низькотемпературній перегонці.

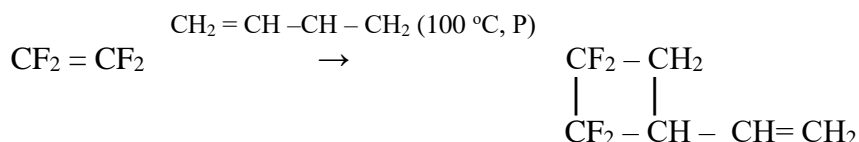
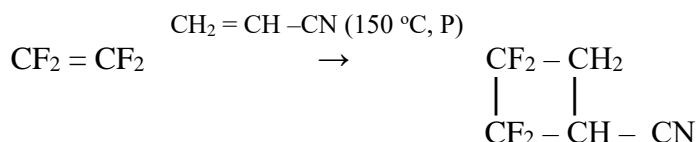
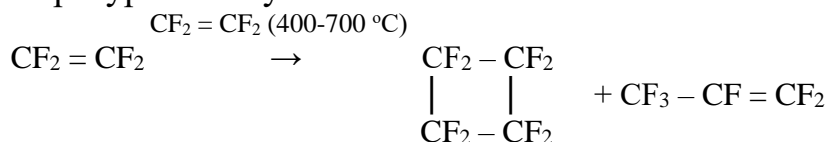
Зберігають тетрафторетилен у присутності стабілізаторів (бутил меркаптан, тетрагідронафталін, аміак, аміни та ін..).

### Реакції за участю тетрафторетилену

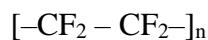
У хімічному відношенні тетрафторетилен є менш активним порівняно з хлористим вінілом. Приєднання хлору, хлористого й бромистого водню відбувається за високих температур у присутності каталізаторів. Значно легше проходять реакції приєднання нуклеофільних реагентів, наприклад, спиртів:



Реакції *циклізації* за участю тетрафторетилену також проходять при високих температурі й тиску:



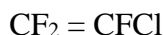
Полімеризація тетрафторетилену з утворенням полімеру політетрафторетилену (тефлону)



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

#### 6.4 Трифторхлоретилен

Трифторхлоретилен

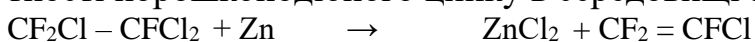


використовується у виробництві політрифторетилену (фторопласт -3), який за хімічною й термічною стійкістю поступається тетрафторетилену, але переважає його за пластичністю та ударною в'язкістю.

Трифторхлоретилен являє собою безбарвний газ, розчинний у багатьох органічних розчинниках і нерозчинний у воді. При охолодженні він конденсується з утворенням безбарвної рідини з температурою кипіння  $-26,8$  °C.

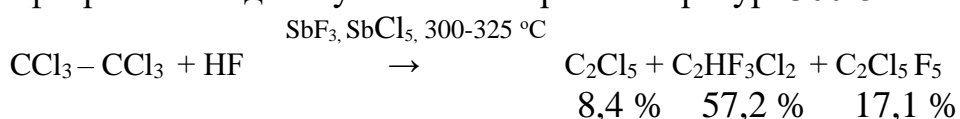
##### Способи добування трифторхлоретилену

Універсальним способом добування трифторхлоретилену є дегалогенування 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлоретану, яке проводять у присутності порошкоподібного цинку в середовищі абсолютного спирту :

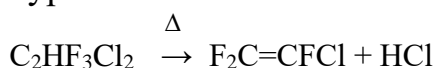


Як реакційне середовище використовують також безводний діоксан, гліцерин. Газову суміш, яка виділяється у процесі дегалогенування, пропускають через зворотний холодильник, в якому конденсуються пари спирту й вихідної речовини. Трифторхлоретилен після виходу з холодильника зріджують при температурі мінус  $60$  – мінус  $50$  °C і очищують низкотемпературною фракційною перегонкою.

Поширенішим промисловим способом добування трифторхлоретилену є піролітичне дегідрохлорування 1,1,2-трифтор-2,2-дихлоретану. При цьому вихідний 1,1,2-трифтор-2,2-дихлоретан одержують взаємодією гексахлоретану з фтористим воднем у автоклаві при температурі  $300$ - $324$  °C:



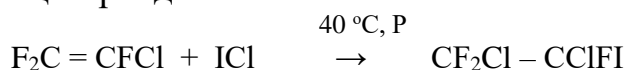
Піролітичне дегідрохлорування 1,1,2-трифтор-2,2-дихлоретану проводять при температурі  $560$ - $575$  °C:

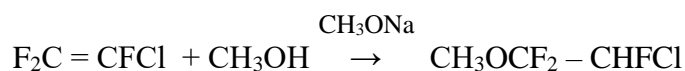
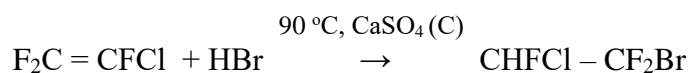
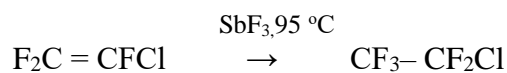


##### Реакції за участю трифторхлоретилену

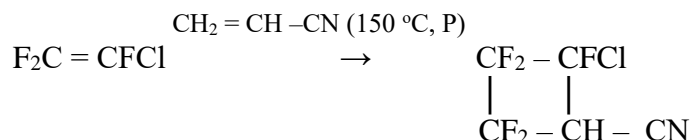
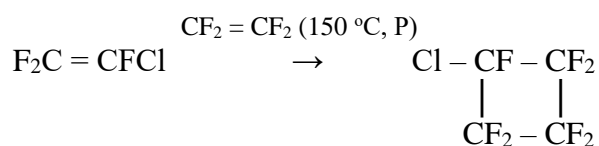
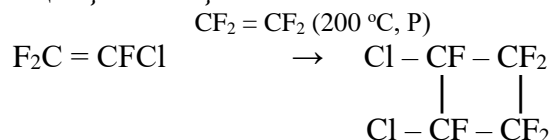
У хімічному відношенні трифторхлоретилен практично не відрізняється від тетрафторетилену. Для нього характерні реакції приєднання й циклізації.

1) Реакції приєднання:

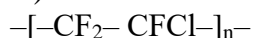




## 2) Реакції циклізації :



3) Полімеризація трифторхлоретилену з утворенням полімеру політрифторетилену (фторопласт -3)



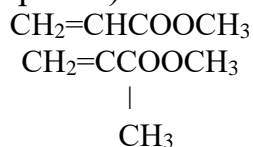
буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

## 6.5. Мономери для виробництва поліакрилатів

До цього класу полімерів належать полімери та кополімери акрилової та метакрилової кислот, а також їх складних ефірів, амідів і нітрilів. Важливого значення як мономери набули ефіри цих кислот, на основі яких виробляють різні типи органічного скла, а також нітрили і особливо акрилонітрил, на базі якого виробляють різні типи синтетичних волокон.

### 6.5.1 Метиллові ефіри акрилової і метакрилової кислот

Метилловий ефір акрилової кислоти (метилакрилат) і метилловий ефір метакрилової кислоти (метилметакрилат)-



– безбарвні прозори рідини з різким подразнюючим запахом, розчинні в багатьох органічних розчинниках і практично нерозчинні у воді.

Метилакрилат  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$

Молекулярна маса 86,09

Густина,  $\rho_4^{20}$ ,  $\text{кг/м}^3$  956

Температура плавлення,  $^\circ\text{C}$  –

Температура кипіння, °С	80,2
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4050
З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 2,8-25 об'єм. %.	
Метилметакрилат $C_5H_8O_2$	
Молекулярна маса	104,14
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	936
Температура плавлення, °С	-48,0
Температура кипіння, °С	100,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4150
Температура спалахнення	10 °С
З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 4,9-12,5 об'єм. %.	

Ефіри акрилової та метакрилової кислот мають наркотичний та загальний токсичний ефект, дратують слизову оболонку очей та верхніх дихальних шляхів, можуть спричинити ураження шкіри. Якщо ефір потрапляє на шкіру, його слід змити тампоном, змоченим спиртом.

Як домішки в ефірах акрилової або метакрилової кислот можуть бути присутніми акрилова або метакрилова кислоти, вода, інгібітор (гідрохінон, сірка, металева мідь тощо). Для очищення з гідрохінону та кислот ефіри промивають 2-3 рази 5 % содою (для 4 об'ємів мономеру використовується 1 об'єм розчину соди), потім дистильованою водою до нейтральної реакції. Промитий ефір висушують безводним сульфатом натрію, потім ефір фільтрується з сульфату, нарешті, сушать цеолітом марки NaA. Мономери, що висушені, двічі перегоняють із колби з ялинкоподібним дефлегматором або на ректифікаційній колоні. Перегнані мономери не мають зберігатися при кімнатній температурі без інгібітору більше двох - трьох днів.

До ефірів акрилової і метакрилової кислот відносяться також етил акрилат, бутилакрилат, метилметакрилат, бутилметакрилат.

Етилакрилат $C_5H_8O_2$ , $CH_2 = CHCOOC_2H_5$	
Молекулярна маса	100,12
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	924
Температура плавлення, °С	-71,2
Температура кипіння, °С	99,5
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4068
З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 1,8 об'єм. %-насичення.	

Бутилакрилат $C_7H_{12}O_2$ , $CH_2 = CHCOOC_4H_9$	
Молекулярна маса	128,17
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	899,8
Температура плавлення, °С	-64,6
Температура кипіння, °С	147,4
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4190
З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 1,8 об'єм. %-насичення.	



Етилметакрилат  $C_6H_{10}O_2$ ,  $CH_2=CCOOC_2H_5$



Молекулярна маса 114,15

Густина,  $\rho_4^{20}$ ,  $kg/m^3$  907

Температура плавлення,  $^{\circ}C$   $\leq -7,5$

Температура кипіння,  $^{\circ}C$  117,0

Показник заломлення  $n_D^{20}$  1,4130

З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 1,8 об'єм. %-насичення.

Бутилметакрилат  $C_8H_{14}O_2$ ,  $CH_2=CCOOC_4H_9$



Молекулярна маса 142,20

Густина,  $\rho_4^{20}$ ,  $kg/m^3$  895

Температура плавлення,  $^{\circ}C$   $\leq -7,6$

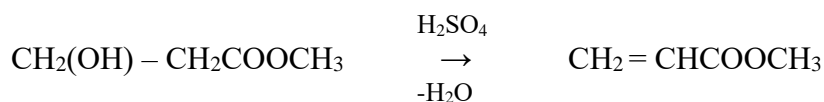
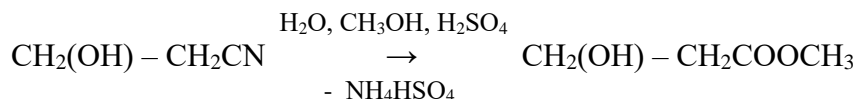
Температура кипіння,  $^{\circ}C$  163,0

Показник заломлення  $n_D^{20}$  1,4300

З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 1,8 об'єм. %-насичення.

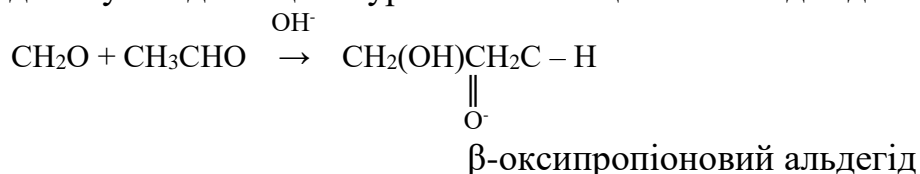
### Методи добування метилакрилату і метилметакрилату

Основним промисловим методом добування метилакрилату є сумісний гідроліз і алкоголіз етиленціангідрину з наступною дегідратацією ефіру  $\beta$ -оксипропіонової кислоти:

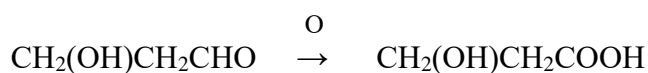


Розроблено також метод добування метилакрилату з мурашиного й оцтового альдегідів, який включає такі стадії:

1) альдольну конденсацію мурашиного й оцтового альдегідів:



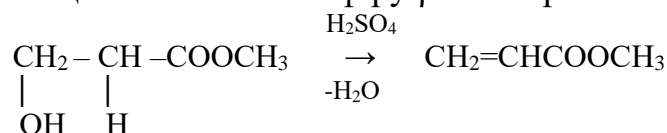
2) окислення  $\beta$ -оксипропіонового альдегіду до  $\beta$ -оксипропіонової кислоти:



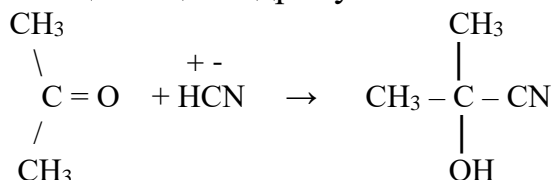
3) етерифікацію  $\beta$ -оксипропіонової кислоти метиловим спиртом:



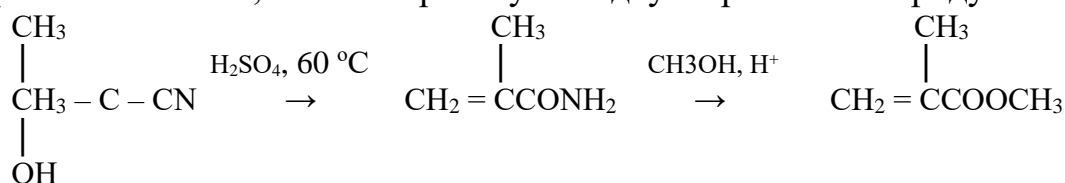
#### 4) дегідратацію метилового ефіру β-оксипропіонової кислоти



Метилловий ефір метакрилової кислоти у промисловості добувають з ацетону і синильної кислоти, взаємодія яких на першій стадії синтезу веде до утворення ацетонціангідрину:



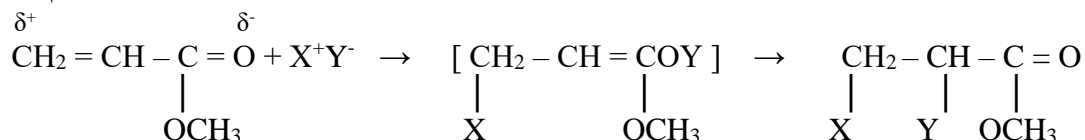
Перетворення ацетонціангідрину у метилловий ефір метакрилової кислоти можна провести за одну або дві стадії з виділенням амід у метакрилової кислоти, який в першому випадку є проміжним продуктом:



У випадку одностадійного синтезу ацетонціангідрин обробляють при температурі, що не перевищує 100 °С, спочатку концентрованою сірчаною кислотою, а потім метиловим спиртом.

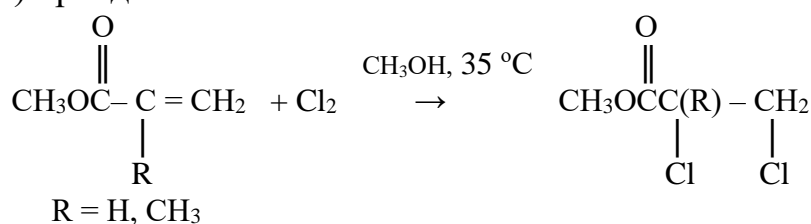
#### Реакції за участю метилакрилату й метилметакрилату

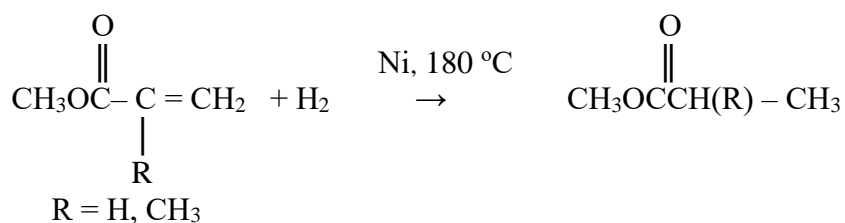
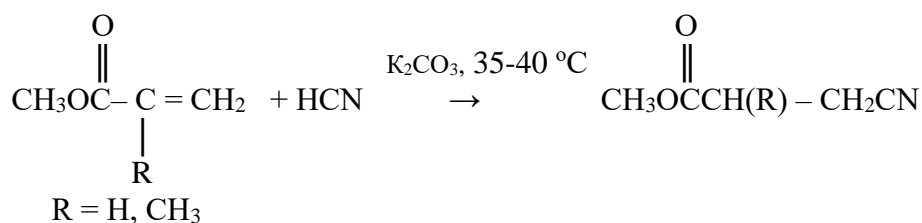
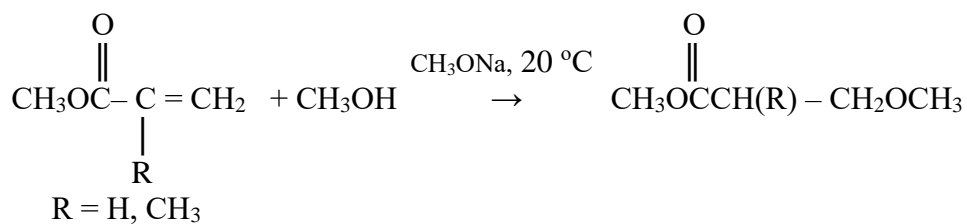
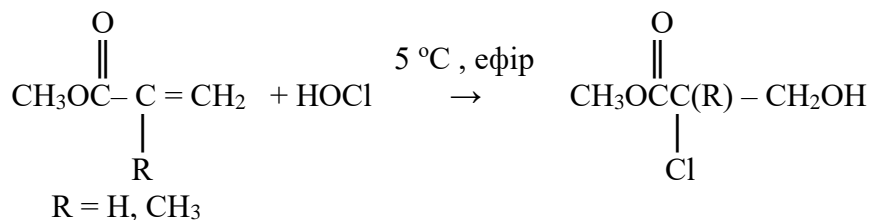
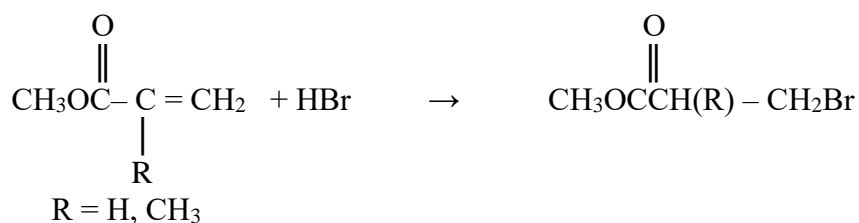
Для цих мономерів характерні в основному дві групи реакцій – реакції за участю метоксикарбонільної групи та реакції за участю подвійного зв'язку. Розглядаючи ці реакції, слід враховувати взаємовплив метоксикарбонільної групи й подвійного зв'язку, що виявляється в утворенні системи супряжених подвійних зв'язків, яка значною мірою поляризована під впливом кінцевого атома кисню. Через це подвійні зв'язки метилакрилату й метилметакрилату активніші в реакціях приєднання порівняно з подвійними зв'язками етиленових вуглеводнів, а приєднання до цих зв'язків несиметричних реагентів проходить проти правила Морковникова, тобто електрофільна частина реагенту приєднується до менш гідрогенізованого атома вуглецю:



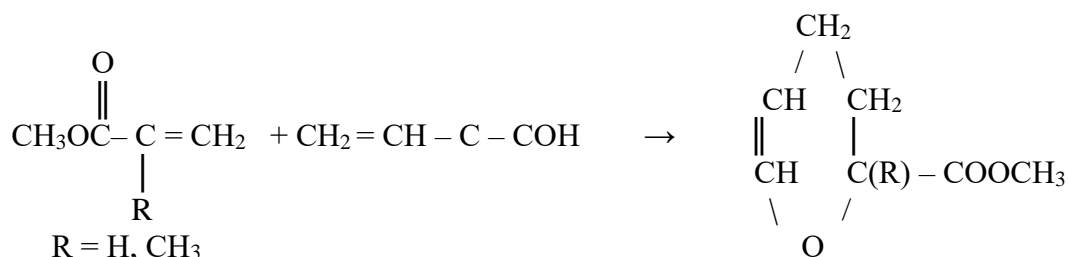
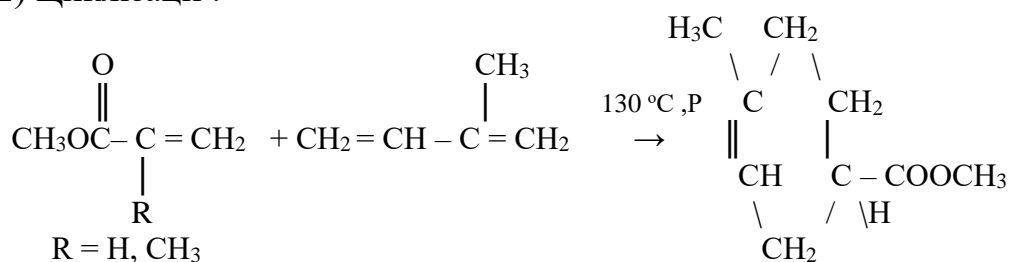
#### Реакції за участю подвійного зв'язку:

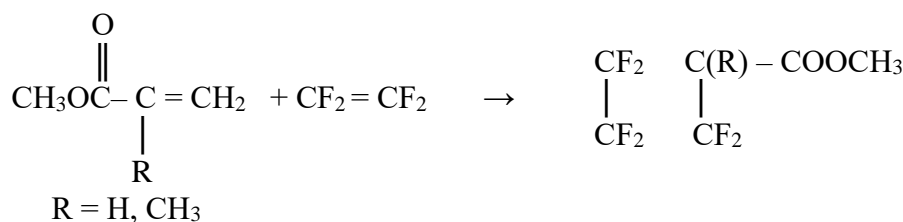
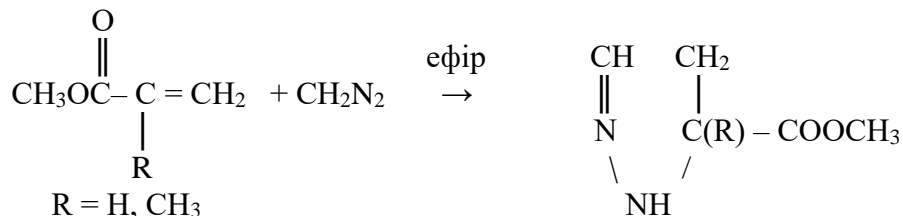
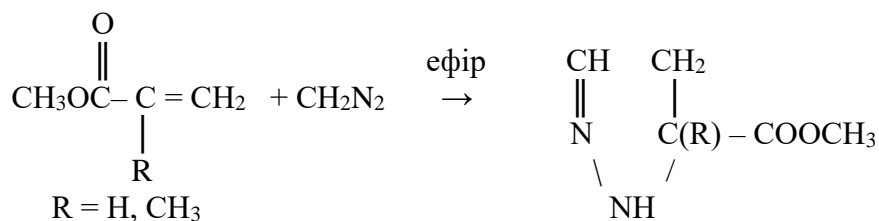
1) приєднання:



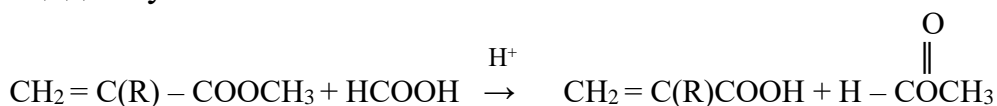
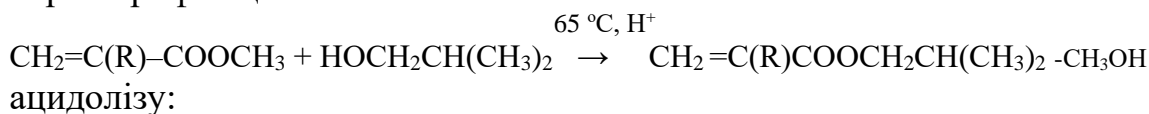
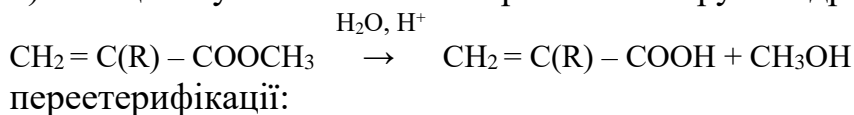


2) Циклізації :

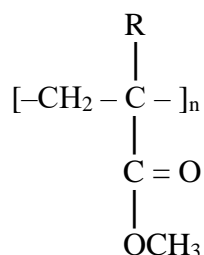




3) Реакції за участю метоксикарбонільної групи гідролізу:



4) Полімеризація метилакрилату й метилметакрилату з утворенням полімерів типу:



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

### Аналіз метилакрилату й метилметакрилату

Ідентифікацію метилових ефірів акрилової та метакрилової кислот проводять визначенням температури кипіння, показника заломлення й густини. Для ідентифікації цих мономерів використовують також інфрачервону спектроскопію. Інфрачервоні спектри метилакрилату й метилметакрилату містять смуги поглинання, що зумовлені валентними й

деформаційними коливаннями груп C=O (1715 – 1730 см<sup>-1</sup>), C–O (1250–1300, 1180–1200 см<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>=CH (980 – 1000 см<sup>-1</sup>) та ін.

Аналіз метилових ефірів акрилової та метакрилової кислот за промислових умов полягає у визначенні вмісту мономерів, а також різних домішок (вода, акрилова й метакрилова кислоти) і стабілізаторів. Існує кілька методів визначення вмісту мономерів, які базуються на приєднанні галогенів, а також водню до подвійного зв'язку. Так, бромід- броматний метод включає визначення бромного числа мономеру, за яким судять про процентний вміст мономеру. Другий метод базується на реакції гідрогенізації метилакрилату й метилметакрилату, яку проводять у спеціальній апаратурі.

Кількісний вміст кислотних домішок визначають об'ємним методом, який полягає в титруванні проби 0,1н. розчином гідроксиду натрію в присутності індикатора – бромтимолового синього. Якщо для стабілізації мономерів використовують гідрохінон, вміст останнього визначають за його реакцією з йодом. Надлишок йоду в даному разі відтитрують гіпосульфідом натрію [ 4,10].

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 6.5.1

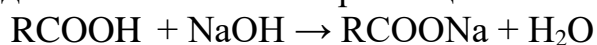
#### **Кількісне визначення вільних акрилової і метакрилової кислот в метилакрилаті і метилметакрилаті**

*Реактиви:* метиловий ефір акрилової кислоти, метиловий ефір метакрилової кислоти; NaOH 0,1 н. розчин; спирт етиловий-ректифікат; фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 150 мл; колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 500 мл; піпетки градуювані ємністю 5 мл; мірні циліндри ємністю 25 мл.

#### **Методика роботи**

Метод заснований на нейтралізації кислоти лугом:



20-25 мл попередньо нейтралізованого етилового спирту наливають у колбу, вводять 3-4 г аналізованого ефіру, зваженого з точністю 0,001 г, і титрують вільну кислоту розчином їдкого натру в присутності фенолфталеїну до першої появи рожевого фарбування.

Аналізують дві проби. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст акрилової  $X_1$  і метакрилової  $X_2$  кислоти (у %) розраховують за формулами:

$$X_1 = (V \cdot F \cdot 0,0072 \cdot 100) / g,$$

$$X_2 = (V \cdot F \cdot 0,00861 \cdot 100) / g,$$

де  $V$  – обсяг 0,1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину NaOH;

0,0072 – кількість акрилової кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину NaOH, г;

0,00861 – кількість метакрилової кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину NaOH, г;

g – наважка мономеру, г.

*Кислотне число* аналізованого ефіру КЧ (у мг КОН/г) розраховують за формулою:

$$\text{КЧ} = (V \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 1000) / g,$$

де 0,00561 – титр 0,1 н. розчину КОН, г/мл.

Вміст кислоти  $X$  (у %) можна розрахувати за формулою:

$$X = (\text{КЧ}_{\text{знайд}} / \text{КЧ}_{\text{теор}}) \cdot 100$$

Для акрилової кислоти  $\text{КЧ}_{\text{теор}} = 778,7$ ;

для метакрилової кислоти  $\text{КЧ}_{\text{теор}} = 651,8$ .

## Лабораторна робота 6.5.2

### Кількісне визначення ефірів акрилової і метакрилової кислот

*Реактиви:* метиловий ефір акрилової кислоти, метиловий ефір метакрилової кислоти; NaOH 0,5 н. водний розчин; КОН 0,5 н. спиртовий розчин; HCl 0,5 н. розчин; фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 мл; крапельниця для взяття наважки; мірні циліндри ємністю 50 мл.

### Методика роботи

Вміст ефірів можна визначити методами лужного омилення та бромовання.

*Метод лужного омилення.* Залежно від природи аналізованого ефіру для омилення застосовують водний чи спиртовий розчин лугу. Спиртовим розчином КОН омиляються всі акрилові та метакрилові ефіри. Водним розчином омиляються метил-, етил- та бутилакрилати, а також метилметакрилат. Для омилення застосовують надлишок лугу, який потім відтитровують кислотою.

*Омилення водним лугом.*

У колбу наливають 30-35 мл розчину NaOH і поміщають приблизно 1 г аналізованого ефіру, зваженого з точністю до 0,0002 г. Вміст колби ретельно перемішують і витримують 30-40 хв, періодично перемішуючи. Надлишок лугу потім відтитровують кислотою в присутності фенолфталеїну.

Аналізують дві проби. Паралельно за тих же умов проводять контрольний дослід. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Число омилення ефіру ЧО (у мг КОН/г) розраховують за формулою:

$$\text{ЧО} = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,028 \cdot 1000] / g = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 28] / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,5 н. розчину HCl, витраченого на титрування контрольної проби, мл;  $V_2$  – об'єм 0,5 н. розчину HCl, витраченого на титрування робочої проби, мл;  $F$  – поправочний коефіцієнт 0,5 н. розчину HCl; 0,028 – титр 0,5 н. розчину КОН, г/мл; g – наважка ефіру, г.

Знаючи теоретичне ефірне число аналізованого ефіру та визначивши число омилення та кислотне число, вміст ефіру  $X$  (у %) розраховують за формулою:

$$X = (\text{ЧО}_{\text{знайд}} - \text{КЧ}_{\text{знайд}}) / \text{ЕЧ}_{\text{теор}}$$

*Омилення спиртовим лугом.*

У колбу наливають 30-35 мл розчину КОН і поміщають приблизно 1 г аналізованого ефіру, зваженого з точністю до 0,0002 г. Вміст колби ретельно перемішують, колбу закривають холодильником, до верхнього кінця якого приєднують трубку з натронним вапном (щоб запобігти поглинанню лугом двоокису вуглецю з повітря), і нагрівають колбу на киплячій водяній бані протягом 1,5-2 год. Після охолодження через верх холодильника доливають 50 мл дистильованої води і надлишок лугу титрують розчином НСІ у присутності фенофталеїну.

Аналізують дві проби. Паралельно за тих же умов проводять контрольний дослід. З отриманих результатів набувають середнього значення. Розрахунок проводять за формулами, наведеними в попередньої методики.

Вміст акрилових і метакрилових ефірів можна визначити бромід-броматним методом (див. кількісне визначення стиролу).

### Лабораторна робота 6.5.3

#### **Кількісне визначення стабілізатора (гідрохінона) в ефірах акрилової і метакрилової кислот**

*Реактиви:* метиловий ефір акрилової кислоти, метиловий ефір метакрилової кислоти; 0,5 н. розчин йоду; 0,1 н. розчин гіпосульфїту натрію; 5 % розчин крохмалю.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 мл;; крапельниця для взяття наважки; мірні циліндри ємністю 10, 100 мл, титрувальна бюретка.

#### **Методика роботи**

Метод заснований на взаємодії гідрохінону з йодом, взятим у надлишку, і на подальшому визначенні кількості йоду, що не вступив в реакцію, титруванням гіпосульфїтом натрію.

При аналізі ефіру акрилової або метакрилової кислоти, що містить не більше 0,005% гідрохінону, у конічну колбу з притертою пробкою відважують 100 г випробуваної речовини, додають 100 мл дистильованої води, точно 5 мл 0,5 н. розчину йоду та близько 5 мл 5%-ного розчину крохмалю. Колбу енергійно струшують протягом 1 хв та вміст її титрують н.розчином гіпосульфїту натрію.

Паралельно ставлять контрольний досвід із зразком ефіру метилметакрилату, що не містить гідрокінон.

Зміст гідрокінону  $X$  (%) розраховують за формулою

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0055 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  - обсяг 0,1 н. гіпосульфїту натрію, витрачений на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  - обсяг 0,1 н. гіпосульфїту натрію, витрачений на титрування проби з наважкою, мл;

$F$  - коефіцієнт нормальності 0,1 н. гіпосульфїту натрію;

$g$  - наважка зразка метилметакрилату, г;

0,0055 - кількість гідрокінону, що відповідає 1 мл 0,1 н. гіпосульфїту натрію, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт найбільш шкідливими речовинами є 0,5 н. водний розчин NaOH, 0,5 н. спиртовий розчин KOH, 0,5 н. розчин HCl, ефіри акрилової і метакрилової кислот. Ефіри легко займаються, мають загальну токсичну дію, їх пари діють на слизові оболонки очей та носа. Концентровані кислоти спричиняють опіки тіла.

При роботі з названими речовинами необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. Роботу треба виконувати під витяжною шафою. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

### Контрольні запитання

1. Які мономері відносяться до вінільних сполук?
2. Яким чином одержують у промисловості ефіри акрилової і метакрилової кислот?
3. Назвіть основні реакції за участю ефірів акрилової і метакрилової кислот.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз ефірів акрилової і метакрилової кислот?
5. На чому заснований бромід-броматний метод кількісного визначення вінільних мономерів?
6. На чому заснований метод лужного омилення?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

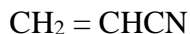
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення ефірів акрилової і метакрилової кислот, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.



## 6.6 Акрилонітрил

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Акрилонітрил (нітрил акрилової кислоти, НАК)



- безбарвна рідина з неприємним запахом, розчинна в багатьох органічних розчинниках, мало розчиняється у воді.



Молекулярна маса 53,06

Густина,  $\rho_4^{20}$ , кг/м<sup>3</sup> 806

Температура плавлення, °С -83,0

Температура кипіння, °С 78,5

Показник заломлення  $n_D^{20}$  1,3911

З повітрям створює вибухонебезпечні суміші складу 3-17 об'ємн. %.

Пари акрилонітрилу утворюють з повітрям у широкому інтервалі концентрацій вибухову суміш.

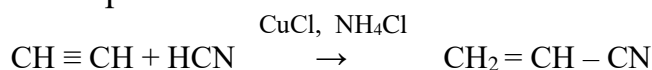
Сильнодіюча отрута: має загальний токсичний ефект, дратує слизову оболонку очей та верхніх дихальних шляхів, може спричинити ураження шкіри. Якщо акрилонітрил потрапляє на шкіру, його слід змити водою з милом.

Акрилонітрил діє на організм аналогічно ціаністому водню, але він у 10 разів менш токсичний за нього.

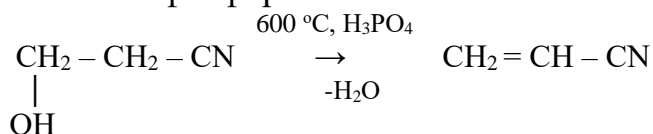
Як домішки акрилонітрил може містити альдегіди, перекисні сполуки, воду та інгібітор (гідрохінон, пірогалол, органічні основи, нітросполуки). Для очищення від домішок висушений цеолітом марки NaA мономер переганяють двічі з колби з дефлегматором довжиною 50-60 см або на ректифікаційної колонці, додавши в перегінну колбу 0,01-0,1 % гідрохінону. Перегнаний мономер за кімнатної температури не слід зберігати без інгібітору більше двох-трьох днів.

### Способи добування акрилонітрилу

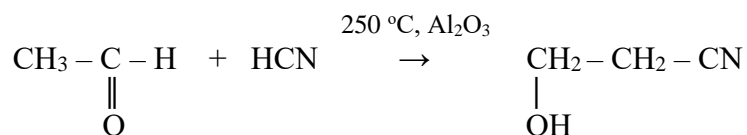
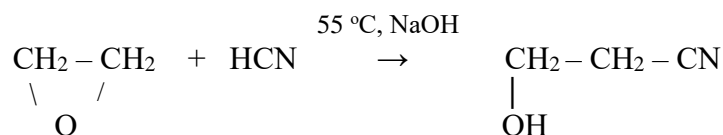
У одному з промислових способів як вихідні речовини використовують ацетилен і синильну кислоту. Синильна кислота до ацетилену приєднується у присутності каталізатора, в ролі якого використовують водні розчини хлориду міді й хлористого амонію:



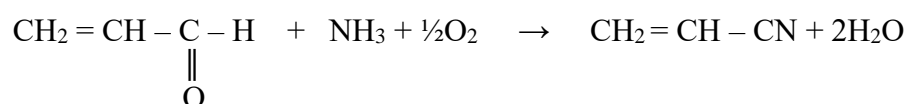
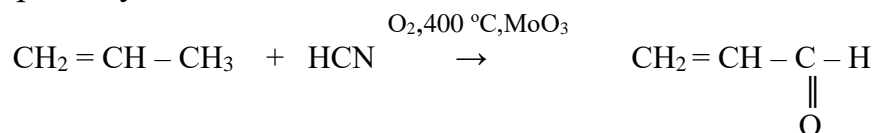
Другий промисловий метод синтезу базується на реакції дегідратації  $\beta$ -оксипропіонітрилу (етиленціангідрину), що протікає при температурі 600 °С у присутності 80 %-й фосфорної кислоти:



Етиленціангідрин, в свою чергу, добувають приєднанням синильної кислоти до оксиду етилену і до оцтового альдегіду:



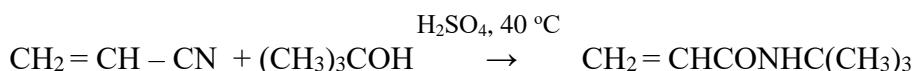
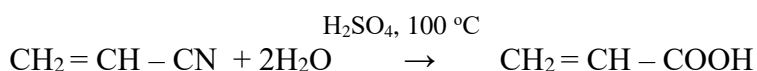
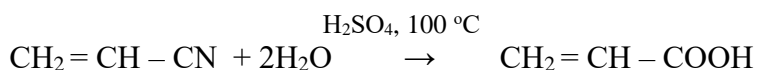
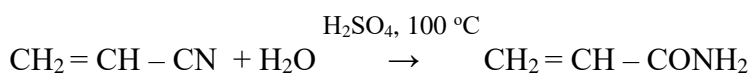
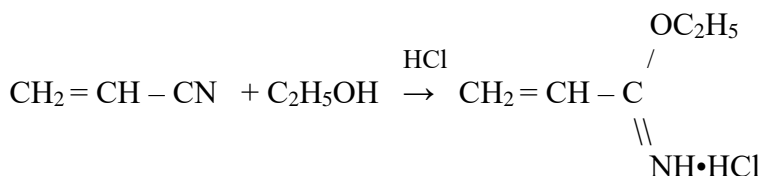
Перспективнішим є метод синтезу акрилонітрилу з пропілену й аміаку, який включає дві стадії: окислення пропілену киснем до акролеїну і взаємодію акролеїну з аміаком:



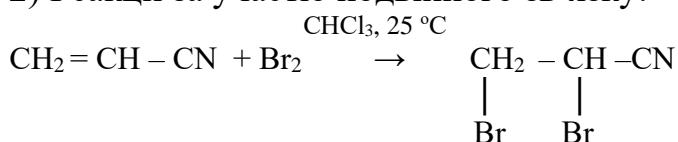
Акрилонітрил очищають перегонкою на колоні з дефлегматором, який заповнений кільцями Рашіга. Перед перегонкою мономер стабілізують стабілізаторами. Як стабілізатори використовують суміш *n*-фенілендіаміну й метиленового синього. Чистий мономер зберігають в присутності інгібіторів процесу полімеризації (піридин, метиланілін, гідрохінон, бензохінон та ін..) у сталевих цистернах, які максимально заповнюють мономером.

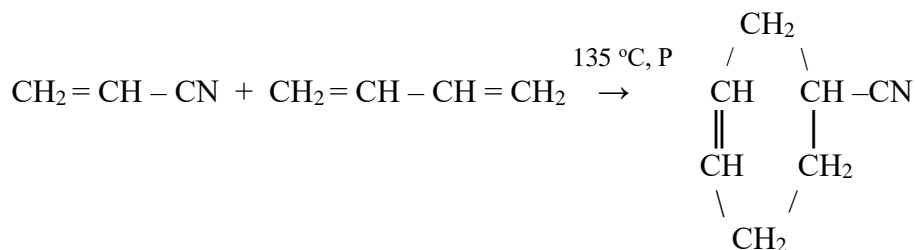
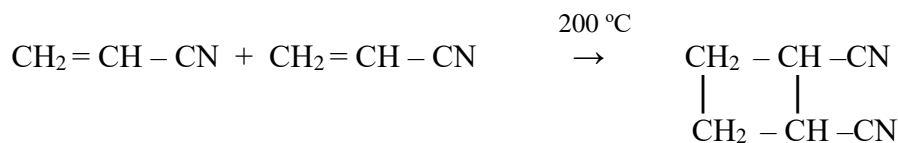
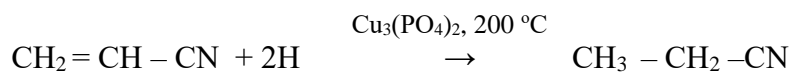
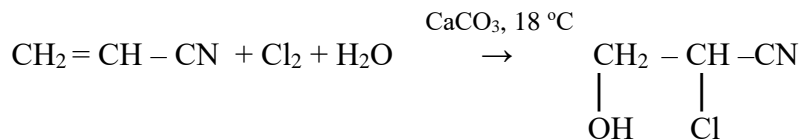
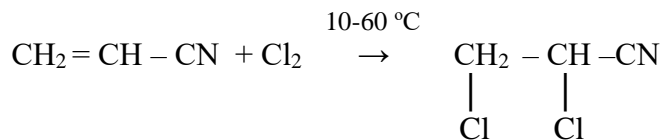
### Реакції акрилонітрилу

1) Реакції за участю нітрильної групи:

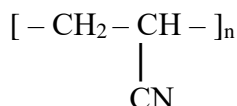


2) Реакції за участю подвійного зв'язку:





Полімеризація акрилонітрилу з утворенням полімеру поліакрилонітрилу

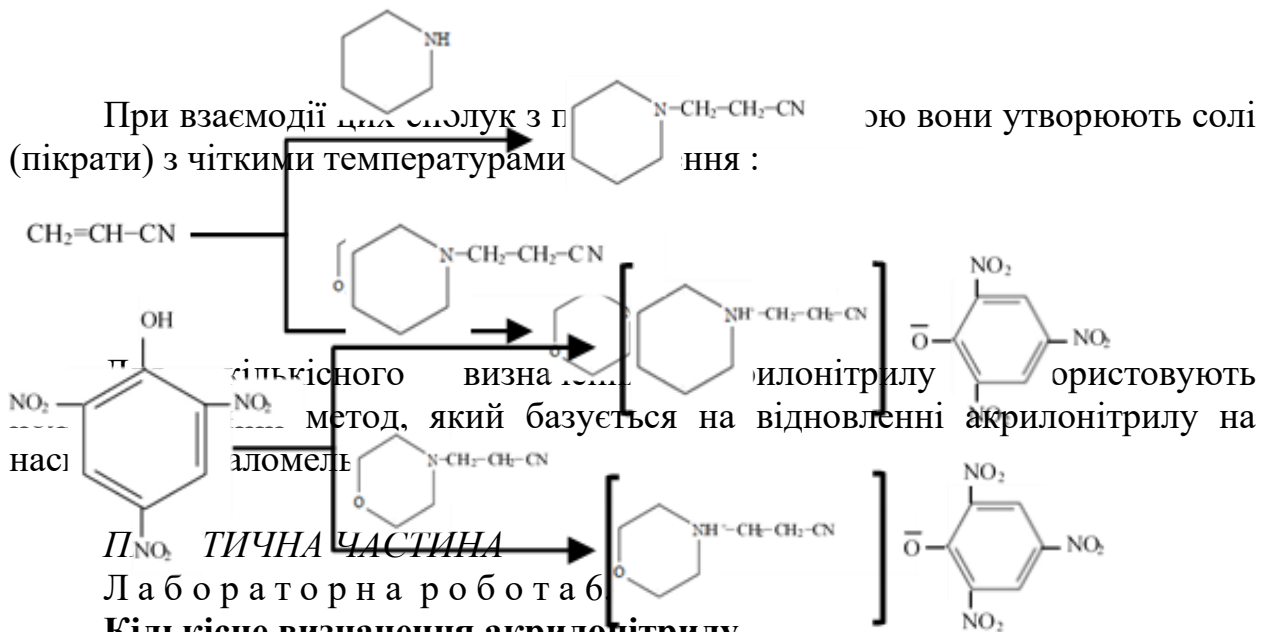


буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

### Аналіз акрилонітрилу

Для ідентифікації акрилонітрилу використовують інфрачервону спектроскопію та ряд хімічних реакцій. У інфрачервоних спектрах акрилонітрилу знаходяться смуги поглинання, які зумовлені валентними коливаннями груп:  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2220-2225\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2=\text{CH}$  ( $980-1000\text{ cm}^{-1}$ ) та ін..

Із хімічних реакцій для ідентифікації акрилонітрилу використовують його реакцію з піперидином або морфоліном, що призводить до утворення  $\beta$ -піперидинпропіонітрилу та  $\beta$ -морфолінпропіонітрилу :

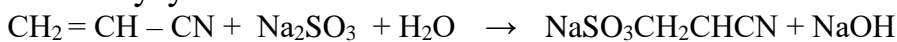


**Реактиви:** акрилонітрил;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , свіжоперегнаний 0,25 M розчин;  $\text{HCl}$  0,1 н. розчин; тимолфталейн, 0,1 % розчин у 90 %-му спирті.

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 150 мл; пікнометр ємністю 25 мл; крапельниця для взяття наважки; піпетки ємністю 5 і 25 мл.

### Методика роботи

Метод заснований на взаємодії акрилонітрилу з сульфитом натрію з виділенням луку:



Луг, що виділився, відтитрують кислотою в присутності тимолфталейну.

У пікнометр наливають 3-4 мл дистильованої води, додають 0,3-0,35 г акрилонітрила, зваженого з точністю до 0,0002 г, доводять об'єм дистильованою водою до мітки (20 °C) і ретельно перемішують. Піпеткою переносять 5 мл розчину в колбу, що містить 25 мл розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , і витримують 30 хвилин при кімнатній температурі. Луг, що виділився, титрують 0,1 н. розчином  $\text{HCl}$  у присутності 5 крапель тимолфталейну, поки колір не зникне.

Аналізують дві проби. За цих же умов проводять контрольний дослід шляхом введення 5 мл дистильованої води замість акрилонітрилу. З отриманих результатів використовують середнє значення.

Вміст акрилонітрилу  $X$  (у %) обчислюють за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0053 \cdot 25 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{HCl}$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину HCl, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину HCl;

0,0053 – кількість акрилонітрилу, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчина HCl, г;

$g$  – наважка акрилонітрилу, г.

#### Метод гідролізу

**Реактиви:** акрилонітрил; спирт етиловий-ректифікат; натрій металічний; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 н. розчин; NaOH, 0,5 н. розчин і 10 % розчин; фенолфталеїн, 1 % розчин.

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 мл; прилад для проведення гідролізу (рис. 6.1); циліндри мірні ємністю 50 і 100 мл; піпетка Лунге–Рея або крапельниця для взяття проби.

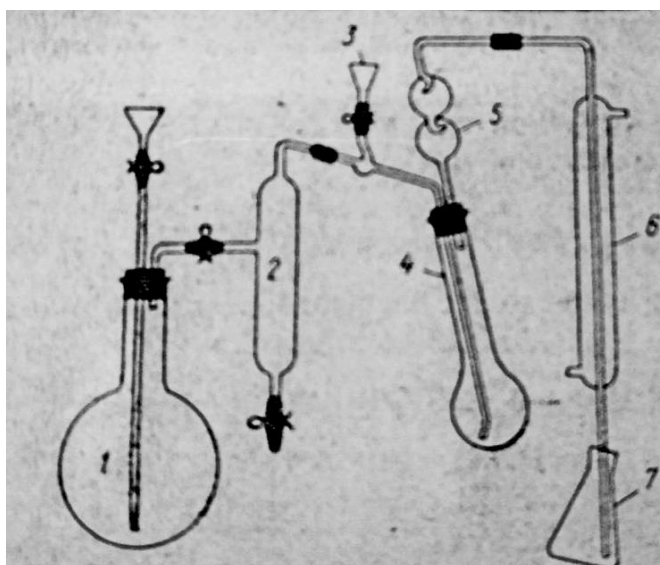
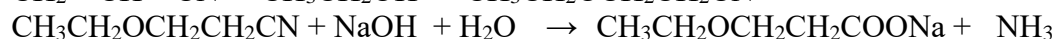


Рисунок 6.1 – Прилад для проведення гідролізу:

1–пароутворювач, 2–збірник конденсату, 3–лійка, 4–колба К'ельдаля, 5–краплевідбійник, 6– холодильник, 7–приймач

#### Методика роботи

Метод заснований на здатності акрилонітрилу приєднувати по подвійному зв'язку етиловий спирт з утворенням висококиплячого β-етоксипропіонітрилу та гідролізу останнього з виділенням аміаку:



Аміак, що виділився, поглинається сірчаною кислотою, надлишок якої відтитрують лугом.

У конічну колбу наливають 100 мл етилового спирту та розчиняють у ньому невеликий шматочок металічного натрію. Потім вносять 0,15-0,20 г акрилонітрилу, зваженого з точністю до 0,0002 г, і витримують колбу 1 ч.

Гідроліз β-етоксипропіонітрилу та поглинання аміаку проводять у приладі, зображеному на рис. 6.1. Реакційну суміш і спирт після

ополіскування колби переносять у колбу для гідролізу 4, закривають її і через лійку 3 додають 100 мл 10%-ного розчину NaOH. У конічний колбоприймач 7 наливають 50 мл 0,5 н. розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, та нижній кінець холодильника опускають у кислоту. Аміак, що виділився, відганяють з реакційної суміші протягом 2 год з водяною парою, після чого надлишок H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> відтитрують 0,5 н. розчином NaOH.

Аналізують дві проби; одночасно в тих же умовах проводять контрольний досвід без наважки акрилонітрилу. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст акрилонітрилу  $X$  (у %) обчислюють за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0265 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – обсяг 0,5 н. розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,5 н. розчину NaOH, витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,5 н. розчину NaOH;

0,0265 – кількість акрилонітрилу, що відповідає 1 мл точно 0,5 н. розчина NaOH, г;

$g$  – наважка акрилонітрилу, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є акрилонітрил, 0,5 н. водний розчин NaOH, 0,5 н. розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Акрилонітрил – сильнотоксична отрута: має загальний токсичний ефект, дратує слизову оболонку очей та верхніх дихальних шляхів, може спричинити ураження шкіри. Якщо акрилонітрил потрапляє на шкіру, його слід змити водою з милом.

Концентровані кислоти та луги спричиняють опіки тіла. При роботі з названими речовинами необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. Роботу треба виконувати під витяжною шафою. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

### Контрольні запитання

1. Які мономерні відносяться до вінільних сполук?
2. Яким чином одержують у промисловості акрилонітрил ?
3. Назвіть основні реакції за участю акрилонітрилу.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз акрилонітрилу ?
5. На чому заснований сульфатний метод кількісного визначення акрилонітрилу?
6. На чому заснований метод гідролізу при кількісному визначенні акрилонітрилу?

## ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

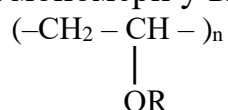
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення акрилонітрилу, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

### 7. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІВІНІЛОВИХ ЕФІРІВ

#### 7.1. Прості вінілові ефіри

##### **ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА**

Прості вінілові ефіри загальної формули  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  ( $\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}$ ) використовуються як мономер у виробництві полівінілових ефірів:



Найпоширенішого використання у виробництві цього класу полімерів набули метилвініловий ефір, етилвініловий ефір, бутилвініловий ефір і фенілвініловий ефір.

$\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$  - вінілметиловий ефір

$\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_2\text{CH}_3$  - вінілетиловий ефір

$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$  - вінілбутиловий ефір

$\text{CH}_2=\text{CHOC}_6\text{H}_5$  - вінілфеніловий ефір

За нормальних умов метилвініловий ефір – безбарвний газ з характерним ефірним запахом. Інші вінілові ефіри – безбарвні рідини, розчинні в багатьох органічних розчинниках і нерозчинні у воді.

*Вінілметиловий ефір*  $\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Молекулярна маса	58,08
Густина, $\rho_4^{20}$ , $\text{кг/м}^3$	751,1
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-122
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	5,5
Показник заломлення $n_D^{-25}$	1,39471

*Вінілетиловий ефір*  $\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Молекулярна маса	72,10
Густина, $\rho_4^{20}$ , $\text{кг/м}^3$	753,3
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-115
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	35,72
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,3768

*Вінілбутиловий ефір*  $\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$

Молекулярна маса	100,16
Густина, $\rho_4^{20}$ , $\text{кг/м}^3$	779,5
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-92
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	93,7- 93,8
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4022

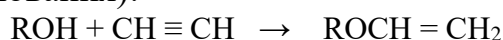
Безбарвна летюча рідина з різким ефірним запахом. У воді практично не розчинний. Добре розчиняється в органічних розчинниках, крім етилового спирту. Вінілбутиловий ефір вибухонебезпечний.

*Вінілфеніловий ефір*  $\text{CH}_2 = \text{CHOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$

Молекулярна маса	120,14
Густина, $\rho_4^{20}$ , $\text{кг/м}^3$	—
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	—
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	156
Показник заломлення $n_D^{20}$	—

### Методи добування простих вінілових ефірів

Поширенішою реакцією, яка лежить в основі промислового добування простих вінілових ефірів, є взаємодія одноатомних спиртів і фенолів з ацетиленом (реакція вінілювання):

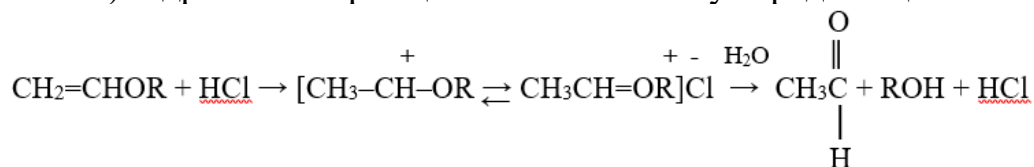


Спирти приєднують до ацетилену у рідинній фазі при температурі 120-180  $^\circ\text{C}$  і підвищеному тиску в присутності гідроксиду калію. Вінілювання фенолу відбувається значно важче при температурі 200  $^\circ\text{C}$ .

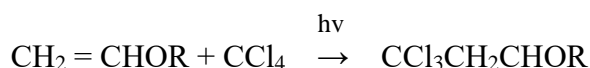
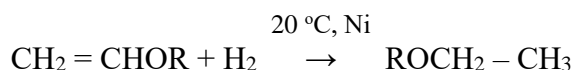
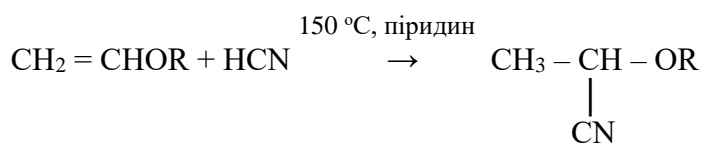
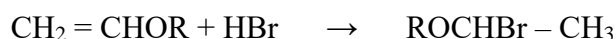
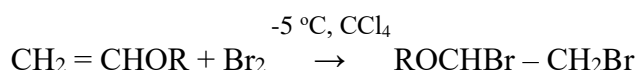
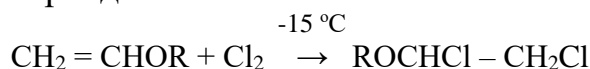
Щоб очистити вінілові ефіри від низькомолекулярних спиртів, їх багаторазово промивають холодною водою, висушують за допомогою твердого гідроксиду калію й переганяють. Перегнаний вініловий ефір зберігають у присутності стабілізаторів (KOH, триетиламін тощо). Перед полімеризацією стабілізатори вилучають промиванням водою і подальшою перегонкою вінілового ефіру.

### Реакції за участю простих вінілових ефірів

1) Гідролітичне розщеплення в кислому середовищі:



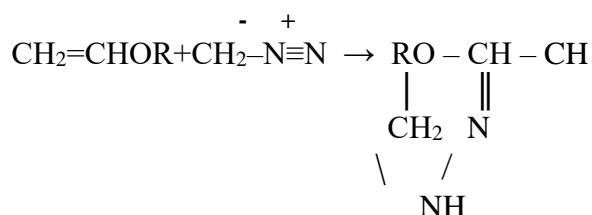
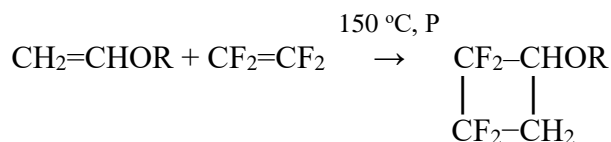
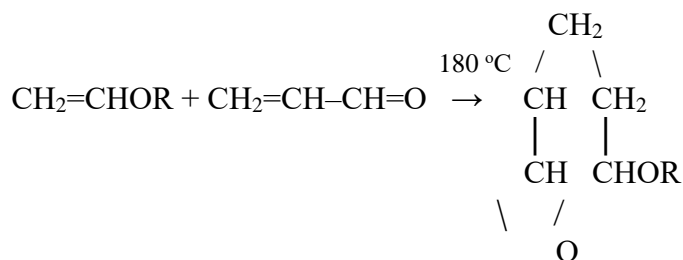
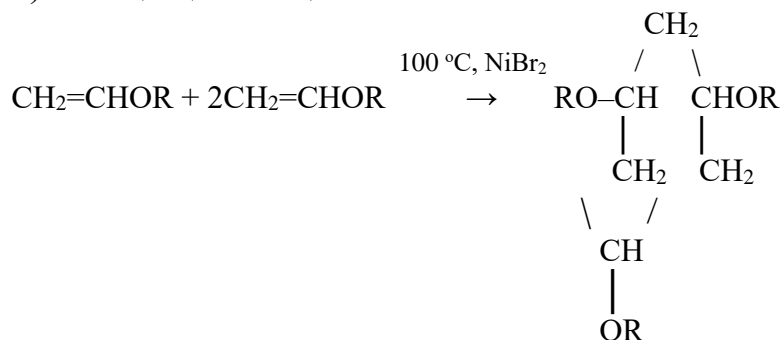
2) Реакції приєднання



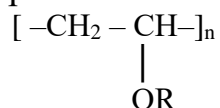




### 3) Реакції циклізації:



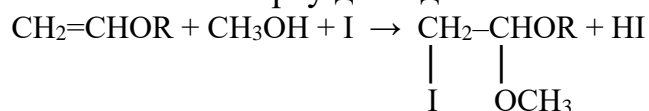
Полімеризація простих вінілових ефірів з утворенням полімерів типу



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

#### Аналіз простих вінілових ефірів

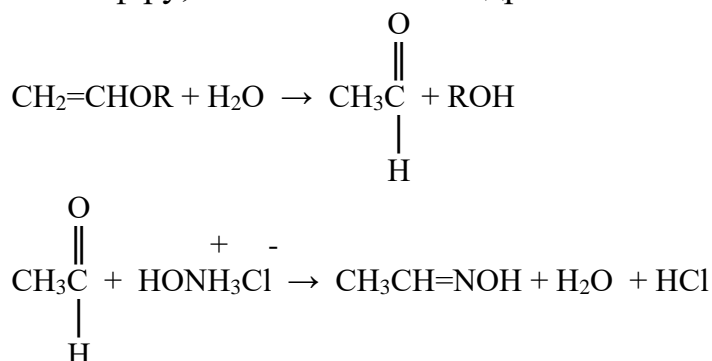
Методи, які використовуються для кількісного визначення вінілових ефірів, базуються на реакційній здатності подвійного зв'язку, а також на здатності ефірної групи до гідролітичного розкладу з утворенням альдегіду. У першому випадку використовують йодометрію, що полягає у приєднанні йоду і метилового спирту до подвійного зв'язку вінілового ефіру:



Зразок, що аналізується, зважують у запаяній тонкостінній ампулі, яку вносять у колбу з пришліфованим корком, де вміщені метанол і точно

виміряна кількість розчину йоду. Ампулу розбивають, колбу струшують 10 хв, після чого непрореагований йод відтитрують гіпосульфідом натрію.

Метод аналізу, який базується на гідролітичному розкладі вінілового ефіру, включає реакцію ацетальдегіду, що утворюється в результаті розкладу вінілового ефіру, з солянокислим гідроксиламіном:



Хлористий водень, який виділяється в результаті цієї реакції, відтитрують 0,5 N розчином гідроксиду натрію в присутності індикатора бромфенолового синього.

Інший метод, який базується на гідролітичному розкладі вінілового ефіру, включає в себе реакцію ацетальдегіду з бісульфітом натрію, надлишок якого визначають потенціометричним титруванням 0,1 N розчином гідроксиду натрію.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 7.1

#### Кількісне визначення вінілбутилового ефіру

*Реактиви:* вінілбутиловий ефір, солянокислий гідроксиламін, 1 н. водний розчин; 0,1 н. розчин NaOH; бромфеноловий синій, 0,1% розчин.

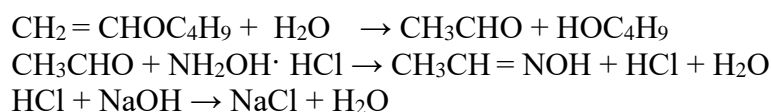
1 н. розчин солянокислого гідроксиламіну готують розчиненням 70 г реактиву в 1 л води. 0,1% розчин бромфенолового синього готують розчиненням 0,1 г індикатора в 100 мл 30 % -го спирту.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю

250 мл; піпетка ємністю 20 мл; крапельниця або піпетка Лунге–Рей; циліндр мірний ємністю 100 мл.

#### Методика роботи

Метод заснований на взаємодії ацетальдегіду, що виділився при гідролізі вінілового ефіру, з солянокислим гідроксиламіном і визначенні кількості соляної кислоти, що утворюється:



У конічну колбу вносять піпеткою 20 мл розчину солянокислого гідроксиламіну і зважену з точністю до 0,0002 г наважку (0,3-0,5 г) вінілбутилового ефіру, що аналізується. Колбу закривають пробкою, вміст

колби перемішують і витримують 30-60 хв. Потім в колбу приливають 100 мл дистильованої води і кислоти, що виділилася, титрують 0,1 н. розчином їдкою натру.

Аналізують дві проби. Паралельно проводять контрольний дослід без наважки ефіру. При титруванні фарбування аналізованих проб доводять до фарбування контрольної проби. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст вінілбутилового ефіру  $X$  (у %) обчислюють за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування робочої проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину NaOH;

0,01 – кількість вінілбутилового ефіру, що відповідає 1 мл точно 0,1н. розчину NaOH, г;

$g$  – наважка вінілбутилового ефіру, г.

#### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливою речовиною є вінілбутиловий ефір. Це безбарвна летюча рідина з різким ефірним запахом. Вінілбутиловий ефір вибухонебезпечний.

При роботі з ним необхідно бути обережними. Роботу треба виконувати під витяжною шафою.

#### Контрольні запитання

1. Які мономері відносяться до простих вінілових ефірів ?
2. Яким чином одержують у промисловості прості вінілові ефіри ?
3. Назвіть основні реакції за участю простих вінілових ефірів.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз простих вінілових ефірів?

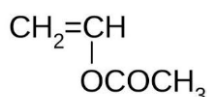
#### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення простих вінілових ефірів, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

### 7.2 Вінілацетат

#### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Із складних вінілових ефірів у виробництві полімерів найбільшого використання набув оцтововініловий ефір (вінілацетат):



Вінілацетат – безбарвна рідина з характерним ефірним запахом, добре розчинна в багатьох органічних розчинниках і погано розчинна у воді.



Молекулярна маса	86,05
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	932
Температура плавлення, °С	-100,2
Температура кипіння, °С	73,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,3953

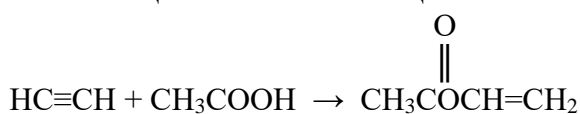
Безбарвна летюча рідина з характерним запахом. У воді практично не розчинний. Добре розчиняється в органічних розчинниках. Легко гідролізується. При зберіганні без інгібітору полімеризується.

З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші складу 2,6-13,4 об'єм. %. Температура спалаху від -5 до -8 °С. Має загальнотоксичну дію, дратує очі та верхні дихальні шляхи.

Як домішки у вінілацетаті можуть бути оцтова кислота, оцтовий і кротоновий альдегіди, ацетон, етілідендіацетат, дивінілацетилен, вода та інгібітор (гідрохінон, резинат міді). Особливо шкідливими домішками, що уповільнюють полімеризацію, є альдегіди та дивінілацетилен. Висушений цеолітом, марки NaA вінілацетат очищають від домішок дворазовою перегонкою при атмосферному тиску на ректифікаційної колонці заввишки 100 см, заповненої скляними спіралями, додавши в перегінну колбу 0,01-0,1 % гідрохінону або резинату. Перегнаний мономер не слід зберігати за кімнатної температури без інгібітору більше двох-трьох днів.

### Методи синтезу вінілацетату

Промисловий метод добування вінілацетату базується на реакції вінілювання оцтової кислоти ацетиленом:



При цьому процес вінілювання йде як у рідинній, так і в газовій фазах. У першому випадку чистий і сухий ацетилен вводять у безводну оцтову кислоту, що містить каталізатор (ацетати ртуті цинку, кадмію та ін.). Процес протікає при температурі, що не перевищує 100 °С.

У другому випадку суміш ацетилену з парами оцтової кислоти пропускають через контактну масу, на яку нанесено каталізатор (сульфати ртуті, цинку, кадмію). Залежно від активності каталізатора процес проводять при температурі 135-220 °С. Газоподібну суміш після виходу з реактора пропускають через фільтр і потім ступінчасто охолоджують до 40,10 і 0 °С.

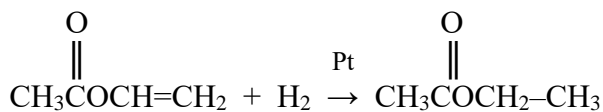
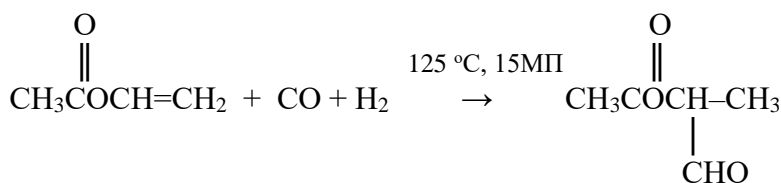
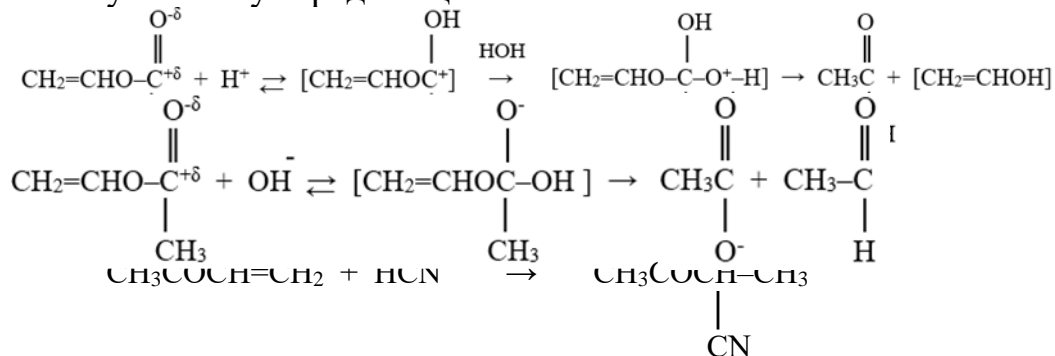
Несконденсовану газову частину направляють знову в цикл, а рідинну частину після її стабілізації гідрохіноном піддають фракційній перегонці.

У результаті перегонки виділяють фракцію чистого вінілацетату, який зберігають у присутності стабілізаторів (дифеніламін, гідрохінон, амонійові солі монокарбонових кислот).

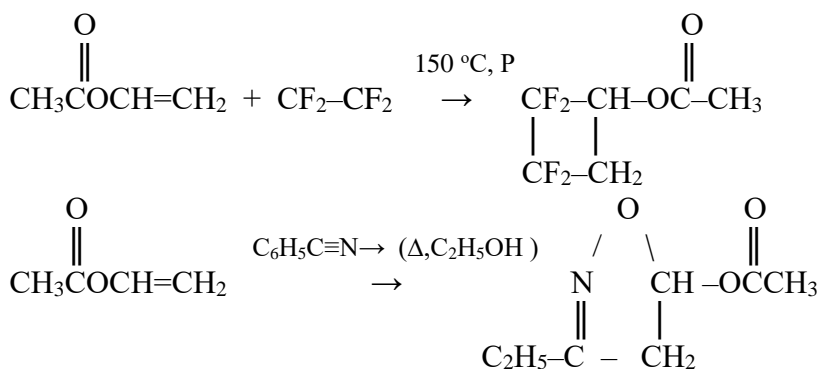
### Реакції за участю вінілацетату

#### 1) Гідроліз:

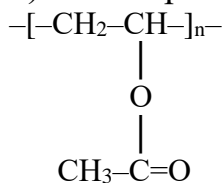
у кислому середовищі



#### 3) Реакції циклізації:



#### 4) Полімеризація вінілацетату з утворенням полімеру полівінілацетату



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС».

#### Аналіз вінілацетату

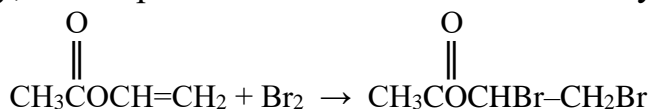
В інфрачервоному спектрі вінілацетату знаходяться смуги поглинання, які зумовлені валентними коливаннями груп C=O (1760 см<sup>-1</sup>), C=C (1645 см<sup>-1</sup>) і деформаційними коливаннями груп CH<sub>3</sub> (1370, 1430 см<sup>-1</sup>) і CH (870, 950, 980 см<sup>-1</sup>). В ультрафіолетовому спектрі вінілацетату в межах 220 нм знаходиться інтенсивна смуга поглинання (lgε = 3,5), яка зумовлена наявністю групи CH<sub>3</sub>-CO-



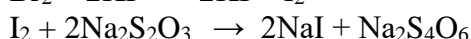
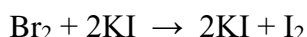
Для ідентифікації вінілацетату використовують також і хімічні реакції. Однією з таких реакцій є гідролітичне розщеплення вінілацетату з утворенням оцтового альдегіду і оцтової кислоти. Часто використовують також якісну реакцію вінілацетату з резорцином у присутності концентрованої сірчаної кислоти при температурі 130 °С з наступним підлужуванням реакційної суміші. При наявності у реакційній суміші вінілацетату вона (після підлужування) забарвлюється у фіолетовий колір.

Для кількісного визначення вінілацетату використовують кілька методів. Один з них базується на омиленні проби надлишком 0,01 н. розчину гідроксиду натрію в етиловому спирті при температурі 40-50 °С. Частину гідроксиду натрію, яка залишається після реакції з оцтовою кислотою, відтитрують 0,01н. розчином соляної кислоти.

У сильно розбавлених розчинах вміст вінілацетату визначають титруванням 0,1 н. розчином бромю або методом колориметрії у присутності фуксинсульфітного реагенту. У зразках з великим вмістом вінілацетату його визначення проводять йодометричним методом, тобто визначають кількість бромю, який приєднався до подвійного зв'язку вінілацетату:



Надлишок бромю реагує с йодистим калієм з утворенням йоду, який відтитрують гіпосульфитом натрію:



Вміст вінілацетату, в %, розраховують:

$$X = ((aK_1 - vK_2) \cdot 0,0043 \cdot 100 \cdot 10) / (g \cdot 10),$$

де *a* – об'єм 0,1н. розчину бромю, визначений на титрування проби, мл;  
*v* - об'єм 0,1н. розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, визначений на титрування надлишку бромю, мл;

K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> – поправка до титру 0,1н. розчину відповідно бромю і Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

0,0043 – маса вінілацетату, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1н. розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

*g* – маса проби, що аналізується, г.

Для визначення вмісту оцтової кислоти в мономері його пробу титрують 0,1н. розчином гідроксиду натрію. Вміст оцтової кислоти, в %, розраховують :

$$X = (a \cdot K \cdot 0,006 \cdot 100) / g,$$

де  $a$  – об'єм 0,1н. розчину гідроксиду натрію, визначений на титрування проби, мл;

$K$  – поправка до титру 0,1н. розчину гідроксиду натрію;

0,006 – маса оцтової кислоти, яка відповідає 1 мл 0,1н. розчину гідроксиду натрію;

$g$  – маса проби, що аналізується, г.

Якісне визначення оцтового альдегіду, що міститься в мономері, здійснюють з допомогою солянокислого гідроксиламіну й метилового оранжевого. При наявності оцтового альдегіду реакційна суміш внаслідок виділення соляної кислоти забарвлюється у червоний колір.

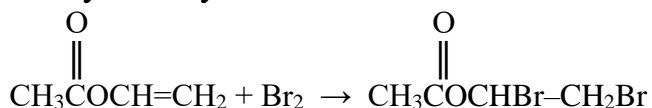
Наявність гідрохінону у вінілацетаті можна встановити з допомогою 0,5н. розчину гідроксиду натрію, під дією якого проба, що аналізується, при наявності навіть незначної кількості гідрохінону забарвлюється в жовтий колір.

### *ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА*

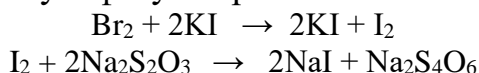
#### *Лабораторна робота 7.2*

#### **Кількісне визначення вінілацетату**

Методи засновані на здатності вінілацетату приєднувати бром по подвійному зв'язку:



Надлишок бром у взаємодії з йодистим калієм виділяє йод, який відтитровують розчином тіосульфату натрію:



Бромід-броматний метод *не застосовується* для аналізу вінілацетату.

#### *Метод Кауфману*

*Реактиви:* вінілацетат; розчин Кауфману; KI, 10 % розчин; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1н. розчин; крохмаль, 1% розчин.

Для приготування розчину Кауфмана в 1 л перегнаного метилового спирту розчиняють 140 г висушеного при 130 °С NaBr (або KBr). Через 2-3 дні розчин фільтрують та додають 5,1-5,2 мл бром у. Розчин перемішують та витримують 12-15 днів для встановлення постійного титру.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; піпетка ємністю 20 мл; крапельниця або піпетка Лунге–Рея; циліндр мірний ємністю 25 мл, бюретка ємністю 50 мл, терези аналітичні.



### Методика роботи

У колбу з бюретки наливають 40 мл розчину Кауфмана та вносять 0,1 - 0,2 г вінілацетату, зваженого з точністю до 0,0002 г. Вміст колби перемішують та витримують 20 хв. Потім додають 10 мл розчину КІ і після перемішування йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , додаючи в кінці титрування крохмаль.

Аналізують дві проби. Паралельно проводять контрольний дослід. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст вінілацетату  $X$  в %, розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100] / g;$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , визначений на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – об'єм 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , визначений на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,0043 – маса вінілацетату, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – маса вінілацетату, що аналізується, г.

#### *Метод титрування розчином бром*

*Реактиви:* вінілацетат; бром, 0,1н. розчин у крижаній оцтовій кислоті; оцтова кислота, 50 % розчин; КІ, 10 % розчин;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,1 н. розчин; крохмаль, 0,5 % розчин.

Для приготування 0,1н. розчину бром у 100 мл крижаній оцтовій кислоті розчиняють 8 г бром.

*Обладнання:* колби мірні з пришліфованими пробками ємністю 100 мл; колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 мл; піпетки градуйовані ємністю 1 і 10 мл; циліндри мірні ємністю 10 і 100 мл, терези аналітичні.

### Методика роботи

У мірну колбу наливають 50 мл оцтової кислоти, закривають пробкою і зважують з точністю до 0,0002 г. Потім вносять піпеткою 0,4 мл вінілацетату і знову зважують, після чого заповнюють колбу до мітки оцтовою кислотою. Вміст колби ретельно перемішують і відбирають 10 мл розчину в конічну колбу, що містить 100 мл охолодженої до 5 °С дистильованої води. Після перемішування в конічну колбу по краплях доливають розчин бром до слабо-жовтого фарбування, а потім ще 0,5-1 мл з таким розрахунком, щоб витрата склала цілу кількість мілілітрів. Потім в колбу додають 10 мл розчину КІ і йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у присутності крохмалю.

Аналізують дві проби. Паралельно в тих же умовах проводять контрольний дослід, додаючи в колбу замість розчину вінілацетату 10 мл оцтової кислоти і дорівнювану до приливої до робочої проби кількість розчину бром.

Вміст вінілацетату  $X$  в %, розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100 \cdot 100] / 10g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , визначений на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – об'єм 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , визначений на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,0043 – маса вінілацетату, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – маса вінілацетату, що аналізується, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливою речовиною є крижана оцтова кислота; 50 % оцтова кислота, розчин бром, вінілацетат. Вінілацетат має загальнотоксичну дію, дратує очі та верхні дихальні шляхи. Концентровані кислоти спричиняють опіки тіла.

При роботі з названими речовинами необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. Роботу треба виконувати під витяжною шафою. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

### Контрольні запитання

1. До яких вінілових ефірів відноситься вінілацетат?
2. Яким чином одержують у промисловості вінілацетат?
3. Назвіть основні реакції за участю вінілацетату.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз вінілацетату?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

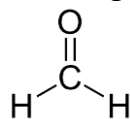
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення вінілацетату, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

## 8. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІАЛКІЛЕНОКСИДІВ

### 8.1 Формальдегід

#### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Формальдегід (метаналь, мурашиний альдегід) використовується як мономер у виробництві поліметиленоксида (поліформальдегіду), а також у виробництві фенолформальдегідних олігомерів:



$\text{CH}_2\text{O}$

Молекулярна маса

30,023

Густина,  $\rho_4^{20}$ ,  $\text{кг/м}^3$

815,30

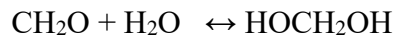
Температура плавлення,  $^{\circ}\text{C}$

-118

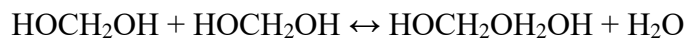
Температура кипіння, °C –19,2

Це безбарвний, з різким запахом газ, добре розчинний у воді і в багатьох органічних розчинниках. Водний розчин, який містить 37-40 % формальдегіду, має назву *формаліну*.

У водних розчинах формальдегід знаходиться майже виключно у гідратованій формі – у вигляді метиленгліколю:



Формальдегід у водних розчинах будь-якої концентрації схильний до ущільнення з утворенням поліоксиметиленгліколей:



Між мономерною та полімерною формами існує рівновага, що залежить від концентрації формальдегіду в розчині та температури.

При тривалому зберіганні, низькій температурі і високій концентрації формальдегіду з формаліну випадає полімер - *параформ*, що є сумішшю поліоксиметиленгліколей з  $n = 8-100$ , який здатний при нагріванні розщеплюватися до метиленгліколю і розчинятися у формаліні.

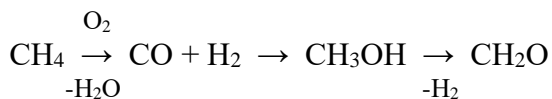
Осадження полімеру уповільнюється при додаванні до розчину метилового спирту, який утворює монометиллові ефіри поліоксиметиленгліколей і перешкоджає подальшому зростанню молекул полімеру.

Формалін завжди містить трохи мурашиної кислоти, кількість якої збільшується з часом внаслідок окислення формальдегіду.

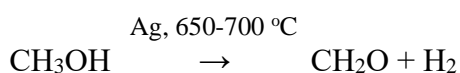
Формальдегід сильно діє на слизові оболонки та дихальні шляхи, викликає подразнення шкіри. Присутність у формаліні метилового спирту може мати шкідливу дію на центральну нервову систему та зір.

### Методи добування формальдегіду

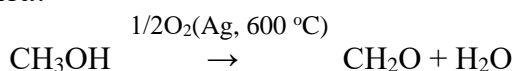
У промисловості формальдегід добувають двома методами. Перший з них полягає у неповному окисненні (конверсії) метану, яке проходить за такою схемою:



Другий метод полягає у термічному дегідуванні або окисненні метанолу. Термічне дегідування метанолу відбувається при температурі 650-700 °C у присутності каталізатора – срібла:



Окислення метанолу проводять киснем повітря у присутності каталізатора – срібла, нанесеного на пемзу, а також суміші оксидів молібдену й заліза:

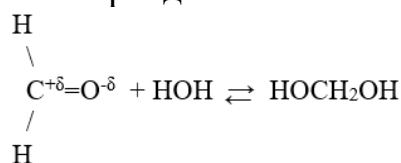


Парогазова суміш, яка утворюється внаслідок цього процесу, містить поглинається водою з утворенням 40 % розчину формальдегіду (формаліну), який також містить 4-12 % метанолу й мурашиної кислоти. Формалін використовують у виробництві поліоксиметилену, де випарюванням і виморожуванням з нього виділяють спочатку чистий формальдегід, який і надходить на полімеризацію.

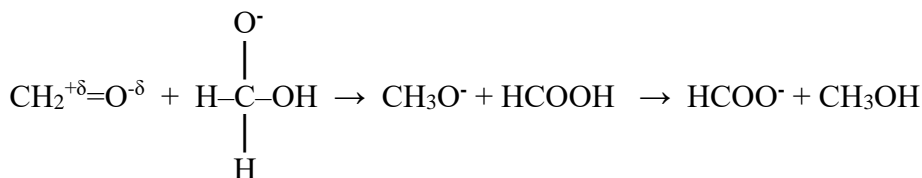
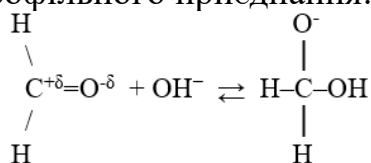
### Хімічні властивості формальдегіду

Хімічні властивості формальдегіду деякою мірою відрізняються від хімічних властивостей інших альдегідів, що зумовлено відсутністю алкільного радикала біля карбонільної групи, яка в результаті цього виявляє більшу активність в реакції приєднання нуклеофільних реагентів.

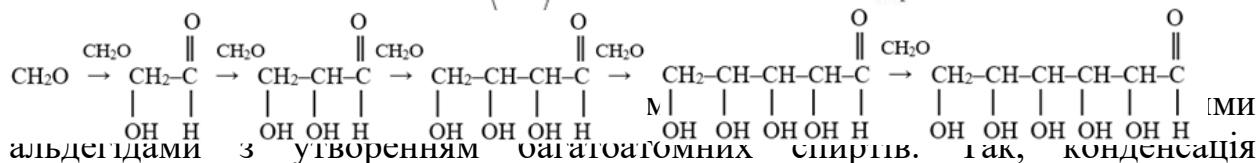
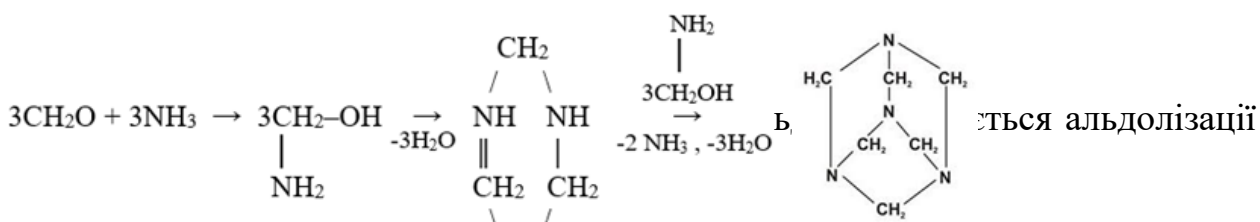
Так, формальдегід у водному середовищі існує у гідратній формі, що зумовлено приєднанням молекули води до карбонільної групи:



У лужному середовищі формальдегід вступає в реакцію окислення-відновлення (реакція Каніццаро), яка також проходить через стадію нуклеофільного приєднання:

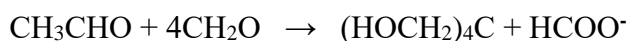


Нуклеофільне приєднання аміаку до карбонільної групи формальдегіду приводить до утворення нестабільного аміном етанолу, який за умов реакції перетворюється в гексагідро-1,3,5-триазин і потім - в гексаметилентетрамін



альдегідами з утворенням оцтовим альдегідом веде до утворення чотириатомного спирту – пентаеритриту, який використовується у виробництві поліефірних смол:

(O-H)



Полімеризація формальдегіду з утворенням поліформальдегіду



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС»).

### Аналіз формальдегіду

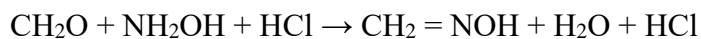
У ідентифікації формальдегіду спектральні методи використовуються меншою мірою порівняно з іншими альдегідами, що пов'язано з газоподібним станом формальдегіду.

У інфрачервоних спектрах формальдегіду й інших альдегідів знаходяться смуги поглинання, які зумовлені валентними коливаннями груп  $\text{C}=\text{O}$  ( $1680\text{-}1740\text{ см}^{-1}$ ) і  $\text{C}-\text{H}$  ( $2665\text{-}2880\text{ см}^{-1}$ ).

Якісною реакцією на формальдегід є реакція з фуксिनосірчистою кислотою, в результаті якої утворюється фіолетовосиній барвник.

Для якісного визначення формальдегіду використовують також його реакцію з солянокислим фенолгідрозіном, в результаті якої реакційна суміш забарвлюється в яскраво-червоний колір.

Кількісне визначення формальдегіду базується на реакціях формальдегіду, внаслідок яких утворюються продукти з кислотним або лужним характером, тобто продукти, які можна відтитрувати розчином луку або кислоти. Однією з таких реакцій є взаємодія формальдегіду з солянокислим гідроксиламіном:



Соляну кислоту, яка виділяється в цій реакції, відтитрують 0,5 н. розчином гідроксиду натрію у присутності індикатора бромфенолу блакитного. Процентний вміст формальдегіду в пробі визначають за формулою:

$$X = ((V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,015 \cdot 100) / g,$$

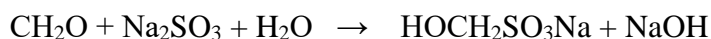
де  $V_1$ ,  $V_2$  – об'єм 0,5 н. розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування відповідно контрольної і проби, що аналізується, мл;

$K$  – поправка до титру 0,5 н. розчину гідроксиду натрію;

$g$  – маса проби, що аналізується, г;

0,015 – маса формальдегіду, яка відповідає 1 мл 0,5 н. розчину гідроксиду натрію.

Іншою реакцією, яку використовують для кількісного визначення формальдегіду, є взаємодія формальдегіду з сульфідом натрію:



Гідроксид натрію, який утворюється в результаті цієї реакції, відтитрують 1н. розчином сірчаної кислоти, на основі результатів титрування визначають кількість формальдегіду, яку вміщує проба.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 8.1

## Кількісне визначення формальдегіду

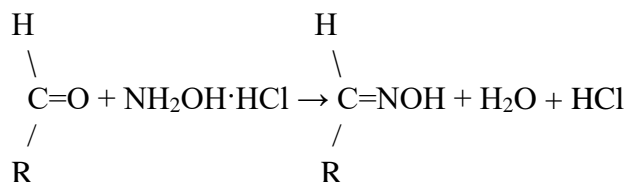
### Метод оксимування

**Реактиви:** формальдегід; солянокислий гідроксиламін, 1н. водний або спиртовий розчин; NaOH, 0,5н. розчин; бромфеноловий синій, 0,1 % розчин, 1н. розчин солянокислого гідроксиламіну готують розчиненням 70 г реактиву в 1 л води або спирту; 0,1 % розчин бромфенолового синього готують розчиненням 0,1 г індикатора в 100 мл 30 % спирту.

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; піпетка ємністю 20 мл; крапельниця або піпетка Лунге–Рея; циліндр мірний ємністю 100 мл, терези аналітичні.

### Методика роботи

Метод заснований на здатності альдегідів реагувати із солянокислим або сірчанокислим гідроксиламіном з утворенням оксимів. При цьому виділяється еквімолекулярна альдегіду кількість кислоти, яку відтитрують лугом:



Аналіз розчинних у воді альдегідів проводять у водних розчинах; аналіз нерозчинних у воді альдегідів – у спиртових чи спирто-водних розчинах. Як індикатор при титруванні кислоти, що виділилася, застосовують бромфеноловий синій. Альдегіди, що повільно реагують, вимагають тривалої витримки до титрування кислоти.

З рівняння реакцій слід, що на 1 моль альдегіду витрачається 1 моль лугу, і, отже, 1 мл 0,5 н. розчину лугу витрачається на  $K$  грамів альдегіду:

$$K = (M \cdot 0,5) / 1000$$

де  $M$  -молекулярна маса альдегіду.

Для формальдегіду  $K = 0,015$  г.

У конічну колбу вносять піпеткою 20 мл розчину солянокислого гідроксиламіну і зважену з точністю до 0,0002 г наважку (0,3-0,5 г) аналізованого альдегіду, який попередньо нейтралізують по бром феноловому синьому. Колбу закривають пробкою, вміст перемішують і витримують 30-60 хв. Потім в колбу приливають 100 мл дистильованої води і кислоту, що виділилася, титрують розчином їдкого натру.

Для аналізу беруть дві проби; паралельно проводять контрольний дослід без наважки альдегіду. При титруванні фарбування аналізованих проб доводять до фарбування контрольної проби. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст формальдегіду  $X$  в % , розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,015 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,5 н. розчину NaOH, визначений на титрування робочої проби, мл;

$V_2$  - об'єм 0,5 н. розчину NaOH, визначений на титрування контрольної проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,5 н. розчину NaOH;

0,015 – маса формальдегіду, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,5н. розчину NaOH, г;

$g$  – маса формальдегіду, що аналізується, г.

Для визначення *об'ємного* вмісту формальдегіду у *формаліні* 3-5 мл формаліну, відміреного мікробюреткою, поміщають у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять дистильованою водою до мітки. Для аналізу беруть дві проби по 10мл розчину. Аналіз проводять за описаною вище методикою.

Вміст формальдегіду  $X$  ( в об'ємн. %) , розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,015 \cdot 100 \cdot 100] / (a \cdot 10),$$

де  $a$  – об'єм формаліну, взятого для аналізу, мл.

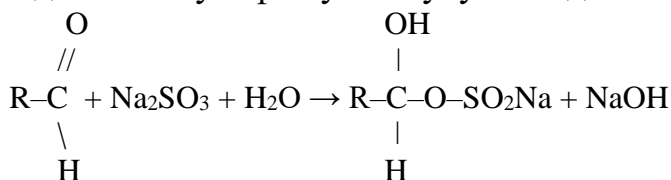
### Сульфитний методу

*Реактиви:* формальдегід;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 25 % свіжоприготовлений розчин (розчиняють 25 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл води); HCl, 0,5 н. розчин; фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 мл; крапельниця або піпетка Лунге–Рея; терези аналітичні.

### Методика роботи

Метод заснований на здатності альдегідів при взаємодії з сульфітом натрію давати бісульфітну сполуку та виділяти еквівалентну кількість лугу:



За кількістю кислоти, витраченої на титрування лугу, розраховують вміст альдегіду.

У конічну колбу наливають із бюретки 50 мл розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  і відважують з точністю до 0,0002 г 1 г попередньо нейтралізованого альдегіду. Вміст колби перемішують, додають 3-5 крапель фенолфталеїну і титрують луг, що виділився, розчином соляної кислоти.

Аналізують дві проби. Паралельно в тих же умовах проводять контрольний дослід без наважки формальдегіду. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст формальдегіду  $X$  (у % ), розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,015 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,5 н. розчину HCl, визначений на титрування робочої проби, мл;

$V_2$  - об'єм 0,5 н. розчину HCl, визначений на титрування контрольної проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,5 н. розчину HCl;

0,015 – маса формальдегіду, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,5 н. розчину HCl, г;

$g$  – маса формальдегіду, що аналізується, г.

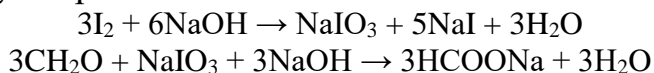
*Йодометричний метод (метод Ромійна).*

*Реактиви:* формальдегід; йод, 0,1 н. розчин; NaOH, 1 н. розчин; HCl, 1 н. розчин; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин.

*Обладнання:* колба мірна ємністю 250 мл; колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 мл; піпетка ємністю 5 або 10 мл; мірні циліндри ємністю 50 мл; терези аналітичні.

### Методика роботи

Метод заснований на здатності йоду в лужному середовищі кількісно окислювати альдегід у відповідну кислоту; надлишок йоду відтитровують розчином тіосульфату натрію:



З рівняння реакцій випливає, що на 1 моль альдегіду витрачається 2 моля тіосульфату натрію і що 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію витрачається на 0,1 К грамів альдегіду.

Метод найбільш поширений для визначення формальдегіду в дуже розбавлених розчинах, і навіть для аналізу твердих полімерів формальдегіду. 1 мл попередньо нейтралізованого розчину формальдегіду, відміряного за допомогою мікробюретки, вносять у мірну колбу, зважують з точністю до 0,0002 г, доливають дистильовану воду до мітки і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою 5 або 10 мл розчину, вносять у конічну колбу і додають 20 мл розчину лугу, та залежно від обсягу взятої проби 20-30 мл розчину йоду. Розчини лугу та кислоти відміряють циліндром, розчин йоду наливають із бюретки. Колбу закривають пробкою, вміст колби перемішують і залишають на 15 хв. Потім додають 30 мл розчину HCl і титрують йод, що виділився, розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутності крохмалю, що додається в кінці титрування, до зникнення синього забарвлення.

Аналізують дві проби. Одночасно у тих самих умовах проводять контрольний досвід, вводячи замість аналізованого розчину альдегіду 5 або 10 мл дистильованої води.

З отриманих результатів приймають до розрахунку середнє значення.

Вміст формальдегіду  $X$  (у %) та  $Y$  (у об'ємн.%), розраховують за формулами:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,015 \cdot 100 \cdot 250] / g \cdot 5 (\text{або } 10),$$
$$Y = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,015 \cdot 100] / 1 \cdot 5 (\text{або } 10),$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 н. розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, визначений на титрування контрольної проби, мл;



$V_2$  - об'єм 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , визначений на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,015 – маса формальдегіду, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – маса формальдегіду, що аналізується, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливою речовиною є формальдегід.

Формальдегід сильно діє на слизові оболонки та дихальні шляхи, викликає подразнення шкіри. Присутність у формаліні метилового спирту може мати шкідливу дію на центральну нервову систему та зір. Роботу з формальдегідом слід проводити у витяжній шафі. Заповнення піпетки формаліном необхідно проводити лише за допомогою гумової груші. При попаданні формаліну на шкіру або слизові оболонки слід промити їх водою, 2% розчином соди і знову водою.

### Контрольні запитання

1. Для виробництва яких полімерів використовується формальдегід?
2. Що являють собою формалін, параформ ?
3. Яким чином одержують у промисловості формальдегід?
4. Назвіть основні реакції за участю формальдегіду.
5. Як провести якісний і кількісний аналіз формальдегіду?

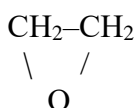
### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення формальдегіду, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

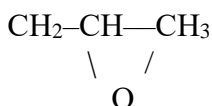
## 8.2 Органічні $\alpha$ - оксиди та 3,3-Дихлорметилциклобутан

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

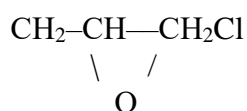
З цього класу органічних сполук найбільшого поширення у виробництві поліалкіленоксидів набули етиленоксид, пропіленоксид і епіхлоргідрин, який також використовують у виробництві епоксидних олігомерів.



етиленоксид;



пропіленоксид;



епіхлоргідрин

*Етиленоксид* (оксид етилену) – безбарвний токсичний газ, з ефірним запахом, добре розчинний у воді і багатьох органічних розчинниках. Рідкий етиленоксид у присутності вологи викликає сильні опіки. З повітрям етиленоксид утворює вибухову суміш у досить широких концентраційних інтервалах від 3 до 100 %. Всі роботи з окисом етилену, зважаючи на його отруйність і вибухонебезпечність, необхідно проводити у витяжній шафі з дотриманням запобіжних заходів.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

Молекулярна маса	44,05
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	890,9
Температура плавлення, °С	–111,7
Температура кипіння, °С	10,73
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,3640

*Пропіленоксид* (оксид пропілену) – безбарвна з ефірним запахом рідина, розчинна у воді і в багатьох органічних розчинниках. При попаданні на шкіру викликає сильні опіки. Пропіленоксид має досить низьку температуру спалаху (–28,9 °С), тому необхідно бути дуже обережним при роботі з цим мономером.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Молекулярна маса	58,081
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	859,0
Температура плавлення, °С	–104,4
Температура кипіння, °С	34,5–34,9
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,3667

*Епіхлоргідрин* (3-хлор-1,2-епоксипропан) – безбарвна прозора рідина, добре розчинна в багатьох органічних розчинниках і нерозчинна у воді. Гідролізується лугами.

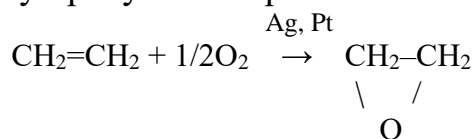
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$

Молекулярна маса	92,53
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1180,7
Температура плавлення, °С	–25,6
Температура кипіння, °С	116,1
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4381

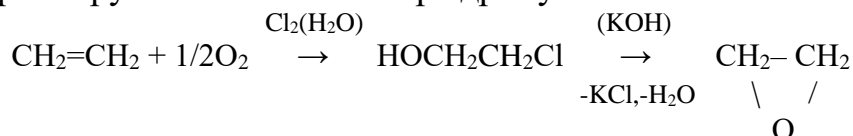
Вибухонебезпечний, температура спалаху 40,5 °С. Токсичний. Пари дратують слизові оболонки очей та верхніх дихальних шляхів. При тривалому контакті може спричинити дерматити. При попаданні на шкіру епіхлоргідрин необхідно швидко змити водою з милом. Епіхлоргідрин очищають перегонкою з колби з «ялинковим» дефлегматором при нагріванні на гліцериновій бані у витяжній шафі.

## Методи синтезу органічних $\alpha$ – оксидів

Вихідною речовиною для виробництва етиленоксиду в промисловості є етилен, для перетворення якого в етиленоксид використовують два методи. Перший метод полягає в окисненні етилену киснем при температурі 200-300°C у присутності срібноплатинового каталізатора:

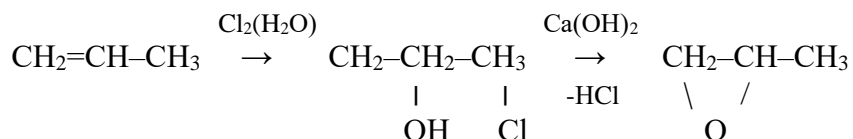
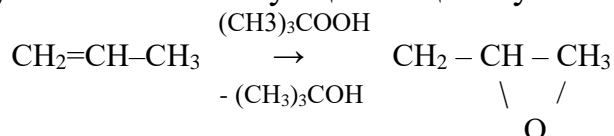


Інший метод полягає в гідроксихлоруванні етилену з наступним дегідрохлоруванням етиленхлоргідрину:

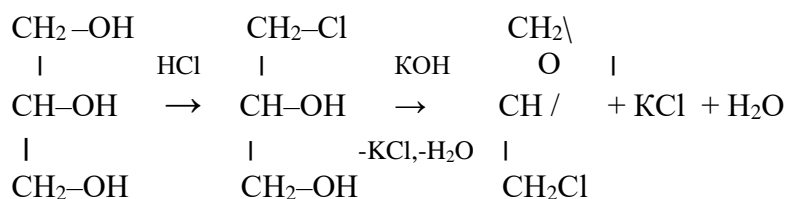


Аналогічні методи використовуються для добування пропіленоксиду.

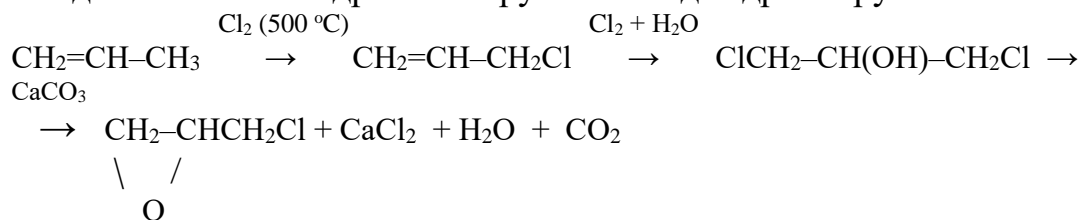
Як окислювач пропілену використовують третбутилгідропероксид у присутності комплексу ацетилацетону з молібденом:



Епіхлоргідрин добувають в промисловості з гліцерину за схемою:



Перспективнішим методом є хлорування пропілену до хлористого алілу з подальшим його гідроксихлоруванням і дегідрохлоруванням:



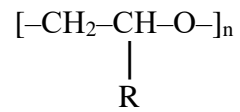
## Реакції за участю органічних $\alpha$ -оксидів

Велике внутрішнє напруження в тричленному циклі органічних  $\alpha$ -оксидів, яке виникає в результаті деформації валентних кутів, призводить до



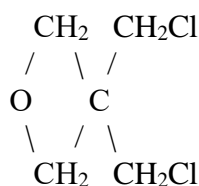


4) Полімеризація органічних  $\alpha$ -оксидів з утворенням полімеру типу



буде розглядатися в курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС»).

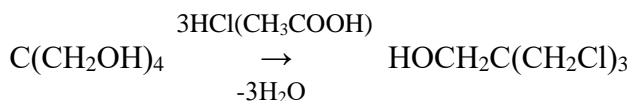
### 3,3-дихлорметилциклобутан



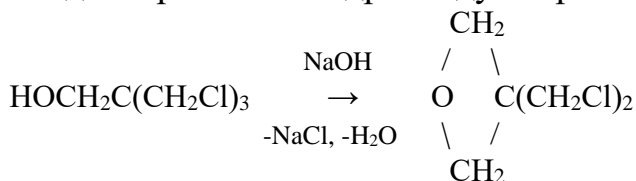
використовують у виробництві пентапласту (полі-3,3-біс(хлорметил)бутилен оксиду).

Мономер – безбарвна рідина, розчинна в багатьох органічних розчинниках і нерозчинна у воді, нестійка при зберіганні (надто легко окислюється киснем повітря).

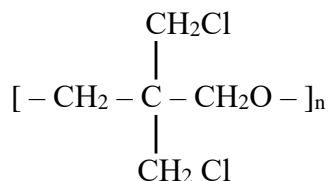
Вихідною речовиною для синтезу 3,3-дихлорметилциклобутану в промисловості є пентаеритрит, три гідроксильні групи якого заміщують на атоми хлору під дією хлористого водню в середовищі оцтової кислоти при температурі 80-140 °С:



Трихлоргідрин, який утворюється внаслідок цієї реакції, обробляють 20%-м водним розчином гідроксиду натрію при температурі 90-95 °С:



З утворенням 3,3-дихлорметилциклобутаном проводять полімеризацію і одержують полімер пентапласт :



Особливості полімеризації будуть розглядатися у курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС»).

#### Лабораторна робота 8.2.1

#### Кількісне визначення епіхлоргідрину

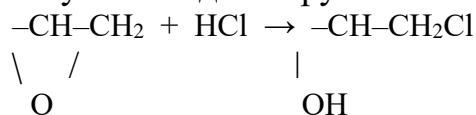
*Гідрохлорування з використанням розчину хлористого водню в ацетоні*

*Реактиви:* епіхлоргідрин; HCl, 0,2 н. розчин в ацетоні (готують додаванням до 1 л сухого перегнаного ацетону 17 мл концентрованої HCl,  $\rho=1190 \text{ кг/м}^3$ ); NaOH, 0,1 н. розчин; ацетон; фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; піпетка ємністю 30 мл; циліндр мірний ємністю 10 мл; терези аналітичні.

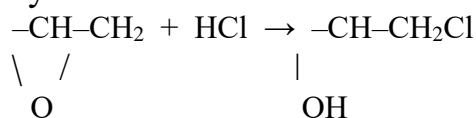
### Методика роботи

Метод заснований на здатності епоксидної групи, що входить до складу молекули, приєднувати хлористий водень з утворенням хлоргідрину і зводиться до визначення вмісту епоксидних груп:



За різницею кількостей введеної кислоти і той, що не прореагувала, розраховують вміст епоксидних груп.

Для проведення реакції гідрохлорування використовують різні розчинники: ацетон, піридин, суміш хлороформу з піридином, діоксан, складні ефіри. Розчинники перед вживанням необхідно ретельно висушити, оскільки великі кількості води можуть викликати реакцію гідратації епоксидних груп, що каталізується кислотою:



Наважку епіхлоргідрину (0,2–0,3 г), зважену з точністю до 0,0002 г, поміщають у конічну колбу та додають піпеткою 30 мл розчину HCl в ацетоні. Колбу закривають пробкою, витримують 2,5 години, потім вводять 10 мл ацетону (щоб запобігти помутнінню розчину при титруванні). Після перемішування надлишок HCl відтитрують 0,1 н. розчином NaOH у присутності фенолфталеїну.

Для аналізу беруть дві проби; паралельно проводять контрольний дослід без наважки епіхлоргідрину. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст епіхлоргідрину  $X$  в %, розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00925 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, визначений на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, визначений на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину NaOH;

0,00925 – маса епіхлоргідрину, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1н. розчину NaOH, г;

$g$  – маса епіхлоргідрину, що аналізується, г.

### Лабораторна робота 8.2.2

#### Кількісне визначення епіхлоргідрину

*Гідрохлорування з використанням розчину хлористого водню в піридині*

*Реактиви:* епіхлоргідрин; HCl, 0,2 н. розчин в піридині (готують додаванням до 1 л сухого піридину 17 мл концентрованої HCl,  $\rho=1190 \text{ кг/м}^3$ ); NaOH, 0,1 н. розчин; ацетон; фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; піпетка ємністю 30 мл; циліндр мірний ємністю 50 мл; терези аналітичні.

### Методика роботи

Метод заснований на здатності епоксидної групи, що входить до складу молекули, приєднувати хлористий водень з утворенням хлоргідрину і зводиться до визначення вмісту епоксидних груп (див. лаб.р.7.2.1).

Наважку епіхлоргідрину (0,2–0,3 г), зважену з точністю до 0,0002 г, поміщають у конічну колбу та додають піпеткою 30 мл розчину HCl в піридині. Вміст колби нагрівають із зворотним холодильником на гліцериновій бані при 115 – 120 °С протягом 30 хв. Після охолодження колби холодильник та шліф промивають 40-50 мл дистильованої води, додають 5-6 крапель фенолфталеїну та вміст колби титрують 0,1 н. розчином NaOH до стійкого рожевого забарвлення.

Для аналізу беруть дві проби; паралельно проводять контрольний дослід без наважки епіхлоргідрину. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст епіхлоргідрину  $X$  в % , розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00925 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, визначений на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  - об'єм 0,1 н. розчину NaOH, визначений на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину NaOH;

0,00925– маса епіхлоргідрину, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1н. розчину NaOH, г;

$g$  – маса епіхлоргідрину, що аналізується, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт найбільш шкідливими речовинами є епіхлоргідрин та піридин. Ці речовини токсичні.

Епіхлоргідрин вибухонебезпечний. Температура спалаху 40,5 °С.

Епіхлоргідрин і піридин сильно діють на слизові оболонки та дихальні шляхи, викликають подразнення шкіри.

Роботу з вказаними речовинами слід проводити у витяжній шафі. Заповнення піпетки розчином HCl в піридині необхідно проводити лише за допомогою гумової груші. При попаданні на шкіру слід промити епіхлоргідрин або піридин водою з милом.

### Контрольні запитання



1. Для виробництва яких полімерів використовується епіхлоргідрин?
2. Яким чином одержують у промисловості епіхлоргідрин?
3. Назвіть основні реакції за участю епіхлоргідрину.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз епіхлоргідрину?

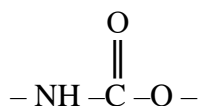
### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення епіхлоргідрину, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

## 9. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІУРЕТАНІВ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

До поліуретанів належать високомолекулярні сполуки, в макромолекулах яких основний ланцюг уміщує уретанові зв'язки



#### 9.1 Діізоціанати

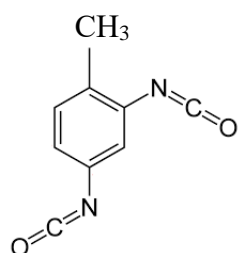
У виробництві поліуретанів найчастіше використовують гексаметилендіізоціанат, 2,4-толуїлендіізоціанат, 4,4'-дифенілметандіізоціанат, *n*-фенілендіізоціанат.

Гексаметилендіізоціанат:



Молекулярна маса	168,19
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1046,0
Температура плавлення, °С	-67
Температура кипіння, °С	127,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4530

2,4-толуїлендіізоціанат:



Молекулярна маса	174,15
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1217,8
Температура плавлення, °С	21,8
Температура кипіння, °С	121,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,5678

4,4'-дифенілметандіізоціанат:

$O=C=N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N=C=O$	
Молекулярна маса	250,26
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1185,0
Температура плавлення, °С	40-41
Температура кипіння, °С	157,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,5906

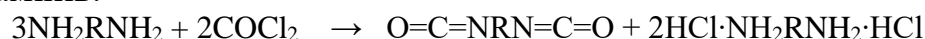
#### *n*-фенілендіізоціанат

$C_6H_4(NCO)_2$	
Молекулярна маса	160,13
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1440,7
Температура плавлення, °С	96
Температура кипіння, °С	110,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	—

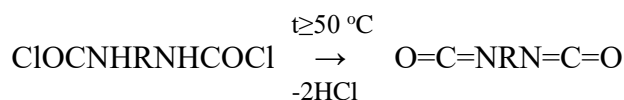
За нормальних умов гексаметилендіізоціанат – безбарвна рідина, а 2,4-толуїлендіізоціанат, 4,4-дифенілметандіізоціанат і *n*-фенілендіізоціанат – безбарвні кристалічні продукти, добре розчинні в багатьох органічних розчинниках і нерозчинні у воді. Діізоціанати негативно впливають на організм, викликають подразнення слизових оболонок, а також алергічні захворювання шкіри. Аліфатичні діізоціанати, такі, як гексаметилендіізоціанат, більш леткі, ніж толуїлендіізоціанати, і отже більш небезпечні.

#### Методи синтезу діізоціанатів

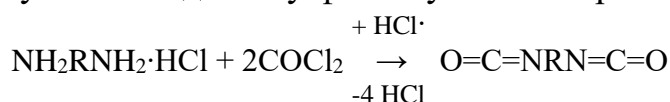
Основний метод добування діізоціанатів в промисловості – фосгенування діамінів:



Хімізм цього процесу полягає в тому, що діамін спочатку реагує з надлишком фосгену з утворенням дікарбамоїлхлориду, який при температурі, вищій за 50 °С, відщеплює хлористий водень і перетворюється в діізоціанат:



Побічні продукти цієї реакції – гідрохлориди діамінів – при нагріванні у присутності надлишку фосгену також перетворюються в діізоціанати:

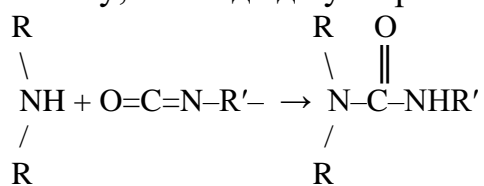


#### Реакції за участю діізоціанатів

Висока полярність ізоціанатної групи зумовлює, в першу чергу, реакції нуклеофільного *присєднання*, найхарактерніші з яких такі:



числа. Для цього використовують реакцію ізоціанатної групи з аміногрупою діалкіламіну, яка веде до утворення N, N' – заміщеної сечовини:



*Ізоціанатне число* визначається як маса HCl (мг), яка еквівалентна кількості аміну, що пішла на взаємодію 1 г речовини з ізоціанатними групами. Для визначення ізоціанатного числа нерідко використовують 0,2 N розчин бутиламіну в толуолі. Контрольну і пробу, що аналізується, титрують 0,1 N розчином соляної кислоти в присутності бромфенолового або бромкрезолового синього. Ізоціанатне число визначають за формулою:

$$\text{І.Ч.} = ((a - e) \cdot T \cdot 1000) / g,$$

де  $a$  – об'єм 0,1 N розчину соляної кислоти, який витрачено на титрування контрольної проби, мл;

$e$  – об'єм 0,1 N розчину соляної кислоти, який витрачено на титрування проби, що аналізується, мл;

$T$  – титр розчину соляної кислоти;

$g$  – маса проби, г.

Для визначення процентного вмісту ізоціанатних груп використовують формулу:

$$X = ((a - e) \cdot K \cdot 0,0042 \cdot 100) / g,$$

де  $K$  – поправка до титру 0,1 N розчину соляної кислоти;

0,0042 – коефіцієнт перерахунку на ізоціанатну групу.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 9.1

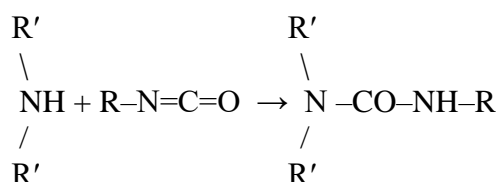
#### Кількісне визначення діізоціанатів

**Реактиви:** діізоціанат (2,4-толуїлендіізоціанат, 4,4'-фенілметандіізоціанат,  $n$ -фенілендіізоціанат); HCl, 0,5 н. розчин; ізопропиловий спирт; толуол; дибутиламін, 2 н. розчин в толуолі; бромфеноловий синій, 0,5 % розчин (0,5 % розчин бромфенолового синього готують розчиненням 0,5 г індикатора в 100 мл 30 % -го спирту).

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; піпетки ємністю 20, 25 мл; циліндр мірний ємністю 100 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка.

#### Методика роботи

*Визначення амінного еквіваленту (ізоціанатного числа).* Амінний еквівалент – характеристика реакційної здатності ізоціанатних груп – може бути визначений для будь-якого діізоціанату. Амінним еквівалентом називають число грамів діізоціанату, що вступає в реакцію з 1 моль вторинного аміну з утворенням похідних сечовини:



*Ізоціанатним числом* (ІЧ) називають кількість мг HCl, що відповідає кількості аміну, що взаємодіє з 1 г речовини, що вміщує ізоціанатні групи.

У дві чисті сухі колби Ерленмейєра ємністю 250-500 мл з пришліфованими пробками вносять наважки діізоціанату (1-3 г), зважені з точністю до 0,0002 г, доливають піпеткою по 25 мл толуолу і після розчинення збовтуванням додають по 20 мл 2 н. розчину дибутиламіну в толуолі. Колби закривають пробками, добре перемішують і витримують 30хв при кімнатній температурі. Потім додають 100 мл ізопропілового спирту і титрують 0,5 н. розчином HCl у присутності індикатора-бромфенолового синього до появи жовтого забарвлення. Паралельно проводять контрольний досвід без наважки діізоціанату.

Амінний еквівалент  $A$  розраховують за формулою:

$$\begin{aligned}
 A &= g / [(V_2 - V_1) \cdot F], \\
 \text{ІЧ} &= [(V_2 - V_1) \cdot F] / g,
 \end{aligned}$$

де  $g$  – наважка діізоціанату, мг;

$V_2$  – обсяг 0,5 н. розчину HCl, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_1$  – обсяг 0,5 н. розчину HCl, витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,5 н. розчину HCl.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є діізоціанати. Вони відносяться до речовин подразнюючої дії, що вражають слизові оболонки органів дихання та очей. При попаданні на шкіру можуть спричинити дерматити. Усі роботи з діізоціанатами слід проводити у добре вентильованих витяжних шафах, застосовуючи захисні окуляри та рукавички. При попаданні діізоціанатів на шкіру слід промити уражене місце розведеним спиртом, а потім водою.

### Контрольні запитання

1. Які діізоціанати найчастіше використовують у виробництві поліуретанів ?
2. Яким чином одержують у промисловості діізоціанати ?
3. Назвіть основні реакції за участю діізоціанатів.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз діізоціанатів ?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення діізоціанатів, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

## 9.2 Гідроксилвмісні сполуки

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

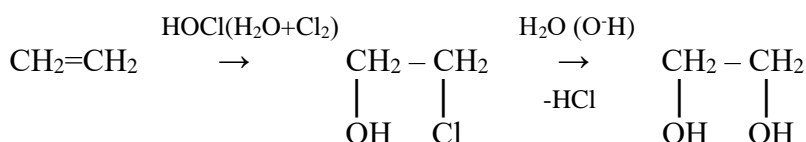
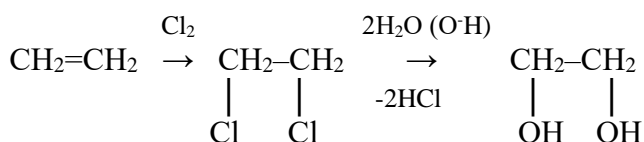
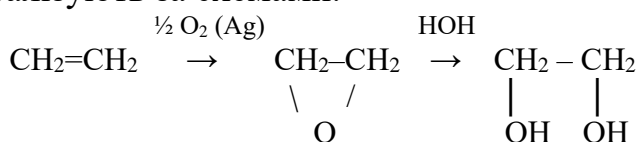
Гідроксилвмісні сполуки використовуються як мономері у виробництві поліуретанів, поліефірів та інших полімерів. Найбільшого використання набули такі гідроксилвмісні сполуки: етиленгліколь, діетиленгліколь, 1,2-пропандіол, 1,4-бутандіол, гліцерин, пентаеритрит, 4,4-дигідроксидифенілпропан, фенолфталеїн.

### Методи добування гідроксилвмісних сполук

#### 1) Етиленгліколь (1,2-етандіал) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Молекулярна маса	62,07
Густина, $\rho_4^{15}$ , $\text{кг/м}^3$	1117,1
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-15,6
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$ (20 мм рт.ст.)	197,8
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4341

Вихідною речовиною для добування етиленгліколю в промисловості є етилен. При цьому існує три методи перетворення етилену в етиленгліколь, які реалізують за схемами:



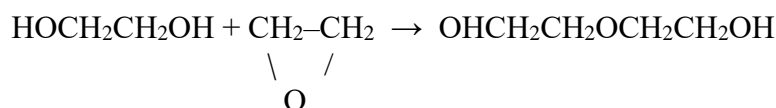
Етиленгліколь – безбарвна, в'язка рідина, солодкого смаку, без запаху, добре розчинна у воді й етанолі, гліцерині, нерозчинна в діетиловому ефірі, хлороформі, чотирихлористому вуглецеві.

#### 2) Діетиленгліколь $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

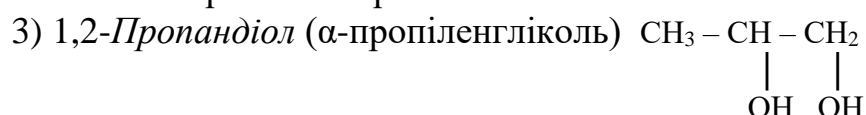
Молекулярна маса	106,12
Густина, $\rho_4^{20}$ , $\text{кг/м}^3$	1118,0
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-6,5
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$ (14 мм рт.ст.)	244,8
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4475

Діетиленгліколь – безбарвна, в'язка рідина, пекуче-солодкого смаку, без запаху, добре розчинна у воді й етанолі, ацетоні, етиленгліколі, нерозчинна в бензолі, хлороформі, чотирихлористому вуглецеві.

Промислове виробництво діетиленгліколю базується на використанні як вихідної речовини етиленгліколю який взаємодією з етиленоксидом, або дегідратацією перетворюється в діетиленгліколь:

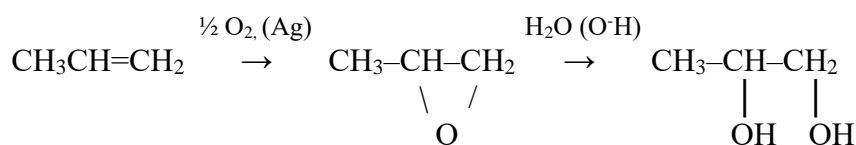
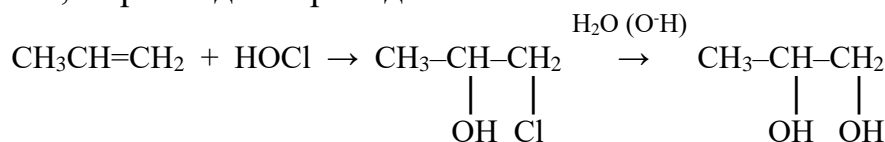


Діетиленгліколь – безбарвна гігроскопічна рідина, добре розчиняється у воді і багатьох органічних розчинниках.



Молекулярна маса	76,097
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1036,3
Температура плавлення, °С	-60,0
Температура кипіння, °С (14 мм рт.ст.)	187,4
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4326

1,2-Пропандіол добувають у промисловості з пропілену, перетворення якого в 1,2-пропандіол проводять за такою схемою:

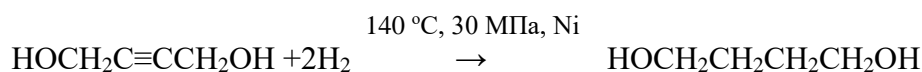
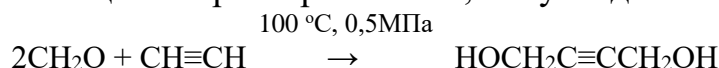


1,2-Пропандіол – безбарвна гігроскопічна рідина, добре розчинна у воді і спиртах.

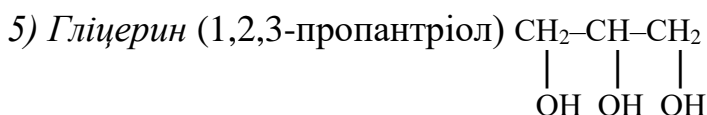


Молекулярна маса	90,124
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1017,0
Температура плавлення, °С	19,9
Температура кипіння, °С (14 мм рт.ст.)	228,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4462

Вихідними речовинами для добування 1,4 –бутандіолу в промисловості є ацетилен і формальдегід. Конденсація формальдегіду з ацетиленом у присутності міді й вісмуту призводить до утворення 1,4 –бутиндіолу, який гідрогенізацією перетворюють в 1,4 –бутандіол:



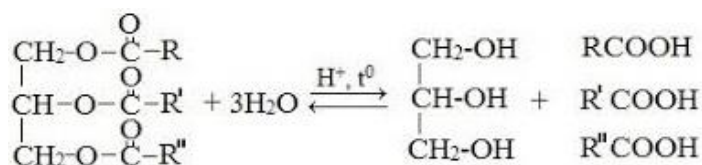
1,4 –Бутандіол – рідина жовтого кольору, нерозчинна у воді і розчинна в метиловому й етиловому спиртах.



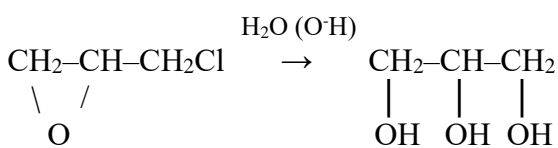
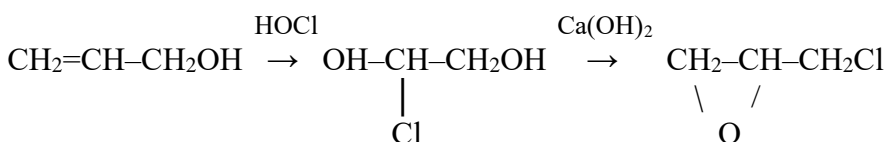
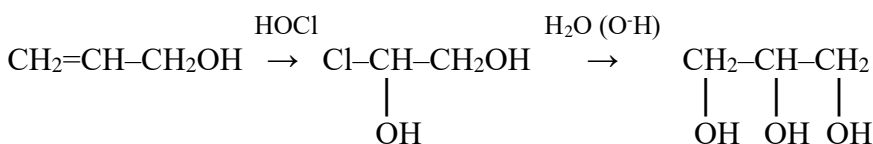
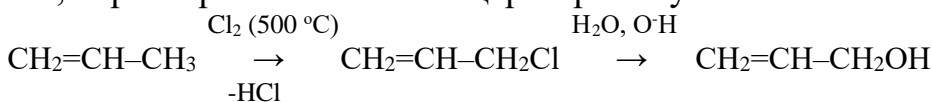
Молекулярна маса	92,09
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1260,4
Температура плавлення, °С	17,9
Температура кипіння, °С (14 мм рт.ст.)	182,0
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,47399

Гліцерин – безбарвна, сильно в'язка рідина, з солодким смаком, без запаху, добре розчинна у воді й етанолі, нерозчинна в бензолі, хлороформі.

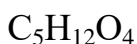
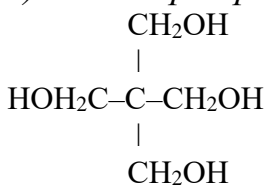
Значну частину гліцерину добувають у промисловості розщепленням жирів:



Вихідною речовиною для добування синтетичного гліцерину є пропілен, перетворення якого в гліцерин реалізують за схемами:



б) Пентаеритрит  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$

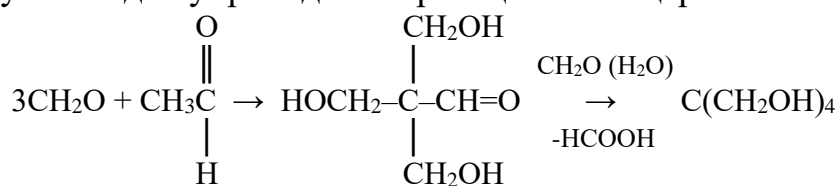


Молекулярна маса	136,15
Температура плавлення, °С	262,0
Температура кипіння, °С (30 мм рт.ст.)	276,0

У промисловості пентаеритрит добувають взаємодією формальдегіду з оцтовим альдегідом у присутності лугів. На першій стадії цього процесу

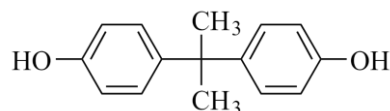


проходить альдольна конденсація формальдегіду з оцтовим альдегідом, яка на другій стадії супроводиться реакцією Каніцаро:



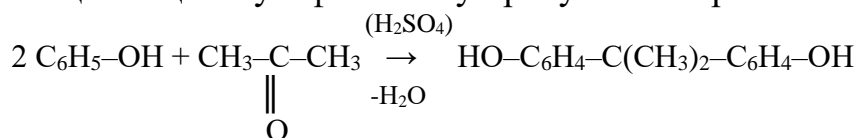
Пентаеритрит – кристалічна речовина, частково розчинна у воді й добре розчинна в багатьох органічних розчинниках.

7) 4,4'-Дигідроксидифенілпропан (дифенілолпропан, діан, бісфенол А)



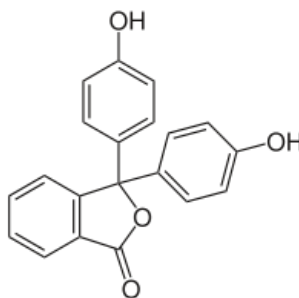
Молекулярна маса	228,3
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1250,0
Температура плавлення, °С	155-157
Температура кипіння, °С (13 мм рт.ст.)	250-252

4,4'-Дигідроксидифенілпропан добувають в промисловості конденсацією ацетону з фенолом у присутності сірчаної кислоти:

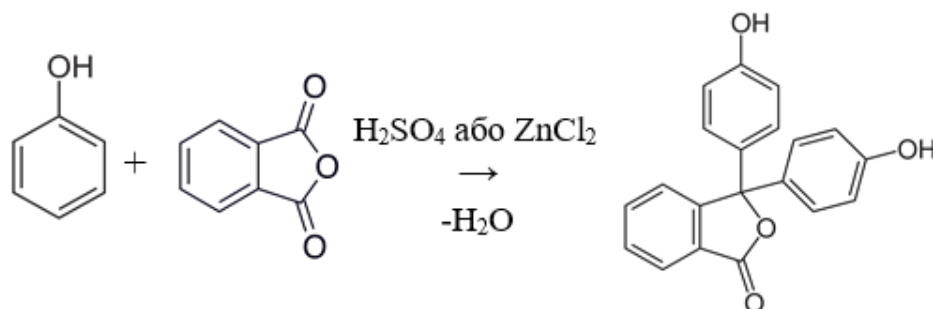


Це біла кристалічна речовина, добре розчинна в спирті, ацетоні, льодяній оцтовій кислоті, ефірі, бензолі.

8) Фенолфталеїн



Фенолфталеїн добувають конденсацією фталового ангідриду з фенолом у присутності сірчаної кислоти або хлориду цинку :



Фенолфталеїн – безбарвна кристалічна речовина, нерозчинна у воді, розчинна в спирті, ацетоні, диметилформаміді. Фенолфталеїн використовують у виробництві поліефірів.

### Аналіз гідроксилвмісних сполук

Інфрачервоні спектри гідроксилвмісних сполук включають смуги поглинання, які зумовлені валентними коливаннями зв'язків С–О ( $1050\text{--}1300\text{см}^{-1}$ ) і О–Н ( $3000\text{--}3600\text{см}^{-1}$ ).

Якісною реакцією на *етиленгліколь* є його взаємодія з водним розчином кодеїну в присутності концентрованої сірчаної кислоти, в результаті чого реакційна суміш забарвлюється в червоно-фіолетовий колір.

Для якісного визначення *гліцерину* пробу, що аналізується, нагрівають з безводним сульфатом магнію. При наявності у пробі гліцерину він перетворюється в акролеїн, який визначають за відновленням аміачного розчину нітрату срібла.

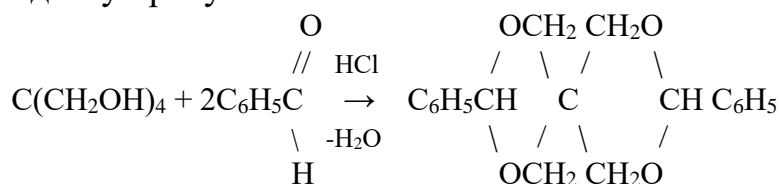
Кількісне визначення етиленгліколю і гліцерину полягає у нагріванні (кип'ятінні) проби в 25 мл 2N водного розчину лугу протягом 3 год на водяній бані. Після нейтралізації надлишку лугу до реакційної суміші додають 50-70 г прожареного сульфату натрію, після чого реакційну суміш переносять у азбестовий патрон, який розміщують у апараті Сокслета. В колбу цього апарата заливають сірчаний ефір і нагрівають колбу на водяній бані доти, доки проба ефіру з цієї колби не перестане залишати жирну пляму на фільтрувальному папері. Ефірний екстракт переносять в точно зважену на аналітичних терезах колбу, яку зважують із залишком після відгонки ефіру.

Процентний вміст етиленгліколю або гліцерину розраховують :

$$X = g_2 \cdot 100 / g_1 ,$$

де  $g_1$ ,  $g_2$  – маса відповідно проби, що аналізується, і екстрагованого залишку, г.

Якісною реакцією на пентаеритрит є його взаємодія з пірокатехіном у присутності концентрованої сірчаної кислоти. При наявності в пробі пентаеритриту реакційна суміш забарвлюється в темно-багряний колір. Кількісне визначення пентаеритриту базується на його реакції з бензойним альдегідом у присутності соляної кислоти:



Кристали дибензаль-пентаеритриту відфільтровують і сушать до стабільної маси.

Процентний вміст пентаеритриту розраховують:

$$X = g_2 \cdot 0,4359 \cdot 100 / g_1 ,$$

де  $g_1$ ,  $g_2$  – маса відповідно проби, що аналізується, і дибензаль-пентаеритриту, г;

0,4359 – маса пентаеритриту, відповідна 1 г дибензаль-пентаеритриту, г.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 9.2.1

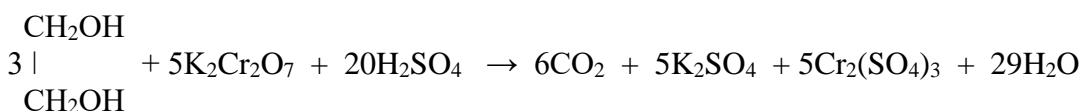
#### Кількісне визначення етиленгліколю

**Реактиви:** етиленгліколь;  $K_2Cr_2O_7$ , розчин (для приготування розчину біхромату калію 76 г  $K_2Cr_2O_7$ , висушеного при 110-120 °С, розчиняють в 250мл дистильованої води, додають 150 мл концентрованої сірчаної кислоти і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л);  $H_2SO_4$ ,  $\rho = 1250 \text{ кг/м}^3$ , KI, 10 % розчин;  $Na_2S_2O_3$ , 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин.

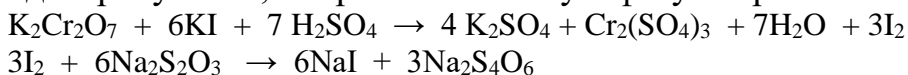
**Обладнання:** колби мірні ємністю 500 мл; колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 і 750 мл; піпетки ємністю 50, 25 мл; циліндри мірні ємністю 50 і 25 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка, воронки.

#### Методика роботи

**Біхроматний метод.** Заснований на окисленні етиленгліколю в кислому розчині біхроматом калію з утворенням двооксиду вуглецю та води:



Надлишок біхромату калію реагує з йодистим калієм, виділяючи йод, який відтитровують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію:



**Хід визначення.** Близько 2 г етиленгліколю, зваженого з точністю до 0,0002 г, поміщають у мірну колбу ємністю 500 мл, розчиняють у дистильованій воді і додають воду до мітки. 25 мл добре перемішаного розчину піпеткою вносять в конічну колбу ємністю 250 мл, додають піпеткою 25 мл розчину  $K_2Cr_2O_7$  і циліндром 50 мл  $H_2SO_4$ . Суміш нагрівають на киплячій водяній бані в колбі, закритій воронкою, що в неї вставлена, протягом 2 годин.

Після охолодження вміст колби кількісно переносять у другу мірну колбу, доводять дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

50 мл цього розчину переносять піпеткою в колбу ємністю 750 мл, циліндром додають 20 мл розчину KI і закривають колбу пробкою. Через 5 хв суміш розбавляють 400-500 мл води і титрують йод, що виділився, розчином  $Na_2S_2O_3$ , додаючи в кінці титрування крохмаль.

Аналізують дві проби. Одночасно проводять контрольний дослід у тих самих умовах, додаючи замість досліджуваного розчину гліколю 25 мл дистильованої води. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст етиленгліколю X (у %) обчислюють за формулою:

$$X = ((V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0006207 \cdot 20 \cdot 10 \cdot 100) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $Na_2S_2O_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,0006207 – кількість етиленгліколю, що відповідає 1 мл точно 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – наважка етиленгліколю, г.

Вміст етиленгліколю (наважка 0,3 г) можна також визначати методом ацетилювання (див. визначення діетиленгліколю). Вміст етиленгліколю  $X$  (у %) розраховують за формулою :

$$X = ((V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,03104 \cdot 100) / g$$

## Лабораторна робота 9.2.2

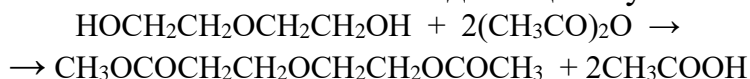
### Кількісне визначення діетиленгліколю

**Реактиви:** діетиленгліколь; ацетилююча суміш (для приготування ацетилюючої суміші 450 мл свіжоперегнаного піридину змішують з 250 мл свіжоперегнаного оцтового ангідриду і зберігають у темній склянці);  $\text{NaOH}$ , 1 н. розчин; фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

**Обладнання:** колби круглодонні з пришліфованими кульковими холодильниками ємністю 300 мл; піпетки ємністю 10 мл; плитка або піщана баня; циліндри мірні ємністю 100 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка .

### Методика роботи

Вміст діетиленгліколю визначають методом ацетилювання:



Надлишок оцтового ангідриду і кислоти, що виділилася, відтитрують лугом.



Реакцію ацетилювання проводять в середовищі піридину, який зв'язує оцтову кислоту, що виділилася, і запобігає гідролізу отриманого складного ефіру. Для гідролізу солі, що утворилася, перед титруванням додають воду.

**Хід визначення.** У колбу поміщають 0,4-0,5 г діетиленгліколю, зваженого з точністю до 0,0002 г, і доливають піпеткою 10 мл ацетилюючої суміші. Колбу закривають холодильником і вміст колби нагрівають на закритій плитці або піщаній бані при легкому кипінні протягом 20 хв. Після охолодження через верх холодильника в колбу доливають 100 мл дистильованої води і вміст колби титрують 1 н. розчином  $\text{NaOH}$  у присутності фенолфталеїну до появи стійкого слабо-рожевого забарвлення.

Аналізують дві проби, паралельно проводять у тих самих умовах контрольний дослід. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст діетиленгліколю  $X$  (у %) обчислюють за формулою:

$$X = ((V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,05306 \cdot 100) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 1 н. розчину NaOH;

0,05306 – кількість діетиленгліколю, що відповідає 1 мл точно 1 н. розчину NaOH, г;

$g$  – наважка діетиленгліколю, г.

### Лабораторна робота 9.2.3

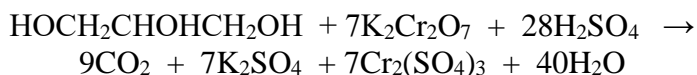
#### Кількісне визначення гліцерину

*Реактиви:* гліцерин;  $K_2Cr_2O_7$ , розчин (для приготування розчину біхромату калію 76 г  $K_2Cr_2O_7$ , висушеного при 110-120 °С, розчиняють в 250мл дистильованої води, додають 150 мл концентрованої сірчаної кислоти і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л);  $CH_3COOH$ , 0,5 н. розчин; NaOH, 0,1 н. розчин;  $Ag_2CO_3$  (для приготування вуглекислого срібла до 140 мл 0,5 % розчину  $AgNO_3$  додають 5 мл 1 н. розчину  $Na_2CO_3$ ; осад  $Ag_2CO_3$  промивають 3 рази декантацією водою; препарат готують перед вживанням);  $Pb(OH)OOCCH_3$  (для приготування розчину основного ацетату свинцю 1 л 10% розчину  $Pb(CH_3COO)_2$  кип'ятять протягом 1 години зі 100 г свинцевого глету  $PbO$ , додаючи весь час воду до постійного об'єму; розчин фільтрують та зберігають в умовах, що виключають попадання діоксиду вуглецю); розчин;  $H_2SO_4$ , 30 % розчин; NaCl, 10 % розчин; KI, 10 % розчин; HCl, 20 % розчин;  $Na_2S_2O_3$ , 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин;  $NaIO_4$ , розчин (для приготування розчину періодату натрію 60 г  $NaIO_4$  розчиняють в дистильованій воді, що вміщує 120 мл 0,1 н. розчину  $H_2SO_4$ , і доводять об'єм до 1 л); NaOH, 0,125 н. розчин; етиленгліколь, 50 % водний розчин; універсальний індикатор.

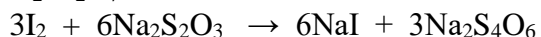
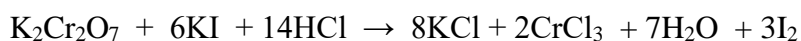
*Обладнання:* колби мірні ємністю 250 і 500 мл; колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 і 500 мл; піпетки градуйовані ємністю 1 мл, 25, 50 мл; циліндри мірні ємністю 50 і 25 мл; склянки ємністю 50 мл; скляні фільтри; аналітичні терези; титрувальна бюретка, воронки.

#### Методика роботи

*Біхроматний метод.* Заснований на окисленні гліцерину в кислому розчині біхроматом калію з утворенням двооксиду вуглецю та води:



Надлишок біхромату калію реагує з йодистим калієм, виділяючи йод, який відтитрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію:



Так як у гліцерині зазвичай містяться здатні окислюватися органічні та неорганічні домішки, перед аналізом їх необхідно видалити та пробу

попередньо нейтралізувати. Хлориди та альдегіди видаляють добавкою карбонату срібла, органічні кислоти - ацетату свинцю. Надлишок свинцю перед окисненням зв'язують сірчаною кислотою.

*Хід визначення.* Близько 2 г гліцерину, зваженого з точністю до 0,0002г, поміщають у мірну колбу ємністю 250 мл, додають 10 мл дистильованій води і нейтралізують оцтовою кислотою або лугом залежно від рН. Потім приливають 50 мл дистильованій води і додають вуглекисле срібло, що приготовано перед аналізом. Колбу витримують 15 хв, періодично струшуючи, а потім по краплях при перемішуванні доливають розчин  $Pb(OH)OOCCH_3$  доти, поки крапля його не перестане викликати появу осаду.

Потім в колбу додають дистильовану воду до мітки і, щоб компенсувати обсяг осаду, на кожні 10 мл доданого розчину  $Pb(OH)OOCCH_3$  - по 0,15 мл дистильованої води. Вміст колби перемішують і через 10 хв фільтрують через сухий фільтр. Першу каламутну порцію фільтрату (15-25 мл) відкидають, після чого 25 мл прозорого розчину піпеткою переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, осаджують надлишок солей свинцю і срібла кількома краплями  $H_2SO_4$  і розчину  $NaCl$ , додають піпеткою 25 мл розчину  $K_2Cr_2O_7$  і циліндром 50 мл  $H_2SO_4$ . Колбу накривають маленьким стаканчиком і поміщають на 2 години в киплячу водяну баню.

Після охолодження вміст колби кількісно переносять у мірну колбу ємністю 500 мл і додають до мітки дистильовану воду. З мірної колби піпеткою переносять 50 мл ретельно перемішаного розчину в конічну колбу ємністю 500 мл, доливають 50 мл дистильованої води, 20 мл розчину  $KI$  і 20мл  $HCl$ . Колбу закривають пробкою, вміст перемішують і через 5 хв йод, що виділився, титрують розчином  $Na_2S_2O_3$ , додаючи в кінці титрування крохмаль.

Аналізують дві проби. Одночасно проводять контрольний дослід у тих самих умовах, додаючи замість досліджуваного розчину гліколю 25 мл дистильованої води. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст гліцерину  $X$  ( $y$  %) обчислюють за формулою:

$$X = ((V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0006578 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 100) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $Na_2S_2O_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

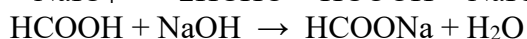
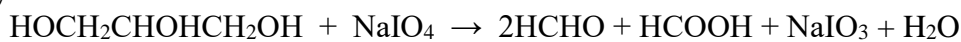
$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину  $Na_2S_2O_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $Na_2S_2O_3$ ;

0,0006578 – кількість гліцерину, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину  $Na_2S_2O_3$ , г;

$g$  – наважка гліцерину, г.

*Періодатний метод.* Метод заснований на окисненні гліцерину періодатом натрію і визначенні кількості мурашиної кислоти, що виділилася в результаті окислення:



*Хід визначення.* 0,3-0,4 г гліцерину, зваженого з точністю до 0,0002 г, поміщають у колбу та доливають 50 мл дистильованої води. Додаючи по краплях розчин NaOH, доводять рН розчину до  $8,1 \pm 0,1$  (за універсальним індикатором), після чого додають піпеткою 50 мл розчину  $\text{NaIO}_4$ . Отриману суміш витримують при кімнатній температурі протягом 30 хв, додають 10 мл розчину етиленгліколю і ще через 20 хв титрують розчином NaOH до рН  $8,1 \pm 0,1$  ((за універсальним індикатором).

Аналізують дві проби. Одночасно проводять контрольний дослід у тих самих умовах, додаючи замість досліджуваного розчину гліцерину 50 мл дистильованої води. Контрольну пробу титрують до рН  $6,5 \pm 0,1$ .

Вміст гліцерину X (у %) обчислюють за формулою:

$$X = ((V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,01151 \cdot 100) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,125 н. розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,125 н. розчину NaOH, витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,125 н. розчину NaOH;

0,01151 – кількість гліцерину, що відповідає 1 мл точно 0,125 н. розчину NaOH, г;

$g$  – наважка гліцерину, г.

## Лабораторна робота 9.2.4

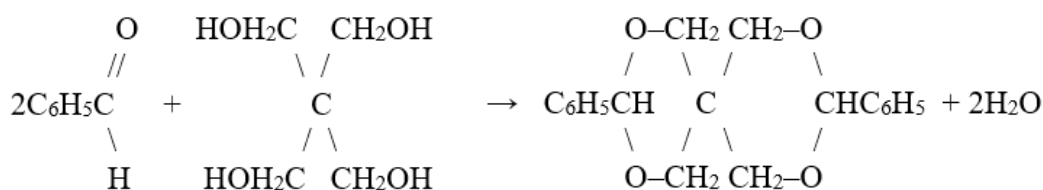
### Кількісне визначення пентаеритриту

*Реактиви:* пентаеритрит; бензальдегід, свіжо перегнаний; етиловий спирт-ректифікат; HCl,  $\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$ ; NaOH, 1 н. розчин; ацетилююча суміш (для приготування ацетилюючої суміші 450 мл свіжоперегнаного піридину змішують з 250 мл свіжоперегнаного оцтового ангідриду і зберігають у темній склянці); фенолфталеїн, 1% спиртовий розчин.

*Обладнання:* колби круглодонні з пришліфованими кульковими холодильниками ємністю 250 мл; колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 100 мл; піпетки градуйовані ємністю 2, 5, 10 мл; циліндри мірні ємністю 10,50 мл; фільтри Шотта; аналітичні терези; титрувальна бюретка, воронки, колба Бунзена.

### Методика роботи

*Метод Крафта.* Метод заснований на взаємодії пентаеритриту з бензойним альдегідом, в результаті якої в кислому середовищі утворюється дибензальпентаеритрит:



*Хід визначення.* Близько 0,5 г пентаеритриту, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють в 10 мл дистильованої води, додають в колбу 10 мл

етилового спирту, 2 мл концентрованої соляної кислоти і 2-2,5 мл бензойного альдегіду. Суміш перемішують і витримують 24 години при кімнатній температурі. Кристали, що випали, відфільтровують на фільтрі Шотта, промивають холодною водою до нейтральної реакції і сушать в термостаті при 105-110 °С.

Аналізують дві проби. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст пентаеритриту  $X$  (у %) обчислюють за формулою:

$$X = (G + 0,0377) \cdot 0,4539 \cdot 100) / g$$

де  $G$  – кількість дибензальпентаеритриту, г;

0,4539 – кількість пентаеритриту, що відповідає 1 г дибензальпентаеритриту;

0,0377 – поправочний коефіцієнт на розчинність дибензальпентаеритриту;

$g$  – наважка пентаеритриту, г.

У застосовуваній суміші води, етилового спирту та соляної кислоти дибензальпентаеритрит частково розчиняється. Якщо знехтувати поправочним коефіцієнтом ) 0,0377, то результат виходить заниженим у середньому на 2,5 %.

*Метод ацетилювання.* Методом ацетилювання можна визначити вміст гідроксильних груп у пентаеритриті, які при взаємодії з оцтовим ангідридом перетворюються на складноєфірні:



Оцтову кислоту, що виділилася, і оцтовий ангідрид, що не прореагував, відтитрують лугом.

*Хід визначення.* Близько 0,3 г пентаеритриту, зваженого з точністю до 0,0002 г, поміщають у колбу, доливають піпеткою 10 мл ацетилюючої суміші і нагрівають із зворотним холодильником протягом 30 хв при легкому кипінні. Потім через верх холодильника додають 50 мл дистильованої води, охолоджують до кімнатної температури і титрують розчином NaOH у присутності фенолфталеїну до появи незникаючого рожевого забарвлення.

Аналізують дві проби. Паралельно за тих же умов проводять контрольний досвід без наважки.

Вміст пентаеритриту  $X$  (у %) обчислюють за формулою:

$$X = ((V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,03404 \cdot 100) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 1 н. розчину NaOH;

0,03404 – кількість пентаеритриту, що відповідає 1 мл точно 1 н. розчину NaOH, г;

$g$  – наважка пентаеритриту, г.



## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт найбільш шкідливими речовинами є розчин  $K_2Cr_2O_7$ , концентрована сірчана та соляна кислоти, оцтовий ангідрид, піридин. Вони можуть вражати слизові оболонки органів дихання та очей. При попаданні на шкіру можуть спричиняти опіки. Усі роботи з цими речовинами слід проводити у вентильованих витяжних шафах. При попаданні розчинів на шкіру слід промити уражене місце водою.

### Контрольні запитання

1. Які гідроксилвмісні сполуки використовуються як мономери у виробництві поліуретанів ?
2. Яким чином одержують у промисловості гідроксилвмісні сполуки ?
3. Назвіть основні реакції за участю гідроксилвмісних сполук.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз гідроксилвмісних сполук ?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

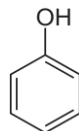
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення гідроксилвмісних сполук, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

## 10. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Фенолоформальдегідні олігомери утворюються при взаємодії фенолу або його гомологів з формальдегідом. При цьому на першій стадії процесу утворюються олігомерні сполуки лінійної структури, які при нагріванні або в присутності інших речовин (твердників) переходять у неплавкі і нерозчинні полімери сітчастої структури [6,11].

#### 10.1 Фенол і його гомологи



Крім фенолу у виробництві фенолоформальдегідних олігомерів використовують його трифункціональні гомологи, тобто гомологи, що мають незайняті два орто- і одне пара-положення. Такими гомологами фенолу є 3-крезол, 3,5-ксиленон, а також двоатомний фенол – резорцин.

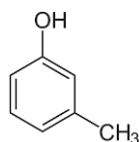
Фенол – безбарвна кристалічна речовина з різким характерним запахом. Під час зберігання він поступово окислюється киснем повітря й набуває рожевого забарвлення.

Молекулярна маса	94,11
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1054,5
Температура плавлення, °С	40,9

Температура кипіння, °С	182,2
Показник заломлення $n_D^{45}$	1,54027

Фенол розчиняється у багатьох органічних розчинниках і частково розчиняється у воді (6 г фенолу у 100 г води). Він виявляє властивості антисептика і використовується у медицині для стерилізації інструментів і матеріалів. При попаданні на шкіру фенол викликає пухирі й виразки.

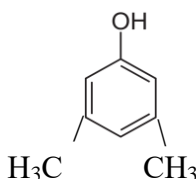
Технічний *крезол* (суміш трьох ізомерів) – темна масляниста рідина з характерним різким запахом, розчинна в багатьох органічних розчинниках:



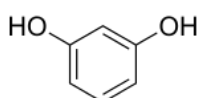
Молекулярна маса	108,13
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1030,0-1050,0
Температура кипіння, °С	185,0-210,0

З водою технічний крезол утворює емульсію, яку використовують для дезінфекції приміщень.

Технічний *ксиленон* (суміш шести ізомерів) – темна масляниста рідина з характерним різким запахом, розчинна в багатьох органічних розчинниках і нерозчинна у воді:



*Резорцин* – біла кристалічна речовина, розчинна в багатьох органічних розчинниках і нерозчинна у воді:



Молекулярна маса	110,114
Температура плавлення, °С	111
Температура кипіння, °С	281,0

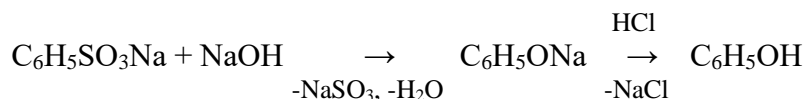
### Методи добування фенолу і його гомологів

Значну частину фенолу, що надходить для виробництва фенолоформальдегідних олігомерів, виділяють із кам'яновугільної смоли, яка утворюється при коксуванні вугілля (3 % кількості вугілля). Кам'яновугільна смола містить 0,01-0,1 % фенолу і його гомологів. При перегонці кам'яновугільної смоли виділяють фенольну фракцію, яка кипить при температурі 160-250 °С. До складу фенольної фракції входять фенол і його гомологи (25-40 %), нафталін (25-40 %) та органічні луги (піридин, хінолін та ін.). Нафталін виділяють фільтруванням, а фільтрат обробляють 10-14 %-м розчином гідроксиду натрію. Феноляти натрію, які утворюються в

результаті цієї обробки, переходять у водний розчин, який відділяють від інших компонентів продуванням гострою парою з подальшою обробкою діоксидом вуглецю. Суміш фенолу і його гомологів ректифікують, в результаті чого виділяють послідовно феноли, крезолі, ксилени.

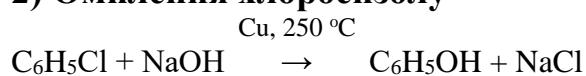
В промисловості також використовують синтетичні методи добування фенолу й гомологів.

### 1) Лужне плавлення натрійових солей сульфокислот:



Процес проводять при температурі 320-350 °С. Вихід фенолу дорівнює 60-70 %. Цей метод використовують також для добування гомологів фенолу і

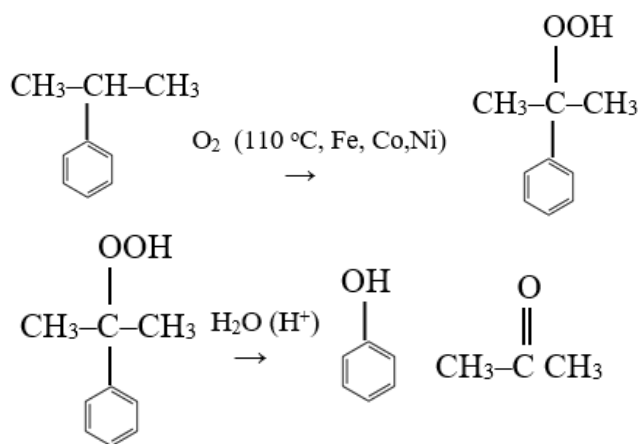
### 2) Омилення хлорбензолу



Унаслідок малорухомості атома хлору процес омилення хлорбензолу проводять в досить коротких умовах у автоклаві за температури 250 °С у присутності каталізатора (мідь) 8 %-м розчином гідроксиду натрію. Цей метод використовують у випадку добування гомологів фенолу й резорцину.

### 3) Розклад гідропероксидів

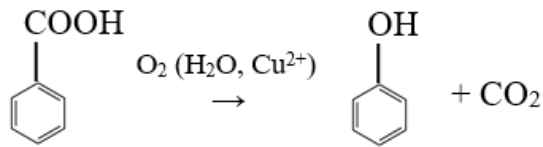
Одним з найпоширеніших методів добування фенолу в промисловості є так званий кумольний метод. Суть методу – окислення ізопропілбензолу до гідропероксиду з подальшим його розкладом на фенол й ацетон:



Ізопропілбензол окислюють у гідропероксид киснем повітря при температурі 110-130 °С у присутності солей металів (заліза, нікелю, кобальту, марганцю). Розклад гідропероксидів проводять розбавленими мінеральними кислотами (сірчана, фосфорна) при температурі 30-60 °С. Після ректифікації реакційної суміші одержують фенол, ацетон і невелику кількість α-метилстиролу.

### Окислювальне декарбосилування бензойної кислоти

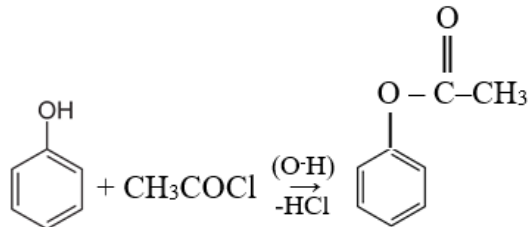
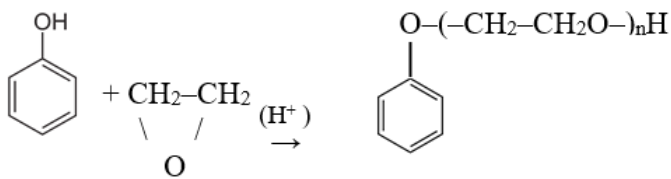
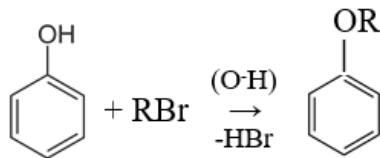
Окислювальне декарбосилування бензойної кислоти проводять за температури 200-300 °С в присутності солей двовалентної міді пропусканням у реактор суміші водяної пари й повітря:



Проміжною речовиною в цьому процесі є саліцилова кислота.

## Реакції фенолів

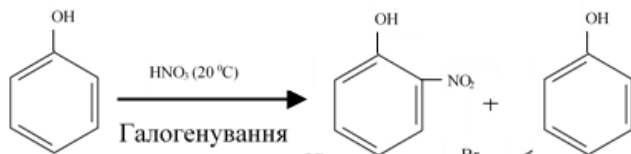
1) Реакції за участю гідроксильної групи:



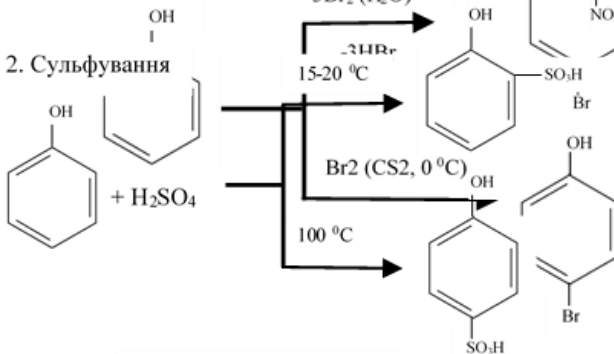
2) Реакції за участю бензольного ядра:

нітрування, сульфонування, галогенування, карбоксилювання

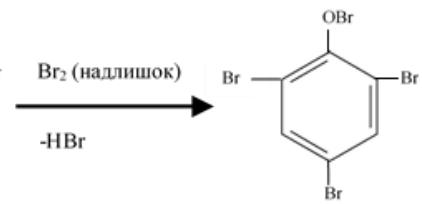
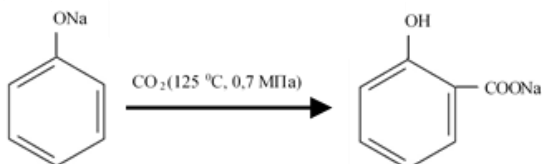
1. Нітрування



2. Сульфонування

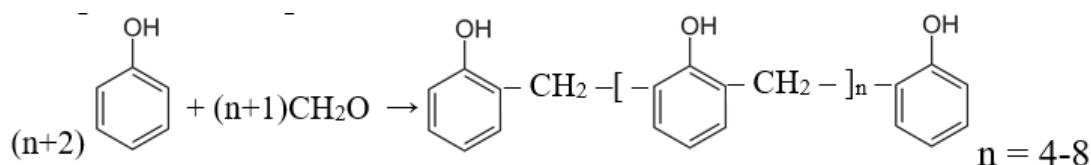


4. Карбоксилювання



### Поліконденсація фенолу з формальдегідом.

Утворення, наприклад, новолачних фенолоформальдегідних олігомерів, проходить за рівнянням:



Особливості утворення фенолоформальдегідних олігомерів (новолачних і резольних) будуть розглядатися у курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС»).

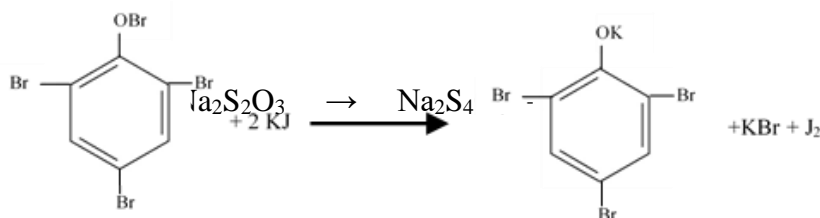
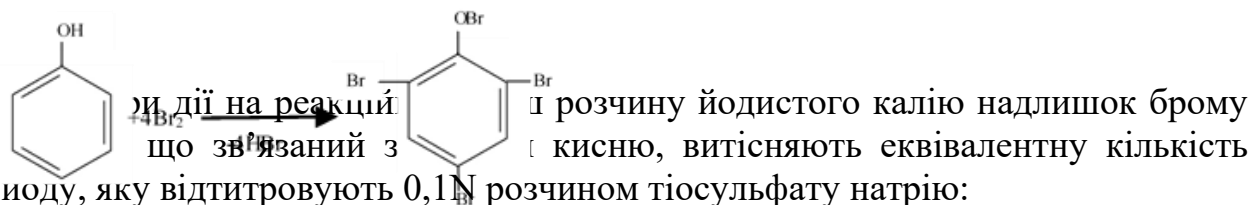
### Аналіз фенолів

Інфрачервоні спектри фенолів містять смуги поглинання в межах 1050-1300 і 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$ , які зумовлені валентними коливаннями зв'язків С–О і О–Н. Ультрафіолетові спектри фенолів залежно від характеру замісників у бензольному ядрі мають смуги поглинання в межах 210-230 і 270-280 нм.

Для ідентифікації фенолів використовують також ряд хімічних реакцій. Однією з них є взаємодія фенолів з хлорангідрідами карбонових кислот у лужному середовищі, в результаті якої утворюються складні ефіри. Найчастіше використовують хлорангідрид бензойної кислоти.

Для якісного визначення фенолів використовують їх реакцію з трихлористим залізом, унаслідок якої реакційна суміш залежно від виду фенолу забарвлюється в будь-який колір. У випадку фенолу – в фіолетовий, крезолу – синій, резорцину – темно-фіолетовий.

Для кількісного визначення фенолу використовують його реакцію з бромом, взятого з надлишком:



## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 10.1

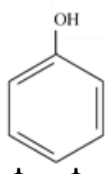
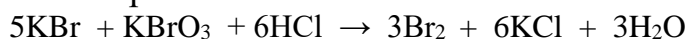
#### Кількісне визначення фенолу

**Реактиви:** фенол; KBr– KBrO<sub>3</sub>, 0,1 н. розчин (0,1 н. розчин бромід-бромату калію готують розчиненням в 1 л дистильованої води 10,0 г KBr і 2,8 г KBrO<sub>3</sub>); HCl, ρ=1190 кг/м<sup>3</sup>; KI, 10 % розчин; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин.

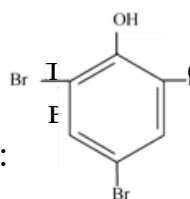
**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; піпетки градуйовані ємністю 10 мл; циліндри мірні ємністю 10 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка, воронки, колба мірна ємністю 500 мл; склянка ємністю 50 мл.

#### Методика роботи

**Метод Коппешаара.** Метод заснований на здатності бромоводню замінювати атоми водню фенольного ядра в орто-і пара-положеннях по відношенню до гідроксилу з утворенням трибромфенолу. Як бромуючий реагент застосовується розчин бромід-бромату калію, з якого при підкисленні виділяється бром:



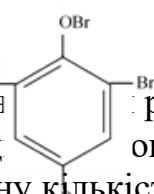
при витримці  
в розчині  
фенолбромід:



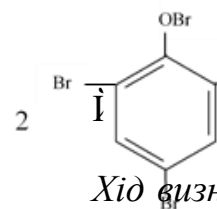
в надлишку вільного бромоводню відбувається  
заміна атомів водню гідроксильної групи та утворюється



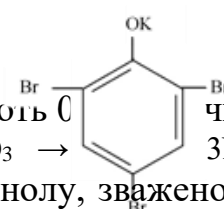
ведення в реакції  
замінив атом водню



розчину йодистого калію вільний бром  
оксильної групи, реагують з йодистим  
калієм, виділяючи еквівалентну кількість йоду за рівнянням:



виділяється, відтитрують  
3I<sub>2</sub> + 6Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →



чином тіосульфату натрію:  
3Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

**Хід визначення.** Близько 1 г фенолу, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у склянці ємністю 50 мл у невеликій кількості дистильованої води, кількісно переносять розчин у мірну колбу і додають до мітки дистильовану воду. Після ретельного перемішування із мірної колби відбирають піпеткою 10 мл розчину, поміщають у конічну колбу та додають 50 мл 0,1 н. розчину бромід-бромату калію і 5 мл концентрованої соляної кислоти. Колбу закривають пробкою і після перемішування витримують при кімнатній температурі 10-15 хв. Потім додають 10 мл 10 % розчину KI (соляну кислоту і розчин KI вносять циліндром) і через кілька хвилин йод,

що виділився, титрують 0,1 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , додаючи в кінці титрування 5-6 крапель крохмалю.

Для аналізу беруть дві проби та паралельно проводять контрольний дослід, вводючи замість досліджуваного розчину 10 мл дистильованої води. З одержаних результатів беруть середнє значення.

Вміст фенолу  $X$  (у%) розраховують за формулою:

$$X = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001567 \cdot 500) / (g \cdot 10)$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,001567 – кількість фенолу, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – наважка фенолу, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливою речовиною є фенол. Фенол отруйний. При тривалій дії на шкіру навіть розведені розчини його можуть викликати ураження, що довго не гояться. Тому при подрібненні фенолу необхідно надягати гумовий фартух та рукавички, а обличчя захищати маскою з органічного скла. У разі потрапляння фенолу на шкіру його необхідно ретельно змити тампоном, змоченим спиртом.

Усі роботи з фенолом слід проводити у вентиляльованих витяжних шафах.

### Контрольні запитання

1. Які трифункціональні гомологи фенолу використовують у промисловості ?
2. Яким чином одержують у промисловості фенол та його гомологи ?
3. Назвіть основні реакції за участю фенола.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз фенолу та його гомологів ?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення фенолу, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

#### Лабораторна робота 10.2

#### Кількісне визначення трикрезолу

*Реактиви:* трикрезол;  $\text{NaOH}$ , 1 %, 10 % розчин;  $\text{KBr}$ –  $\text{KBrO}_3$ , 0,1 н. розчин (0,1 н. розчин бромід-бромату калію готують розчиненням в 1 л дистильованої води 10,0 г  $\text{KBr}$  і 2,8 г  $\text{KBrO}_3$ );  $\text{HCl}$ ,  $\rho=1190 \text{ кг/м}^3$ ;  $\text{KI}$ , 10 %

розчин;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин; формальдегід, 40 % розчин;  $\text{AgNO}_3$ , 1% розчин.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250, 100 мл; піпетки градуйовані ємністю 10 мл; циліндри мірні ємністю 10, 100 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка; воронка; колби мірні ємністю 250, 500 мл; склянка ємністю 250 мл; холодильники кулькові; тиглі Гуча з колбою; електроплитка.

### Методика роботи

Так як розділити суміш ізомерів, що містяться в крезоле, через близькі температури кипіння практично неможливо, визначають сумарний вміст крезолів і різними методами - вміст окремих мономерів. За отриманими даними розраховують вміст ізомерів трикрезолі.

*Визначення сумарного вмісту крезолів.* Для визначення сумарного вмісту крезолів у технічному трикрезолі використовують метод бромовання. Аналіз проводять за методикою, описаною при кількісному визначенні фенолу. Результати аналізу можуть бути розраховані на первинний фенол (див. лаб.р. 10.1). За результатами бромовання можна розрахувати потенційну реакційну здатність трикрезолу по відношенню до формальдегіду, якщо результати аналізу виразити у вигляді *середньої функціональності* суміші крезолів. Середню функціональність суміші  $\Phi$  можна обчислити за такою формулою:

$$\Phi = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,008 \cdot 108,08) / (g \cdot 80) = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,010808) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,008 – кількість бромів, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

108,08 – молекулярна маса крезолу;

80 – атомна маса бромів;

$g$  – наважка трикрезолу, г.

*Визначення вмісту м-крезолу за методом Дітц та Цедівода.* Метод заснований на різній здатності ізомерів вступати в реакцію з бромом: м-крезол утворює трибромполуки, о-і п-крезоли - дибромполуки.

*Хід визначення.* Близько 1 г крезолу, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у склянці 100 мл 1% розчину  $\text{NaOH}$ . Розчин кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 мл і додають дистильовану воду до мітки. Після ретельного перемішування відбирають піпеткою 10 мл розчину, поміщають у конічну колбу з пришліфованою пробкою ємністю 250 мл і додають 50 мл 0,1 н. розчину бромід-бромату калію та 5 мл концентрованої соляної кислоти. Колбу закривають пробкою і вміст енергійно перемішують протягом 1 хв, потім додають 10 мл 10 % розчину  $\text{KI}$  (соляну кислоту і розчин вносять



циліндром) і витримують 1 год. Йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у присутності крохмалю.

Паралельно проводять контрольний дослід, доливаючи в колбу замість досліджуваного розчину 10 мл дистильованої води.

Кількість бромів, що приєднався до суміші крезолів,  $X$  (г) розраховують за формулою:

$$X = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,008 \cdot 250) / (2 \cdot 10) = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,1$$

Коефіцієнт 2 у знаменнику показує, що лише половина бромів, що прореагував, приєднується до крезолів, інша половина витрачається на створення НВг. Якщо позначити вміст  $m$ -крезолу в наважці  $g$  через  $x$ , а вміст  $o$ - і  $n$ -крезолів через  $y = g - x$ , то можна написати рівність:

$$(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,1 = ((380A + 280(g - x)) / 108,08) = 0,74(2g + x)$$

Вміст  $m$ -крезолу  $x$  (у %) можна розрахувати за формулою:

$$x = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 13,52) / g - 200$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

$g$  – наважка крезолу, г.

*Визначення вмісту  $o$ -і  $m$ -крезолів за методом Сейдж і Флек.* Метод заснований на здатності  $m$  і  $o$ -крезолів вступати в реакцію конденсації с формальдегідом в присутності лугу з утворенням смоли,  $n$ -крезол в умовах досліду залишається в розчині.

*Хід визначення.* 3-4 г дослідного трикрезолу, зваженого з точністю до 0,0002 г, поміщають в мірну колбу ємністю 500 мл і доливають до мітки 10 % розчином їдкого натра. Потім 10 мл цього розчину переносять у конічну колбу ємністю 100 мл, додають 5 мл води і 5 мл 40 % нейтралізованого розчину формальдегіду.

Колбу з'єднують із зворотним холодильником і ставлять на киплячу водяну баню (на електроплитке) рівно на 8 хв. Після охолодження в колбу додають при енергійному перемішуванні 20 мл концентрованої соляної кислоти і витримують при кімнатній температурі 2 години. Суміш фільтрують через тигель Гуча, промивають смолу холодною дистильованою водою до негативної реакції на іон хлору (проба з розчином  $\text{AgNO}_3$ ), сушать 1 годину в термостаті при 98–100 °С, а потім в ексікаторі над сірчаною кислотою до постійної маси. Аналізують дві проби.

Сумарний вміст  $o$  і  $n$ -крезолів у досліджуваному трикрезолі дорівнює масі отриманої смоли, помноженої на 0,752.

## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливою речовиною є трикрезол. Крезоли мають різку подразнювальну дію на шкіру. Роботу з крезолами слід проводити у витяжній шафі. Шкіру при попаданні на неї крезол необхідно ретельно протерти тампоном, змоченим спиртом. Під

час роботи з крезолами не можна користуватися газовим пальником, нагрівання слід вести електронагрівальними приладами із закритим обігрівом.

### Контрольні запитання

1. Які трифункціональні гомологи фенолу використовують у промисловості ?
2. Яким чином одержують у промисловості фенол та його гомологи ?
3. Назвіть основні реакції за участю крезолу.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз трикрезолу ?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення трикрезолу, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

#### Лабораторна робота 10.3

##### Кількісне визначення резорцину

*Реактиви:* резорцин;  $\text{KBr} - \text{KBrO}_3$ , 0,1 н. розчин (0,1 н. розчин бромід-бромату калію готують розчиненням в 1 л дистильованої води 10,0 г  $\text{KBr}$  і 2,8 г  $\text{KBrO}_3$ );  $\text{HCl}$ ,  $\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$ ;  $\text{KI}$ , 10 % розчин;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250 мл; піпетки градуйовані ємністю 10 мл; циліндри мірні ємністю 10 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка, воронки, колба мірна ємністю 500 мл; склянка ємністю 50 мл.

##### Методика роботи

Для кількісного визначення резорцину користуються методом бромовання. Реакції, що проходять у процесі аналізу, здійснюються так само, як і при аналізі фенолу за методом Коппешаара.

*Метод Коппешаара.* Метод заснований на здатності броду заміщати атоми водню фенільного ядра в орто-і пара-положеннях по відношенню до гідроксилу з утворенням трибромфенолу. Як бромуючий реагент застосовується розчин бромід-бромату калію, з якого при підкисленні виділяється бром (див. роботу 10.1).

*Хід визначення.* Близько 1 г резорцину, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у склянці ємністю 50 мл у невеликій кількості дистильованої води, кількісно переносять розчин у мірну колбу і додають до мітки дистильовану воду. Після ретельного перемішування із мірної колби відбирають піпеткою 10 мл розчину, поміщають у конічну колбу та додають 50 мл 0,1 н. розчину бромід-бромату калію і 5 мл концентрованої соляної кислоти. Колбу закривають пробкою і після перемішування витримують при кімнатній температурі 10-15 хв. Потім додають 10 мл 10 % розчину  $\text{KI}$  (соляну кислоту і розчин  $\text{KI}$  вносять циліндром) і через кілька хвилин йод,

що виділився, титрують 0,1 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , додаючи в кінці титрування 5-6 крапель крохмалю.

Для аналізу беруть дві проби та паралельно проводять контрольний дослід, вводючи замість досліджуваного розчину 10 мл дистильованої води. З одержаних результатів беруть середнє значення.

Вміст резорцину  $X$  (у %) розраховують за формулою:

$$X = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001835 \cdot 100) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,001835 – кількість резорцину, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – наважка резорцину, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшими шкідливими речовинами є резорцин, а також концентрована соляна кислота. Резорцин має подразнювальну дію на шкіру. У разі потрапляння резорцину на шкіру його необхідно ретельно змити тампоном, змоченим спиртом. У разі потрапляння соляної кислоти на шкіру її необхідно ретельно промити водою.

Усі роботи з резорцином та соляною кислотою слід проводити у вентиляльованій витяжній шафі.

### Контрольні запитання

1. Які трифункціональні гомологи фенолу використовують у промисловості?
2. Яким чином одержують у промисловості фенол та його гомологи?
3. Назвіть основні реакції за участю резорцину.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз резорцину?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення резорцину, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

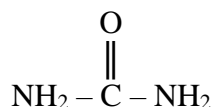
## 11. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

До амідформальдегідних олігомерів належать олігомери, що утворюються в результаті поліконденсації формальдегіду з карбамідом (сечовиною) і меламіном.

#### 11.1. Карбамід (сечовина)

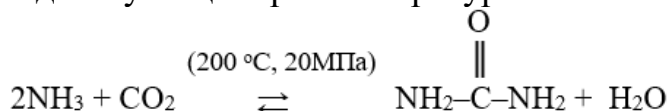
Карбамід, більш відомий під назвою *сечовина*, є повним амідом вугільної кислоти. Карбамід – безбарвна кристалічна речовина, розчинна у воді, метанолі, етанолі й нерозчинна у бензолі, діетиловому ефірі, хлороформі:



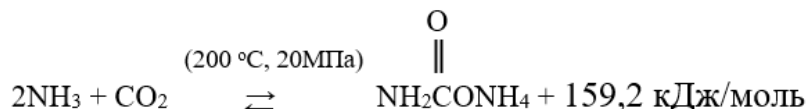
Молекулярна маса	60,06
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1335,0
Температура плавлення, °С	132,7

### Методи синтезу карбаміду

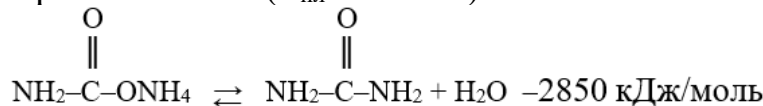
Основний промисловий метод добування карбаміду – взаємодія аміаку з діоксидом вуглецю при температурі 200 °С і тиску 20 МПа:



Спочатку при взаємодії аміаку з діоксидом вуглецю утворюється карбамат амонію:



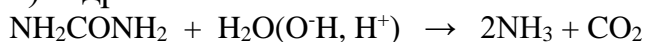
Карбонат амонію є досить нестійкою речовиною і вже при 60-70 °С розкладається з виділенням вихідних продуктів. Тому процес взаємодії аміаку з діоксидом вуглецю відбувається при високому тиску (20 МПа). Дегідратація карбамату амонію протікає в рідинній фазі, тобто коли карбамат амонію розплавлений ( $T_{\text{пл}} = 145\text{ }^\circ\text{C}$ ):



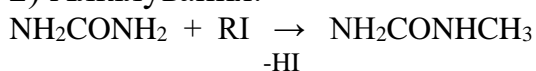
Для зміщення рівноваги у бік утворення карбаміду в реакцію вводять надлишок аміаку (200 % теоретичного).

### Реакції за участю карбаміду

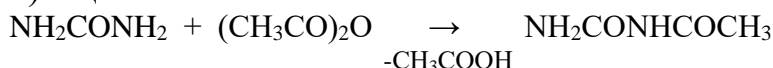
1) Гідроліз:



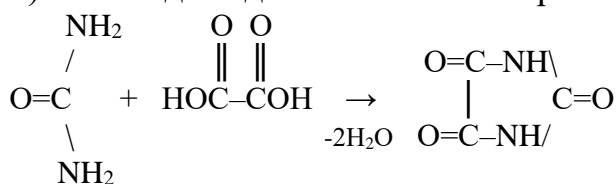
2) Алкілування:

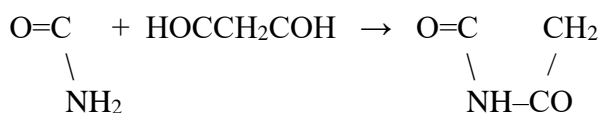


3) Ацетилювання:

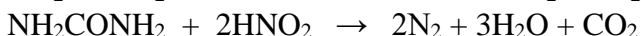
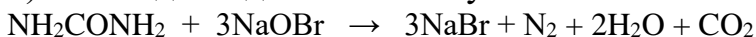


4) Взаємодія з двохосновними карбоновими кислотами:





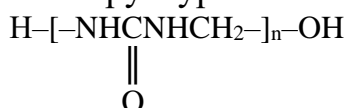
5) Розклад з виділенням азоту:



6) Поліконденсація карбаміду з формальдегідом:

Склад і будова продуктів поліконденсації карбаміду з формальдегідом зумовлені рядом факторів (температура, співвідношення реагентів, рН середовища та ін.), особливості яких будуть розглядатися у курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС»).

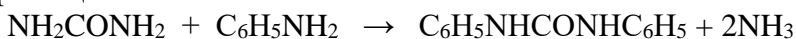
Олігомер лінійної структури має вигляд:



### Аналіз карбаміду

Інфрачервоні спектри карбаміду і його похідних містять сильні смуги поглинання, що зумовлені валентними коливаннями груп C=O (1660 см<sup>-1</sup>) і NH<sub>2</sub> (3400 см<sup>-1</sup> і 3500 см<sup>-1</sup>).

Якісною реакцією на карбамід є біуретова реакція, що полягає в перетворенні карбаміду при нагріванні в біурет, який при дії сульфату міді в лужному середовищі перетворюється у комплексну сполуку червоно-фіолетового кольору. Для кількісного визначення карбаміду використовують його реакцію з аніліном :



Осад дифенілкарбаміду, який утворюється в результаті цієї реакції, відфільтровують, сушать при 100 °С і зважують. Вміст карбаміду, % визначають:

$$X = (60,05 \cdot a \cdot 100) / (212,25g),$$

де *a*, *g* – маса відповідно осаду і проби, г;

60,05 і 212,25 – молекулярна маса відповідно карбаміду і дифенілкарбаміду, г.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 11.1

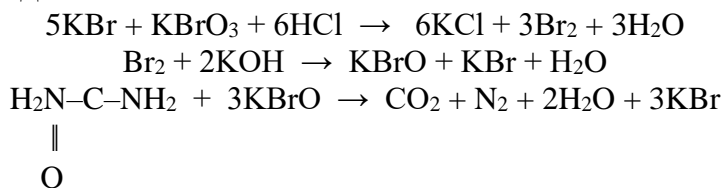
#### Кількісне визначення карбаміду

*Реактиви:* карбамід; KBr– KBrO<sub>3</sub>, 0,1 н. розчин (0,1 н. розчин бромід-бромату калію готують розчиненням в 1 л дистильованої води 10,0 г KBr і 2,8 г KBrO<sub>3</sub>); HCl, ρ=1190 кг/м<sup>3</sup>; KOH, 25 % розчин; KI, 10 % розчин; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин.

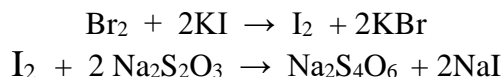
*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 500мл; циліндри мірні ємністю 10, 25, 50 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка, воронка, колба мірна ємністю 500 мл.

### Методика роботи

*Метод Бородіна-Плену.* Метод заснований на здатності бромноватистоокислих солей розкласти сечовину з виділенням діоксиду вуглецю, азоту та води:



Надлишок бромовиділяє з йодистого калію йод, який відтитрують розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



За кількістю бромовиділяють, що вступив у реакцію, визначають вміст сечовини.

*Хід визначення.* Близько 1 г сечовини, зваженої з точністю до 0,0002 г, розчиняють у мірній колбі дистильованої води і доливають воду до мітки. У конічну колбу наливають з бюретки 50 мл розчину бромід-бромату калію та 5 мл соляної кислоти ( $\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$ ). Суміш добре перемішують і доливають 12 мл розчину KOH, колір розчину змінюється при цьому від коричневого до світло-жовтого. Колбу закривають пробкою і через 5 хв доливають 30 мл дистильованої води та піпеткою 10 мл розчину сечовини. Після перемішування вміст колби нейтралізують кількома краплями 1 н. розчину HCl до жовто-коричневого забарвлення (необхідно уникати надлишку кислоти!), перемішують і витримують 1 годину при кімнатній температурі. Потім доливають 20 мл 10% розчину KI та 10 мл соляної кислоти ( $\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$ ). Йод, що виділився, відтитрують 0,1 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , додаючи в кінці титрування крохмаль.

Для аналізу беруть дві проби та паралельно проводять контрольний дослід, вводючи замість розчину сечовини 10 мл дистильованої води.

З одержаних результатів беруть середнє значення.

Вміст сечовини X (у %) розраховують за формулою:

$$X = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001 \cdot 50 \cdot 100) / g$$

де  $V_1$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – обсяг 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,001 – кількість сечовини, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – наважка сечовини, г.

## ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливою речовиною є концентрована соляна кислота. У разі потрапляння соляної кислоти на шкіру її необхідно ретельно промити водою.

Усі роботи з соляною кислотою слід проводити у вентиляваній витяжній шафі.

## Контрольні запитання

1. Для виробництва яких олігомерів використовують сечовину?
2. Яким чином одержують у промисловості сечовину?
3. Назвіть основні реакції за участю сечовини.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз сечовини?

## ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення сечовини, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

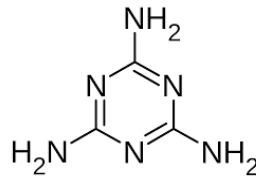
### 11.2 Меламін

#### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Меламін (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин), або триамід ціанурової кислоти - безбарвна кристалічна речовина, розчинна в рідкому аміаку, розчинах гідроксиду натрію й калію і погано розчинна у воді, етиловому спирті, етиленгліколі, гліцерині. Найкращі розчинники для меламіну – етаноламін і ефіри етиленгліколю.

Меламін - слабка, але сильніша, ніж сечовина, основа: водні розчини меламіну мають слаболужну реакцію.

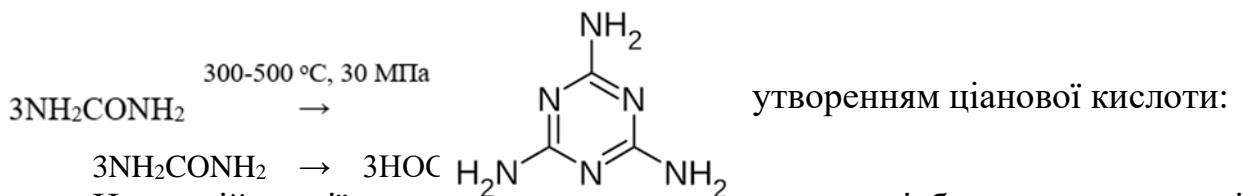
Структурна формула меламіну:



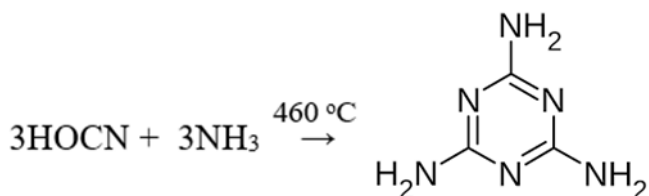
Молекулярна маса	126,12
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1571,0
Температура плавлення, °C	250,0

#### Методи добування меламіну

Один з найпоширеніших методів добування меламіну в промисловості – нагрівання карбаміду за температури 300-500 °C і тиску 20-30 МПа:

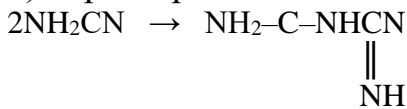


На другій стадії цього процесу відбувається реакція в адіабатичному реакторі за температури 460 °C, ціанова кислота реагує з аміаком з утворенням меламіну:

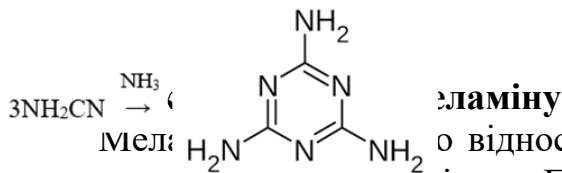
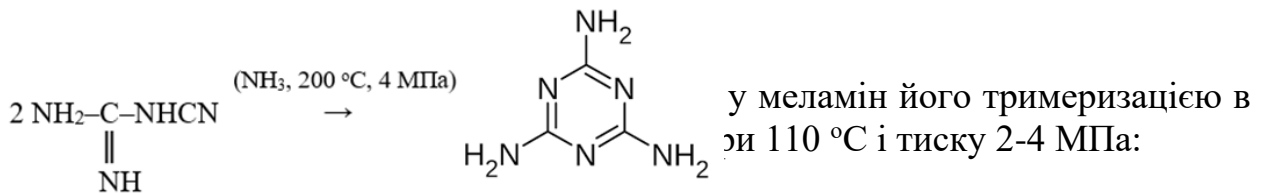


Інший метод добування меламіну в промисловості базується на використанні як вихідну речовину ціанаміду. Цей метод є багатостадійним і включає такі стадії:

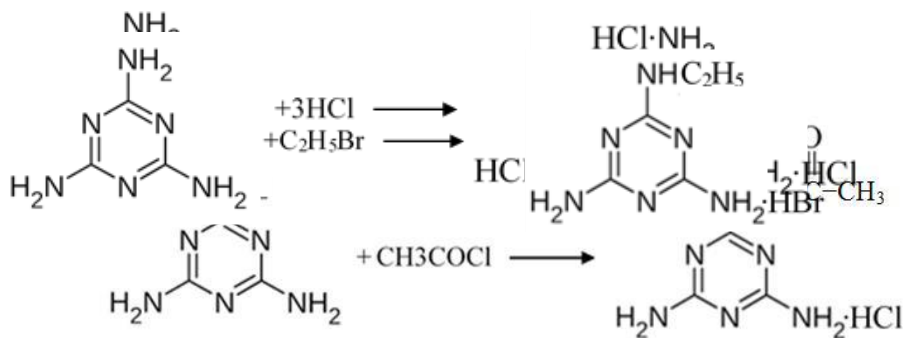
1) перетворення ціанаміду в диціандіамід:



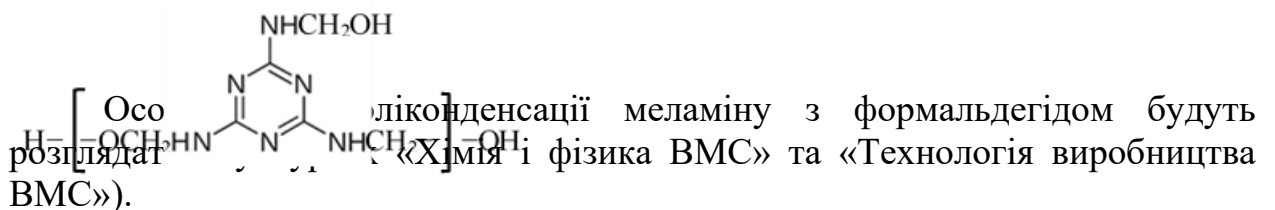
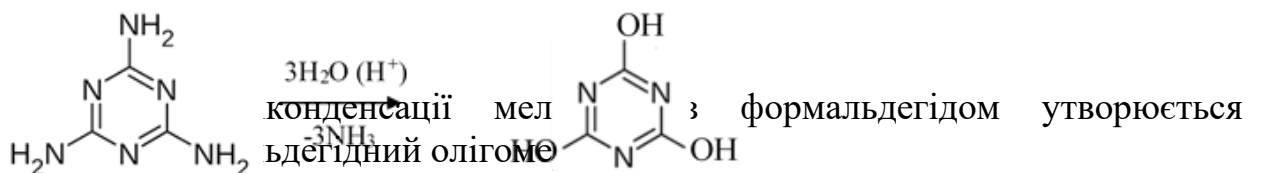
2) конденсація диціандіаміду в меламін :



Меламін є відносно сильний луг і в хімічному відношенні поводить ся як слабкий луг. При взаємодії з мінеральними кислотами меламін утворює солі, а при взаємодії з галогеналкілами й хлорангідрідами карбонових кислот – алкіл-і ацилпохідні:



При нагріванні у присутності мінеральних кислот меламін гідролізується до ціанурової кислоти:





Якісне визначення меламіну базується на його гідролітичному розкладі до ціанурової кислоти, яка при взаємодії з аміачним розчином гідроксиду міді утворює мідноаміачну сіль фіолетового кольору.

Іншою якісною реакцією на меламін є взаємодія меламіну з неокарміном, внаслідок чого реакційна суміш забарвлюється в жовтий колір.

Кількісне визначення меламіну полягає в розкладі меламіну до ціанурової кислоти в присутності 45 %-ї фосфорної кислоти з наступним фільтруванням, сушінням (при 100 °С ) і зважуванням кристалів ціанурової кислоти.

$$X = (0,9771 \cdot a \cdot 100) / g,$$

де  $a, g$  – маса відповідно ціанурової кислоти і полімеру, г;  
0,9771 – маса ціанурової кислоти, що відповідає 1 г меламіну.

### **ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА**

#### **Лабораторна робота 11.2**

#### **Кількісне визначення меламіну**

**Реактиви:** меламін; щавлева кислота, 20% розчин у спирті-ректифікаті; етиловий спирт-ректифікат;  $H_2SO_4$ , 1 н. розчин;  $KMnO_4$ , 0,05 н. розчин (0,05 н. розчин  $KMnO_4$  готують розчиненням 1,58 г  $KMnO_4$  в 1 л дистильованої води); лід.

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 50, 250 мл; склянки хімічні ємністю 100 мл; циліндри мірні ємністю 10, 100 мл; аналітичні терези; титрувальна бюретка; воронка; фільтри Шотта; колба Бунзена; піпетка ємністю 5 мл.

#### **Методика роботи**

**Хід визначення.** Приблизно 0,1 г меламіну, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють при нагріванні в конічній колбі ємністю 50 мл у 20 мл дистильованої води до повного розчинення проби. Отриманий розчин охолоджують і при безперервному перемішуванні зливають у склянку, в який попередньо налито 5 мл 20% розчину щавлевої кислоти. Для кількісного перенесення досліджуваного зразка колбочку ретельно обполіскують 5 мл дистильованої води, яку доливають у склянку.

Суміш витримують при температурі нижче 4 °С протягом 30 хв, потім фільтрують через фільтр Шотта, використовуючи для повного перенесення осаду частину фільтрату. Осад на фільтрі промивають 5 разів порціями спирту-ректифікату по 5 мл, попередньо охолодженого до температури нижче 4 °С. Промитий осад сушать при 105 °С протягом 30 хв, розчиняють у 100 мл 1 н. сірчаної кислоти, нагрівають до 70 °С та титрують 0,05 н. розчином  $KMnO_4$  до слабкого, що зберігається протягом 1 хв світло-фіолетового забарвлення.

Вміст меламіну  $X$  (у %) розраховують за формулою

$$X = (V \cdot F \cdot 0,00315 \cdot 100) / g$$

де  $V$  – обсяг 0,05 н. розчину  $KMnO_4$ , витраченого на титрування, мл;  
 $F$  – поправочний коефіцієнт 0,05 н. розчину  $KMnO_4$ ;

0,00315 – кількість меламіну, що відповідає 1 мл точно 0,05 н. розчину  $\text{KMnO}_4$ , г;

g – наважка меламіну, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливою речовиною є розчин сірчаної кислоти. У разі потрапляння розчину сірчаної кислоти на шкіру її необхідно ретельно промити водою.

### Контрольні запитання

1. Для виробництва яких олігомерів використовують меламін?
2. Яким чином одержують у промисловості меламін?
3. Назвіть основні реакції за участю меламіну.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз меламіну?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення меламіну, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

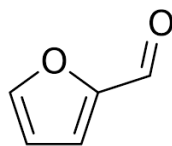
## 12. МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ФУРАНОВИХ ПОЛІМЕРІВ

Фуранові полімери – високомолекулярні сполуки на основі похідних фурану – фурфуролу, фурилового спирту й фурфуриліденкетонів.

### 12.1. Фурфурол

#### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Свіжоперегнаний фурфурол – безбарвна прозора масляниста рідина із запахом свіжоспеченого житнього хліба.



Молекулярна маса	96,08
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1159,8
Температура плавлення, °С	-38,7
Температура кипіння, °С (60 мм рт.ст.)	161,7
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,5261

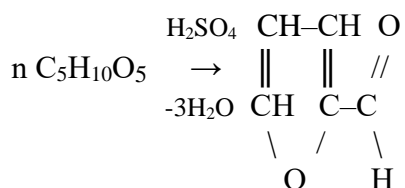
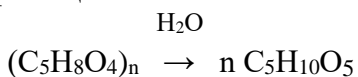
Фурфурол добре розчинний у етиловому спирті, діетиловому ефірі, ацетоні, а також у воді. При зберіганні фурфурол через окислення киснем повітря швидко забарвлюється в коричневий колір. Тому його зберігають під інертним газом у присутності стабілізаторів (триетаноламін).

Температура спалаху фурфуролу 56 °С. З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші: нижня межа вибуховості 2,1 об'ємн. %.

## Методи добування фурфуролу

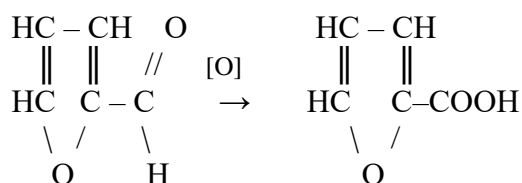
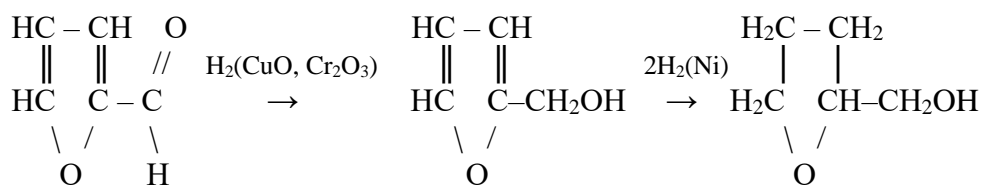
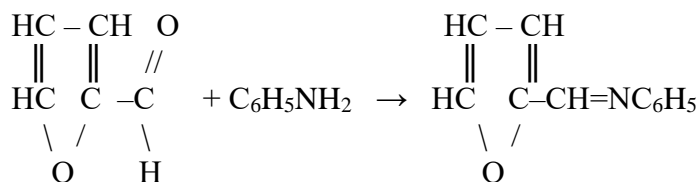
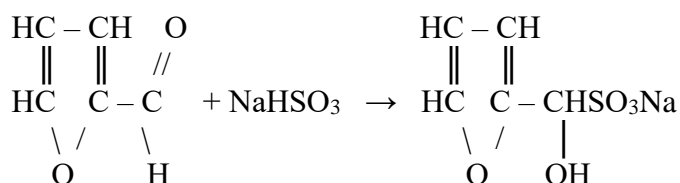
Основна вихідна сировина для виробництва фурфуролу в промисловості - побічні продукти сільськогосподарського виробництва (кукурудзяні качани, соняшникова лузга), а також деревина і очерет, що містять значну кількість пентозанів – полісахаридів складу  $(C_5H_8O_4)_n$ .

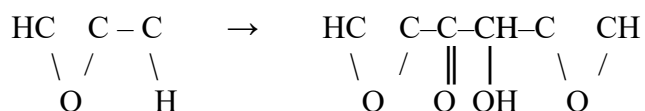
Процес добування фурфуролу в цьому випадку полягає в гідролітичному розщепленні пентозанів до пентоз з подальшою їх дегідратацією:



## Реакції за участю фурфуролу

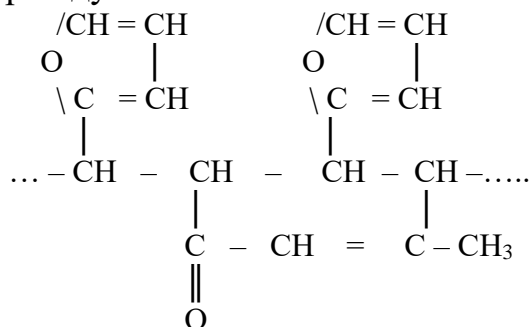
Фурфурол здатний брати участь у реакціях, що характерні для альдегідів:





Через наявність високореакційної альдегідної групи, а також подвійних зв'язків і рухомих атомів водню у фурановому ядрі фурфурол проявляє високу реакційну здатність у реакціях полімеризації і поліконденсації.

В результаті полімеризації і поліконденсації фурфуролу утворюється полімер виду



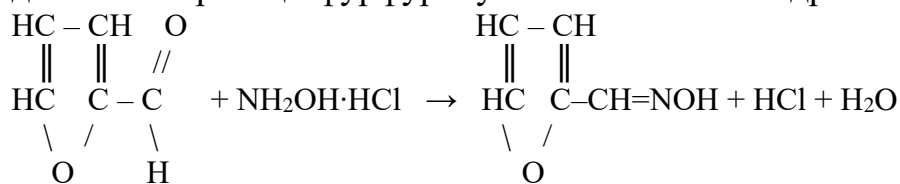
Особливості полімеризації і поліконденсації фурфуролу будуть розглядатися у курсах «Хімія і фізика ВМС» та «Технологія виробництва ВМС»

### Аналіз фурфуролу

Інфрачервоні спектри фурфуролу поряд із смугами поглинання групи C=O (1715-1695 см<sup>-1</sup>) містять також смуги поглинання, що зумовлені валентними коливаннями зв'язків C–H фуранового циклу (3165-3125 см<sup>-1</sup>).

Для якісного визначення фурфуролу використовують його реакції з аніліном і бензидином у присутності оцтової кислоти, завдяки яким реакційна суміш забарвлюється у червоний і фіолетовий кольори.

Кількісне визначення фурфуролу полягає в титруванні соляної кислоти, що виділяється в реакції фурфуролу з солянокислим гідроксил аміном:



## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 12.1

#### Кількісне визначення фурфуролу

**Реактиви:** фурфурол; солянокислий гідроксиламін, 1н. водний або спиртовий розчин (1н. розчин солянокислого гідроксиламіну готують розчиненням 70 г реактиву в 1 л води або спирту); NaOH, 0,5н. розчин; бромфеноловий синій, 0,1 % розчин (0,1 % розчин бромфенолового синього готують розчиненням 0,1 г індикатора в 100 мл 30 % спирту) NaHSO<sub>3</sub>, 0,1 н. розчин; йод, 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин; оцтовокислий фенілгідазин; діетиловий ефір; петролейний ефір.

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250, 500 мл; піпетки ємністю 20, 25 мл; крапельниця або піпетка Лунге–Рея;

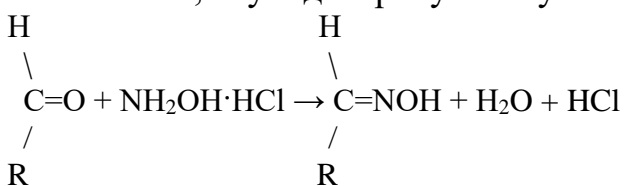
циліндр мірний ємністю 100 мл, терези аналітичні, мірна колба ємністю 100 мл; титрувальна бюретка; воронка; скляні палички; воронка Бюхнера з колбою Бунзена .

### Методика роботи

*Метод оксимування.*

Перед аналізом необхідно перевірити рН фурфуролу та довести його до 7.

*Хід визначення.* Метод заснований на здатності фурфуролу, як і альдегідів реагувати із солянокислим або сірчанокислим гідроксиламіном з утворенням оксимів. При цьому виділяється еквімолекулярна фурфуролу кількість кислоти, яку відтитрують лугом:



Аналіз розчинних у воді альдегідів проводять у водних розчинах; аналіз нерозчинних у воді альдегідів – у спиртових чи спирто-водних розчинах. Як індикатор при титруванні кислоти, що виділилася, застосовують бромфеноловий синій. Якщо фурфурол повільно реагує, необхідна тривала витримка до титрування кислоти.

З рівняння реакцій слід, що на 1 моль фурфуролу витрачається 1 моль лугу, і, отже, 1 мл 0,5 н. розчину лугу витрачається на  $K$  грамів фурфуролу:

$$K = (M \cdot 0,5) / 1000$$

де  $M$  - молекулярна маса фурфуролу.

Для фурфуролу  $K = 0,04804$  г.

У конічну колбу вносять піпеткою 20 мл розчину солянокислого гідроксиламіну і зважену з точністю до 0,0002 г наважку (0,3-0,5 г) аналізованого фурфуролу, який попередньо нейтралізують по бром феноловому синьому. Колбу закривають пробкою, вміст перемішують і витримують 30-60 хв. Потім в колбу приливають 100 мл дистильованої води і кислоту, що виділилася, титрують розчином їдкого натру.

Для аналізу беруть дві проби; паралельно проводять контрольний дослід без наважки фурфуролу. При титруванні фарбування аналізованих проб доводять до фарбування контрольної проби. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст фурфуролу  $X$  в %, розраховують за формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,04804 \cdot 100] / g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,5 н. розчину NaOH, визначений на титрування робочої проби, мл;

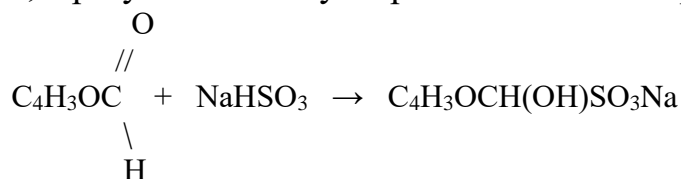
$V_2$  - об'єм 0,5 н. розчину NaOH, визначений на титрування контрольної проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,5 н. розчину NaOH;

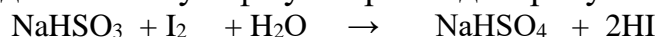
0,04804 – маса фурфуролу, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,5 н. розчину NaOH, г;

g – маса фурфуролу, що аналізується, г.

*Метод Руннера.* Аналіз заснований на реакції фурфуролу з бісульфітом натрію, в результаті якої утворюється стійкий продукт приєднання:



Надлишок бісульфіту натрію відтитровують розчином йоду:



*Хід визначення.* 0,9-1 г фурфуролу, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у мірній колбі в 100 мл дистильованої води. Після ретельного перемішування з мірної колби відбирають піпеткою 25 мл розчину і поміщають у конічну колбу, потім додають із бюретки або піпеткою 50 мл розчину NaHSO<sub>3</sub>. Вміст колби ретельно перемішують, витримують 10-15 хв у темряві та титрують надлишок бісульфіту натрію 0,1 н. розчином йоду.

Для аналізу беруть дві проби, паралельно ставлять контрольний долвід, у якому замість розчину фурфуролу доливають 25 мл дистильованої води. З отриманих результатів до розрахунку приймають середній.

Вміст фурфуролу X (у %) розраховують за формулою :

$$X = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,004804 \cdot 100 \cdot 100) / (g \cdot 25)$$

де V<sub>1</sub> – обсяг 0,1 н. розчину йоду, витраченого на титрування контрольної проби, мл;

V<sub>2</sub> – обсяг 0,1 н. розчину йоду, витраченого на титрування робочої проби, мл;

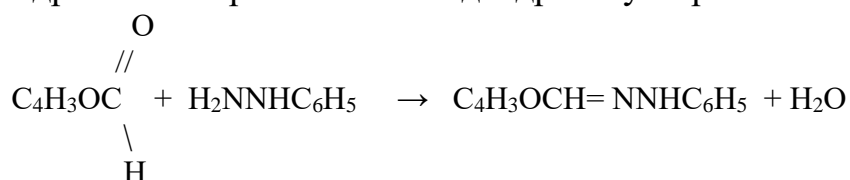
F – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину йоду;

0,0048 – кількість фурфуролу, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину йоду, г;

g – наважка фурфуролу, г.

*Метод Толленсу.*

Аналіз заснований на здатності фурфуролу створювати з фенілгідразином нерозчинний осад гідразону за рівнянням:



За кількістю одержуваного гідразону визначають вміст фурфуролу.

*Хід визначення.* Близько 2 г фурфуролу, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у колбі в 200 мл дистильованої води, доливають 45 мл розчину оцтовокислого фенілгідразину і добре перемішують.

Пластівцевий осад, що випав, відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають водою і сушать в термостаті при 40–50 °С. Висушений осад розчиняють у невеликій кількості діетилового ефіру і осаджують

фенілгідрозон петролейним ефіром. Кристали фенілгідрозону відфільтровують і сушать до постійної маси при 40–50 °С. Чистоту продукту перевіряють за температурою плавлення (97–98 °С).

Проводять два паралельні визначення.

Вміст фурфуролу  $X$  (у %) розраховують за формулою :

$$X = (96a \cdot 100) / 186g$$

де  $a$  - маса отриманого фенілгідрозону, г;

96 і 186 – молекулярні маси фурфуролу та фенілгідрозону;

$g$  – наважка фурфуролу, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливою речовиною є фурфурол. Пари фурфуролу дратують слизові оболонки очей та верхніх дихальних шляхів. Усі роботи з фурфуролом слід проводити у вентильованій витяжній шафі. У разі потрапляння розчину фурфуролу на шкіру її необхідно ретельно промити водою.

### Контрольні запитання

1. Для виробництва яких олігомерів використовують фурфурол?
2. Яким чином одержують у промисловості фурфурол?
3. Назвіть основні реакції за участю фурфуролу.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз фурфуролу?

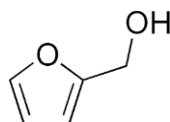
### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення фурфуролу, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

## 12.2 Фурфуриловий спирт

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

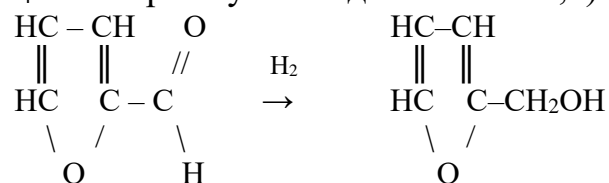
Фурфуриловий спирт використовують у виробництві фурфурилових полімерів.



Молекулярна маса	98,10
Густина, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1128,2
Температура плавлення, °С	-14,6
Температура кипіння, °С (20 мм рт.ст.)	170,0
Показник заломлення $n_D^{23}$	1,4851

Це безбарвна рідина, добре розчинна у воді і в багатьох органічних розчинниках. При вдиханні фурфурилового спирту виникають запаморочення й утруднення дихання. З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші складу 1,8–16,3 об'ємн. %.

У промисловості фурфуроловий спирт добувають гідруванням фурфуролу при температурі 95-100 °С і тиску у присутності оксидів міді і хрому (CuO і CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в молярному співвідношенні 1:0,7):



У хімічному відношенні фурфуроловий спирт поводить себе аналогічно іншим спиртам.

При поліконденсації фурфуролового спирту утворюється фурфуроловий олігомер лінійної структури:

### ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

#### Лабораторна робота 12.2

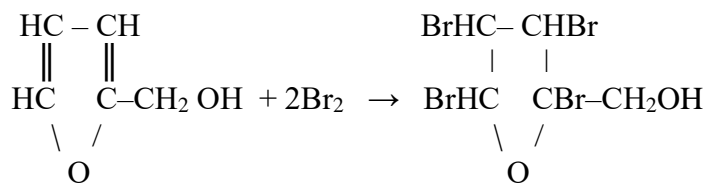
#### Кількісне визначення фурфуролового спирту

**Реактиви:** фурфуроловий спирт; дибромпіридинсульфат, 0,1 н. розчин (Для приготування 0,1 н. розчину дибромпіридинсульфату у три конічні колби ємністю 250 мл наливають по 40 мл крижаної оцтової кислоти. У першу колбу додають 16 г сухого чистого піридину і суміш охолоджують; у другу - 20 г концентрованої сірчаної кислоти ( $\rho=1840 \text{ кг/м}^3$ ) і суміш охолоджують. Обидва охолоджені розчини змішують. У третю колбу приливають 16 г бром у і після охолодження вміст третьої колби вливають у отриману раніше суміш і розбавляють до 2000 мл крижаною оцтовою кислотою. Розчин зберігають у темній склянці з автоматичною бюреткою); оцтова кислота крижана; Hg(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5% розчин у крижаній оцтовій кислоті (2,5% розчин оцтовокислої ртуті готують розчиненням 25 г солі ртуті в 1 л крижаної оцтової кислоти); KI, 30 % водний розчин; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1 н. розчин; крохмаль, 1 % розчин.

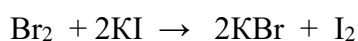
**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; мірна колба ємністю 100 мл; піпетки ємністю 10 мл; крапельниця для взяття проби; циліндри мірні ємністю 25 мл, терези аналітичні; титрувальна бюретка; воронка.

#### Методика роботи

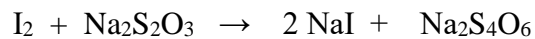
Метод заснований на здатності фурфуролового спирту приєднувати бром за реакцією:



Йод, що виділився при взаємодії надлишку бром у з йодистим калієм, відтитрують розчином тіосульфату натрію:







Як бромуючий розчин застосовують розчин дибромпіридинсульфату.

*Хід визначення.* 0,15–0,20 г фурфурилового спирту, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у мірній колбі в 20 мл дистильованої води і додають до мітки крижану оцтову кислоту. У конічну колбу наливають 10 мл ретельно перемішаного розчину та додають 50 мл розчину дибромпіридинсульфату. Закриту пробкою колбу залишають на 1 годину в темряві. Після цього в колбу додають 15 мл розчину KI, перемішують і титрують йод, що виділився, розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , додаючи в кінці титрування крохмаль.

Аналізують дві проби та паралельно проводять контрольний дослід, вводячи замість досліджуваного розчину 10 мл 80 % оцтової кислоти. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Якщо до конічної колби після введення дибромпіридинсульфату додати 20 мл розчину оцтовокислої ртуті, бромовання проходить протягом 10 хв.

Вміст фурфурилового спирту  $X$  (у %) розраховують за формулою :

$$X = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0024525 \cdot 10 \cdot 100] / g;$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , визначений на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  - об'єм 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , визначений на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

0,0024525 – маса фурфурилового спирту, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1 н. розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

$g$  – маса фурфурилового спирту, що аналізується, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливою речовиною є фурфуриловий спирт, а також крижана оцтова кислота. Пари фурфурилового спирту у великих концентраціях викликають запаморочення та нудоту. Крижана оцтова кислота при потраплянні на шкіру може викликати опіки. Роботу слід проводити у вентиляльованій витяжній шафі. У разі потрапляння розчинів на шкіру її необхідно ретельно промити водою.

### Контрольні запитання

1. Для виробництва яких полімерів використовують фурфуриловий спирт?
2. Яким чином одержують у промисловості фурфуриловий спирт?
3. Назвіть основні реакції за участю фурфурилового спирту.
4. Як провести якісний і кількісний аналіз фурфурилового спирту?

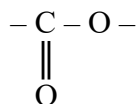
### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення фурфурилового спирту, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

## 13 МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА СКЛАДНИХ ПОЛІЕФІРІВ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Складні поліефіри (поліестери) – високомолекулярні сполуки, які містять в основному ланцюгу складноефірну групу



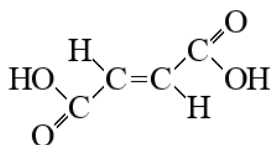
Такі полімери утворюються внаслідок поліконденсації двоосновних карбонових кислот та їх похідних (хлорангідридів, ангідридів, ефірів) з гідроксилвмісними сполуками, які включають дві і більше гідроксильних груп. До складних поліефірів відносяться поліетилентерефталат, дифлон, поліакрилати, алкідні смоли, ненасичені поліефіри.

### 13.1 Двоосновні карбонові кислоти та їх похідні

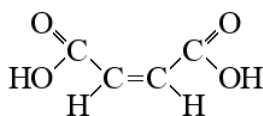
Адипінова кислота  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

Себацінова кислота  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$

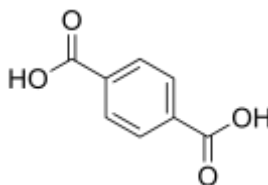
Фумарова кислота



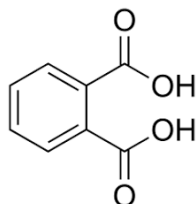
Малеїнова кислота



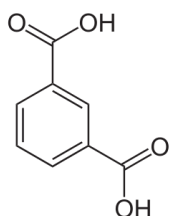
Терефталъова кислота



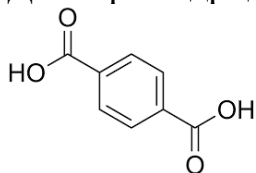
Фталъова кислота



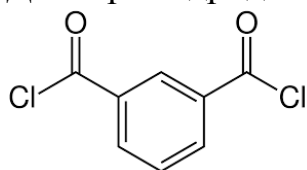
Ізофталъова кислота



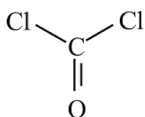
Дихлорангідрид терефталової кислоти



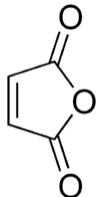
Дихлорангідрид ізопфталової кислоти



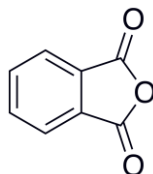
Дихлорангідрид вугільної кислоти (фосген)



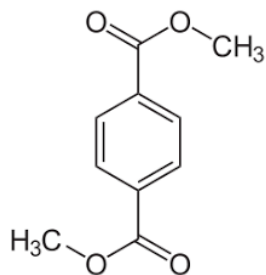
Малеїновий ангідрид



Фталовий ангідрид

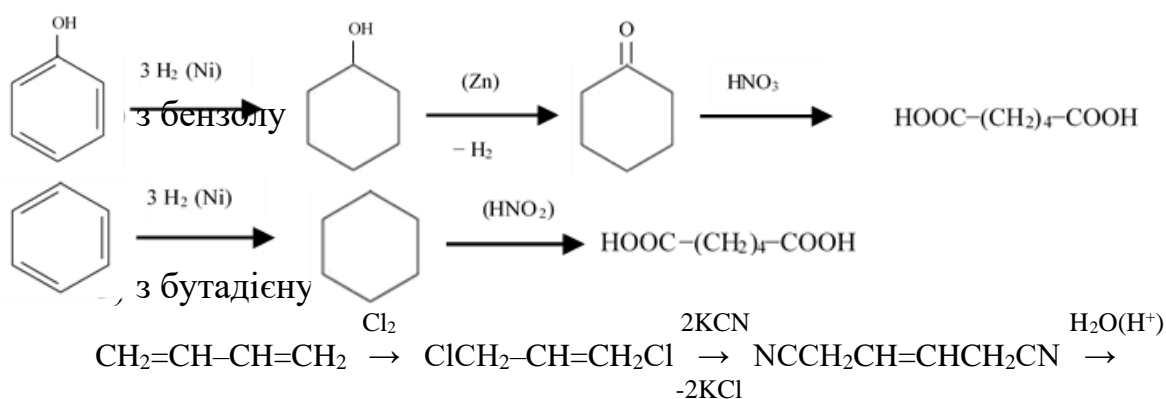


Диметилтерефталат

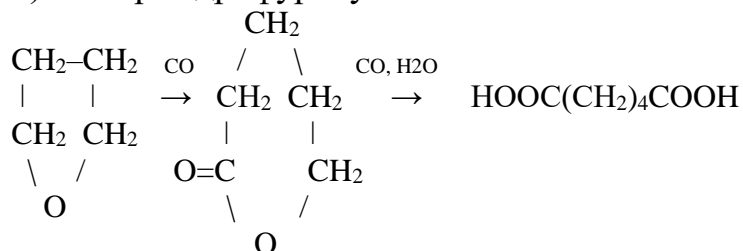


**Методи добування двоосновних карбонових кислот та їх похідних**  
Для добування в промисловості *адипінової кислоти* використовують такі методи :

1) з фенолу



4) з тетрагідрофурану



5) з акрилонітрилу



Адипінова кислота – біла кристалічна речовина, добре розчинна у спирті і гарячій воді.

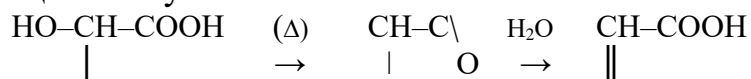
Молекулярна маса	146,14
Густина, $\rho_4^{25}$ , кг/м <sup>3</sup>	1360,0
Температура плавлення, °С	152 -153
Температура кипіння, °С (100 мм рт.ст.)	265

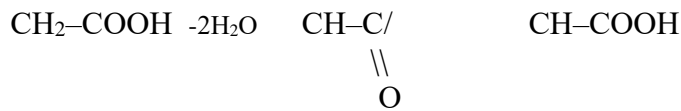
Себацінова кислота – безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна в діетиловому спирті і діетиловому ефірі.

Молекулярна маса	202,24
Густина, $\rho_4^{25}$ , кг/м <sup>3</sup>	1207
Температура плавлення, °С	134,5
Температура кипіння, °С (20 мм рт.ст.)	352

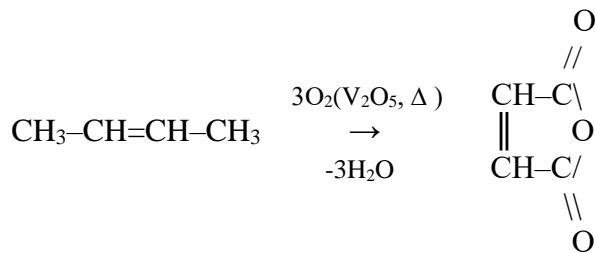
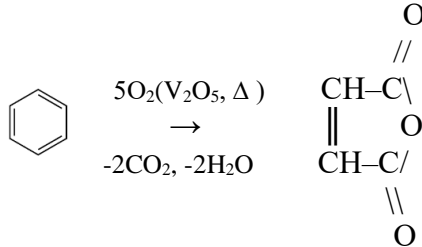
Себацінову кислоту добувають двома способами. Перший з них полягає в лужному розкладі рицинової олії при 270 °С у автоклаві; другий – в електролізі 20 %-го метанольного розчину натрійової солі монометилового ефіру адипінової кислоти.

Малеїнову кислоту та її ангідрид за лабораторних умов добувають дегідратацією яблучної кислоти:



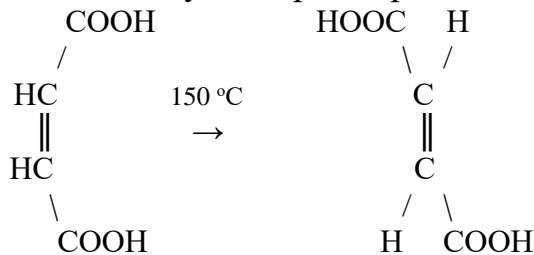


Промисловий метод добування *малеїнового ангідриду* полягає в окисленні бензолу і 1-бутену киснем повітря у присутності пентаоксиду ванадію при 400-450 °С:



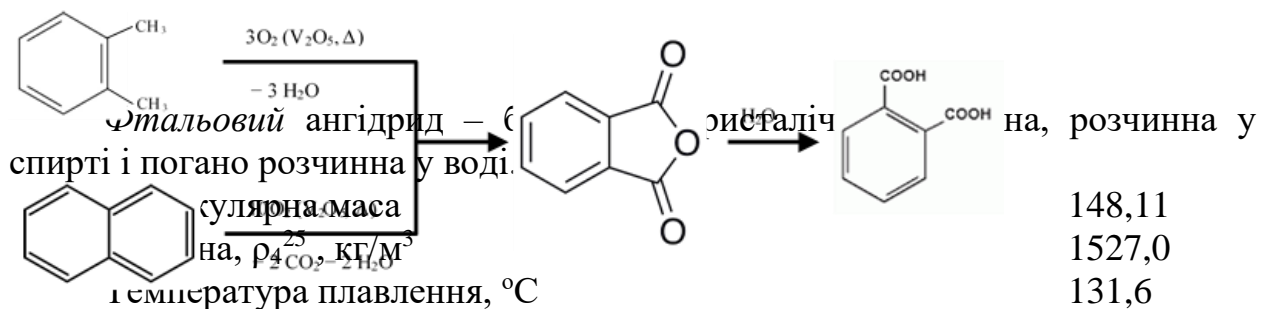
*Малеїнова кислота* – безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді і багатьох органічних розчинниках. При нагріванні в оцтовому ангідриді вона перетворюється у *малеїновий ангідрид*, що являє собою білу кристалічну речовину, добре розчинну у воді, етиловому спирті й бензолі.

*Фумарову кислоту* в промисловості добувають нагріванням *малеїнової кислоти* в *малеїновому ангідриді* при 150 °С:



*Фумарова кислота* – біла кристалічна речовина, розчинна в гарячій воді й спирті.

*Фтальова (бензол-1,2-дикарбонова) кислота* утворюється при гідролізі *стального ангідриду*, який, в свою чергу, добувають у промисловості окисленням *о-ксилолу* або *нафталіну* у присутності пентаоксиду ванадію при температурі 400-450 °С:



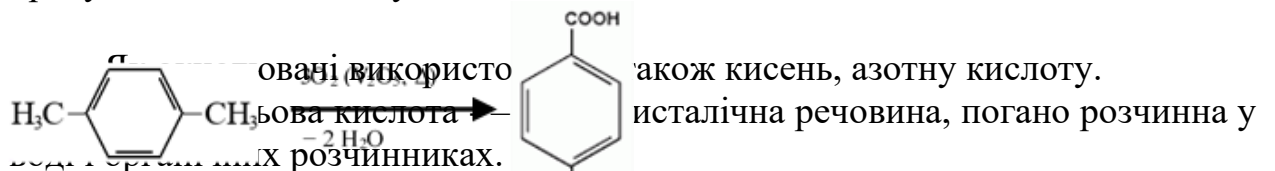
Температура кипіння, °C 285,1

*Фталъова* кислота – біла кристалічна речовина, добре розчинна в гарячій воді, ацетоні, етиловому спирті, диметилформаміді.

Молекулярна маса 166,136

Температура плавлення, °C 200

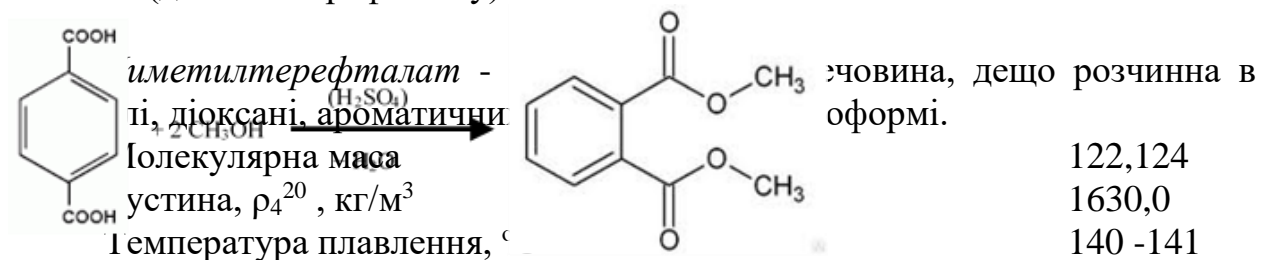
*Терефталъову* (бензол-1,4-дикарбонову) кислоту у промисловості добувають окисленням *n*-ксилолу киснем повітря при 130-160 °C і тиску  $5 \cdot 10^5$  Па в оцтовій кислоті в присутності броміду кобальту або при 400-450 °C у присутності пентаоксиду ванадію:



Молекулярна маса 166,136

Температура плавлення, °C 425

Етерифікація терефталъової кислоти метиловим спиртом у присутності сірчаної кислоти веде до утворення диметилового ефіру терефталъової кислоти (диметилтерефталату):



122,124

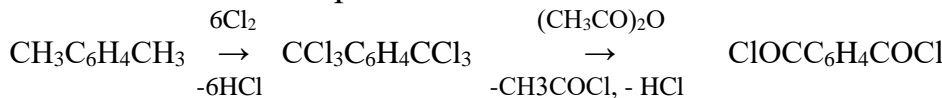
1630,0

140 -141

*Дихлорангідриди фталъових кислот* добувають взаємодією цих кислот з тіонілхлоридом у присутності піридину:

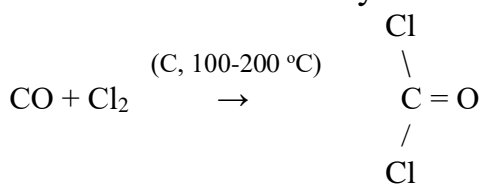


Досить перспективним є також метод добування дихлорангідридів фталъових кислот хлоруванням ксилонів з подальшою обробкою продуктів хлорування оцтовим ангідридом:



Дихлорангідриди тере- і ізофталъової кислот – безбарвні кристалічні речовини з різким подразливим запахом, добре розчинні в багатьох органічних розчинниках, гідролізуються водою.

Фосген (карбонілхлорид або дихлорангідрид вугільної кислоти) добувають у промисловості взаємодією оксиду вуглецю з хлором у присутності активованого вугілля як каталізатора:



Фосген – безбарвний із задушливим запахом прілого сіна газ, добре розчинний у багатьох органічних розчинниках і погано розчинний у воді.

Молекулярна маса	98,917
Густина, $\rho_4^0$ , кг/м <sup>3</sup>	1420
Температура плавлення, °С	-118
Температура кипіння, °С (100 мм рт.ст.)	8,2

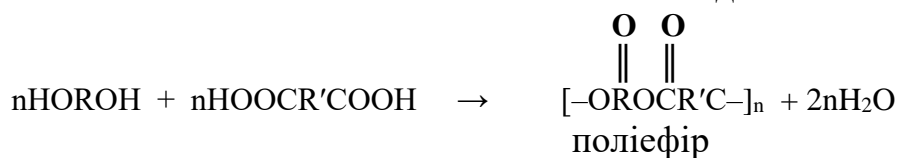
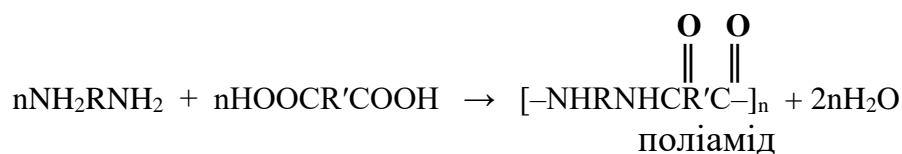
Ця речовина дуже токсична і при дії на організм людини й тварини викликає гостре запалення легенів, що призводить здебільшого до смерті.

### Реакції двоосновних карбонових кислот та їх похідних

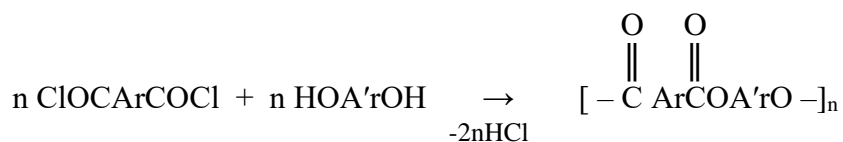
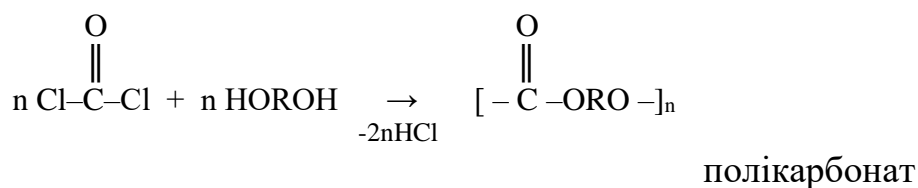
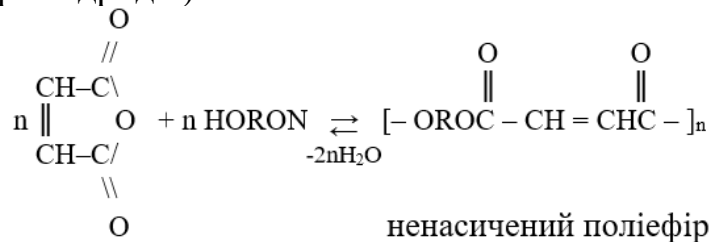
Крім реакцій, характерних для одноосновних карбонових кислот (утворення солей, складних ефірів, амідів, галогенангідридів), деяким двоосновним кислотам притаманні свої специфічні реакції, які зумовлені наявністю двох карбоксильних груп, а також їх взаємним розміщенням. До таких реакцій належать реакції поліконденсації, циклізації та ін.

#### 1) Реакції поліконденсації

Нагрівання двоосновних карбонових кислот з діамінами або з гідроксилвмісними сполуками, які містять понад одну гідроксильну групу, веде до утворення поліамідів або поліефірів:

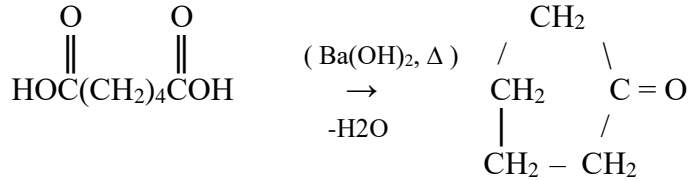


Здатність вступати в реакції поліконденсації характерна також і для похідних двоосновних карбонових кислот (ефірів, ангідридів, дихлорангідридів):

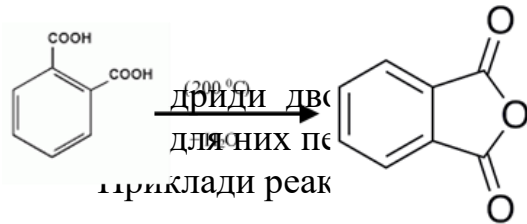
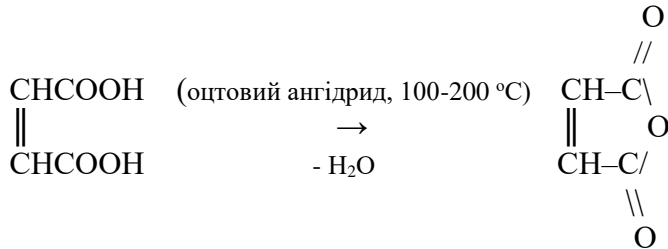


2) Реакції циклізації

Деякі двоосновні карбонові кислоти при нагріванні здатні утворювати циклічні продукти. Так, адипінова кислота при нагріванні до 285-295°C у присутності гідроксиду барію утворює циклопентанон:

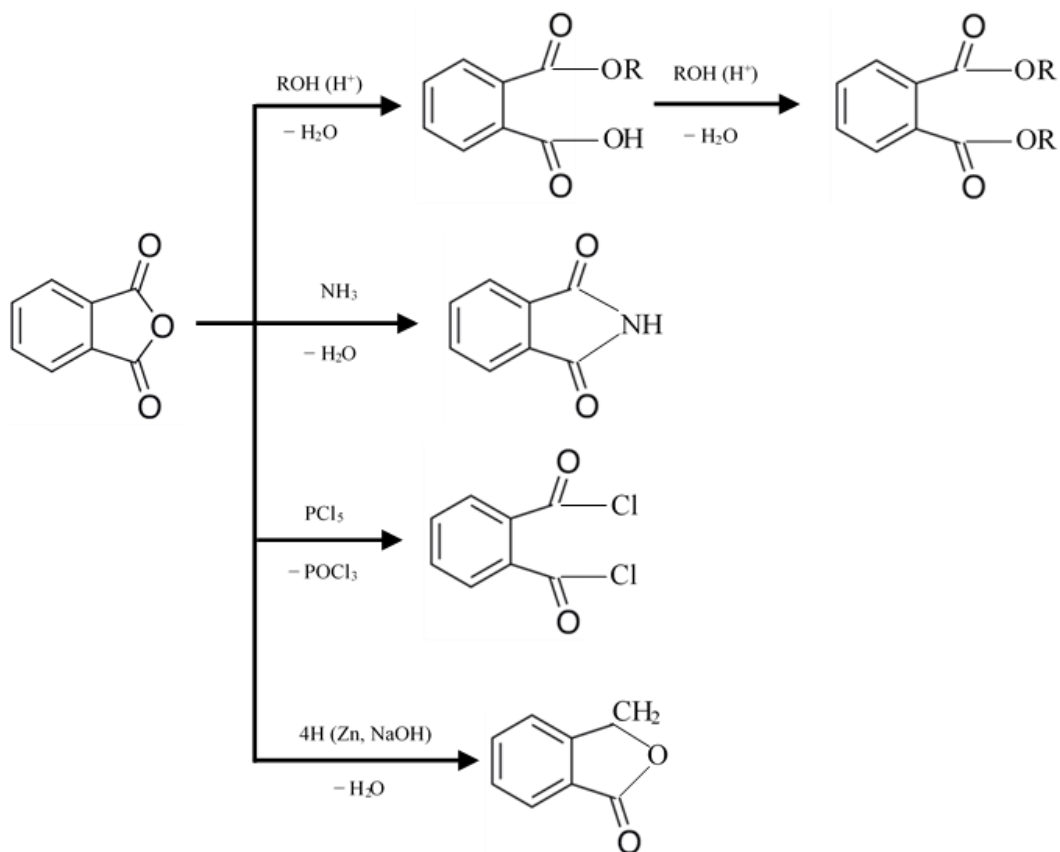


Малеїнова й фталєва кислоти при нагріванні утворюють відповідно малеїновий і фталєвий ангїдриди:

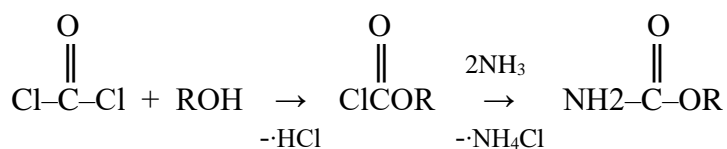
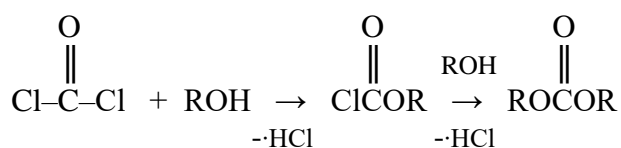
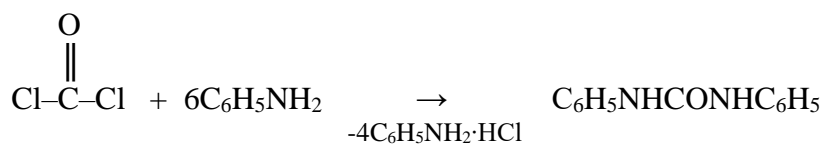
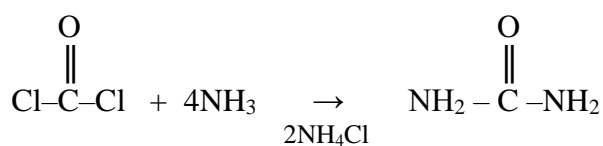
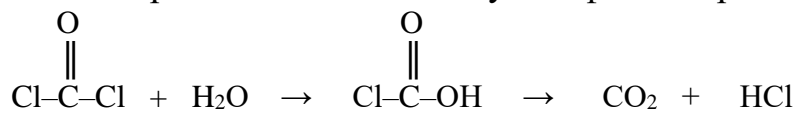


рбонових кислот мають високу реакційну ктерні реакції нуклеофільного заміщення. ) фталєвого ангїдриду:





Для дихлорангідридів двоосновних карбонових кислот також характерні насамперед реакції нуклеофільного заміщення. Наочним прикладом таких реакцій є взаємодія нуклеофільних реагентів з фосгеном :



## Аналіз двоосновних карбонових кислот та їх похідних

При використанні інфрачервоної спектроскопії основними смугами поглинання є смуги, зумовлені валентними коливаннями груп C=O ( $1680-1725\text{ см}^{-1}$ ) і вільної групи OH ( $3500-3560\text{ см}^{-1}$ ). Смуги поглинання, які зумовлені валентними коливаннями асоційованої групи OH, розміщені в межах  $2500-2700\text{ см}^{-1}$ .

Кристалічні двоосновні карбонові кислоти ідентифікують визначенням їх температури плавлення. Існує також ряд хімічних реакцій для *якісного* визначення двоосновних карбонових кислот. Так, для якісного визначення *адипінової і себацінової* кислот їх сплавляють з резорцином у присутності невеликої кількості концентрованої сірчаної кислоти. Сплав охолоджують, розбавляють водою і виливають у розчин лугу. При наявності в пробі адипінової кислоти розчин забарвлюється в темно-багряний колір, а себацінової кислоти – в оранжево-червоний із зеленою флуоресценцією.

Для якісного визначення *фумарової* кислоти до 0,1 г проби додають 3 мл піридину і 1,5 мл оцтового ангідриду; через деякий час реакційна суміш забарвлюється у червоно-фіолетовий колір, який при нагріванні реакційної суміші переходить у коричневий.

Кількісне визначення двоосновних карбонових кислот полягає в титруванні наважки проби, розчиненої в нейтральному органічному розчиннику (спирт, ацетон) 0,5 N спиртовим розчином лугу. Шляхом титрування визначають кислотне число, яке дорівнює масі гідроксиду калію в міліграмах, витраченої на титрування 1 г кислоти. Значення кислотного числа зумовлено молекулярною масою і основністю кислоти. Порівнюючи значення знайденого й обчисленого кислотного числа, роблять висновок про тип і чистоту карбонової кислоти.

Якісне визначення малеїнового ангідриду полягає в омиленні 2-3 г проби в 30 мл 0,5 N розчину гідроксиду калію. Після охолодження реакційної суміші калійову сіль відфільтровують, промивають абсолютним спиртом, висушують і розкладають азотною кислотою. Після випарювання реакційної суміші до 0,1 г залишку додають три краплі сірчаної кислоти. Поява винно-червоного забарвлення свідчить про присутність у пробі малеїнової кислоти або її ангідриду.

Для якісного визначення *фтальового* ангідриду використовують кілька хімічних реакцій. Найпоширеніша реакція фтальового ангідриду з резорцином або фенолом з утворенням відповідно флуоресцеїну або фенолфталеїну, в присутності яких реакційна суміш відповідно забарвлюється в жовто-зелений або в рожевий (в присутності лугу) кольори.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 13.1

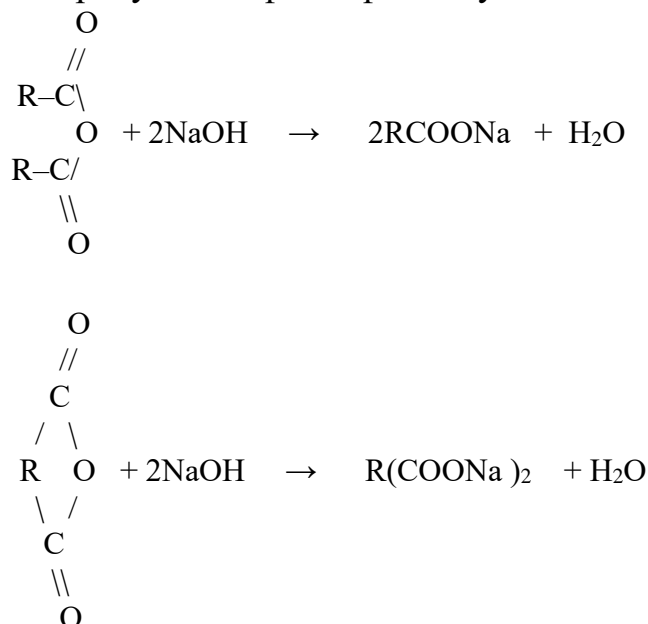
#### Кількісне визначення ангідридів

*Реактиви:* ангідриди (малеїновий, масляний, уксусний, фталевий); NaOH, 0,1 н. розчин; HCl, 0,1 н. розчин; фенолфталеїн, 1 % розчин.

**Обладнання:** колби конічні з пришліфованими пробками ємністю 250мл; крапельниця для взяття проби; циліндри мірні ємністю 25 мл, терези аналітичні; титрувальна бюретка; воронка.

### Методика роботи

Вміст ангідридів карбонових кислот визначають титруванням наважки ангідриду лугом в присутності фенолфталеїну:



Із рівняння реакції слідує, що на 1 молекулу ангідриду витрачається 2 молекули лугу. Отже 1 мл 0,1 н. розчину NaOH витрачається на 1/2 *K* грамів ангідриду.

$$K = (2 \cdot M \cdot 0,1) / 1000,$$

де *M* – молекулярна маса ангідриду.

*Хід визначення розчинних у воді ангідридів.* 0,15–0,20 г ангідриду, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у 20–25 мл свіжопрокип'яченої дистильованої води і титрують 0,1 н. розчином NaOH в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення, що не зникає.

Аналізують дві проби і набувають середнього значення.

Вміст ангідриду *X* (у %) розраховують за формулою :

$$X = (V \cdot F \cdot K \cdot 100) / g,$$

де *V* – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, визначений на титрування, мл;

*F* – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину NaOH;

*K* – маса ангідриду, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1 н. розчину NaOH, г;

*g* – наважка ангідриду, г.

*Хід визначення нерозчинних у воді ангідридів.* До 0,15–0,20 г ангідриду, зваженого з точністю до 0,0002 г, додають 50 мл 0,1 н. розчину NaOH і витримують у закритій пробкою колбі до повного розчинення ангідриду. Потім додають дві-три краплі фенолфталеїну та титрують 0,1 н. розчином HCl до зникнення фарбування.

Аналізують дві наважки. Паралельно проводять контрольний дослід без наважки ангідриду. З отриманих результатів набувають середнього значення.

Вміст ангідриду  $X$  (у %) розраховують за формулою :

$$X = ((V_1 - V_2) \cdot F \cdot K \cdot 100) / g,$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 н. розчину HCl, визначений на титрування контрольної проби, мл;

$V_2$  – об'єм 0,1 н. розчину HCl, визначений на титрування робочої проби, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину HCl;

$K$  – маса ангідриду, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1 н. розчину NaOH, г;

$g$  – наважка ангідриду, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливими речовинами є ангідриди. Вони дратують слизові оболонки очей та верхніх дихальних шляхів та шкіру, вдихання може спричинити отруєння. Уражені місця слід промити водою, а потім 2-5 % розчином соди. Роботу слід проводити у вентиляльованій витяжній шафі.

### Контрольні запитання

1. Для виробництва яких полімерів використовують малеїновий, фталевий, масляний і ін. ангідриди та двоосновні карбонові кислоти?

2. Яким чином одержують у промисловості двоосновні карбонові кислоти та їх похідні?

3. Назвіть основні реакції за участю двоосновних карбонових кислот та їх похідних.

4. Як провести якісний і кількісний аналіз двоосновних карбонових кислот та їх похідних?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення ангідридів, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

## 14 МОНОМЕРИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІАМІДІВ ТА ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНІВ

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

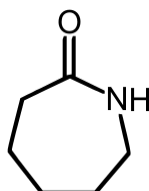
Поліаміди – високомолекулярні сполуки, які містять в основному ланцюгу амідні групи  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ .



В основу виробництва поліамідів покладені реакції полімеризації лактамів амінокислот (наприклад,  $\epsilon$ -капролактаму) і поліконденсації діамінів з дикарбоновими кислотами або з дихлорангідридами дикарбонових кислот [12-14].

#### 14.1 $\epsilon$ -капролактаму

$\epsilon$ -капролактаму (лактаму  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти, 2-оксицилогексаметиленімін) – безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді, етиловому спирті, бензолі та інших органічних розчинниках.



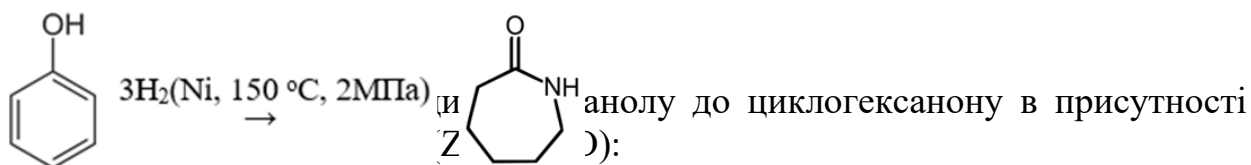
Молекулярна маса	113,16
Густина, $\rho^{75}$ , кг/м <sup>3</sup>	1020,0
Температура плавлення, °С	68-70
Температура кипіння, °С (12 мм рт. ст.)	262,5
Показник заломлення $n_D^{70}$	1,4784

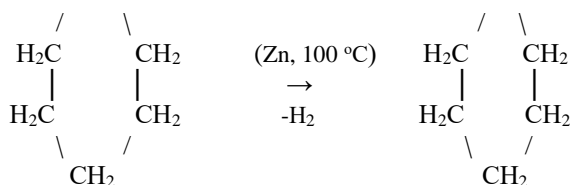
#### Методи добування $\epsilon$ -капролактаму

Як вихідну сировину в промислових методах добування  $\epsilon$ -капролактаму використовують фенол, бензол, толуол та інші речовини. Як правило, всі ці методи багатостадійні.

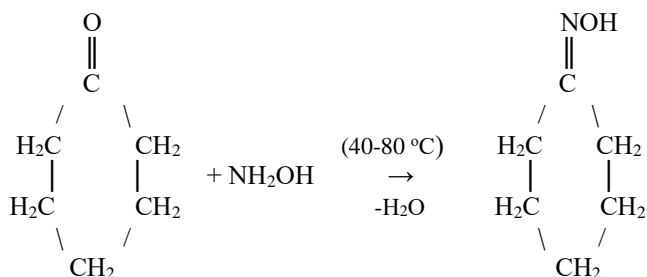
Добування  $\epsilon$ -капролактаму з фенолу включає такі стадії:

1) Гідрування фенолу до циклогексанолу при температурі 130-150 °С і тиску 2 МПа у присутності нікелю:

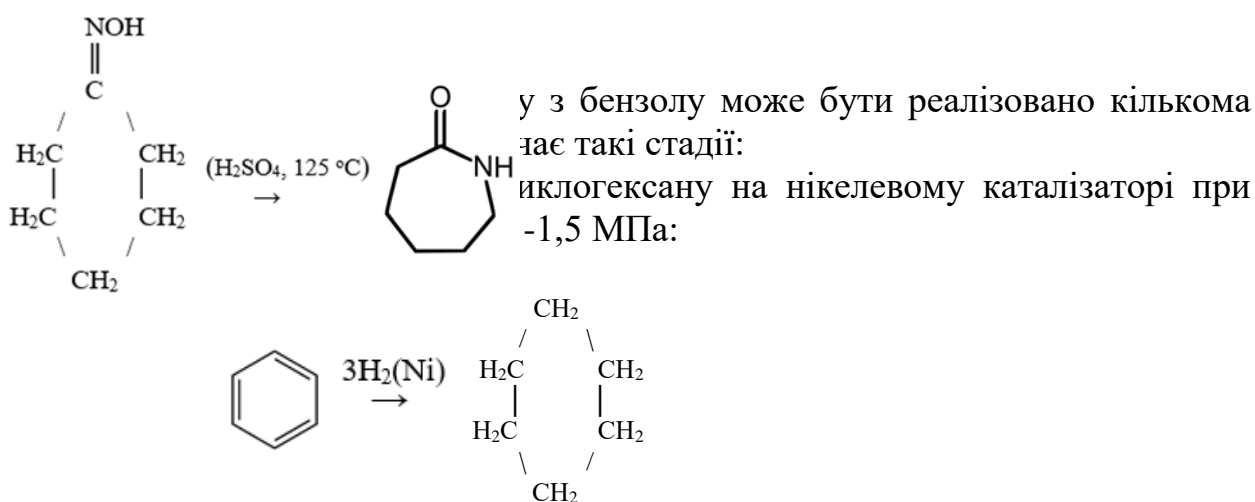




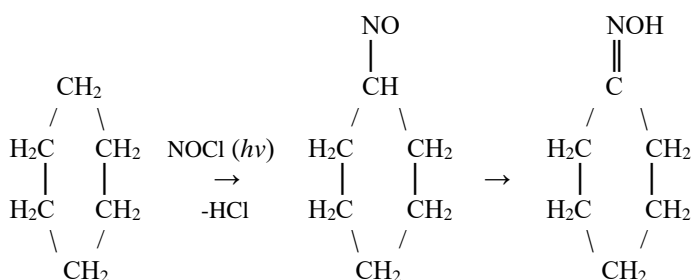
3) Конденсація циклогексанону з гідроксиламіном з утворенням циклогексаноноксиму

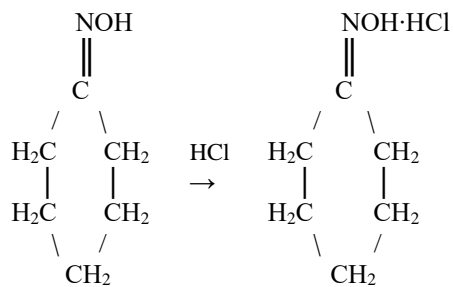


4) Перегрупування циклогексаноноксиму в  $\epsilon$ -капролактам у присутності сірчаної кислоти (перегрупування Бекмана):

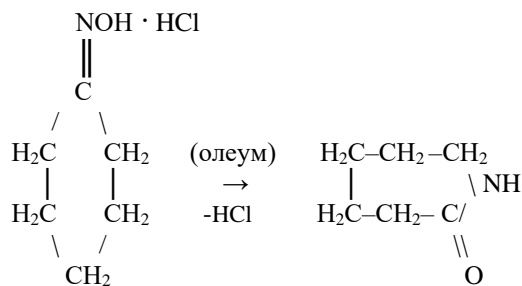


2) Фотохімічне оксимування циклогексану нітрозилхлоридом за температури 0-30 °С при дії ультрафіолетового світла, яке проходить з утворенням нітросоциклогексану, який за умов реакцій перегрупується в циклогексаноноксим:



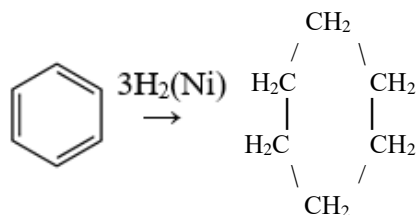


3) Перегрупування циклогексаноноксим гідрохлориду в  $\epsilon$ -капролактаму у присутності олеуму:

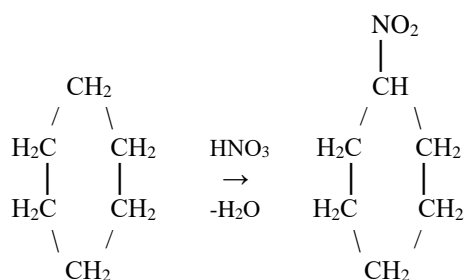


Другий варіант добування  $\epsilon$ -капролактаму з бензолу включає стадії:

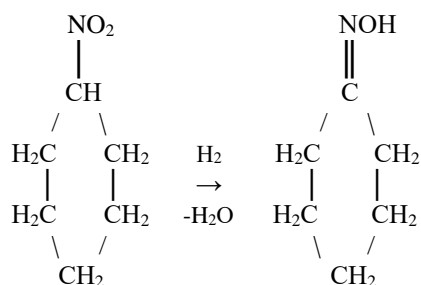
1) Гідрування бензолу до циклогексану:



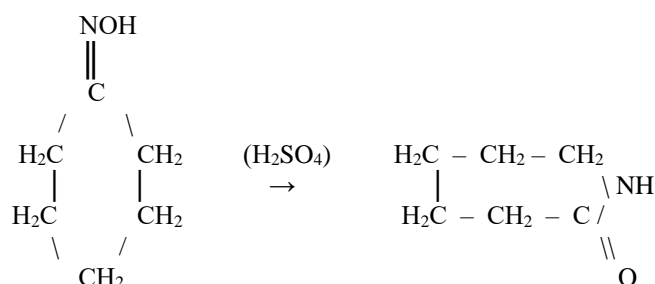
2) Нітрування циклогексану до нітроциклогексану:



3) Відновлення нітроциклогексану до циклогексаноноксиму:

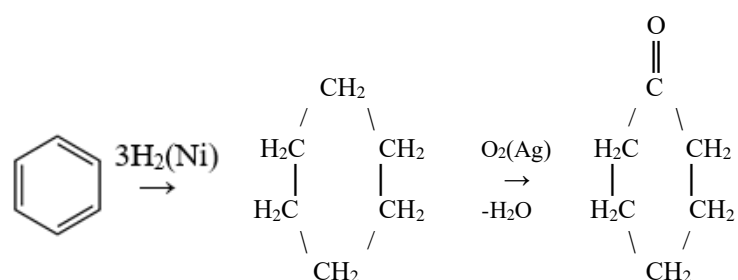


#### 4) Перегрупування циклогексаноноксиму в ε-капролактаму:

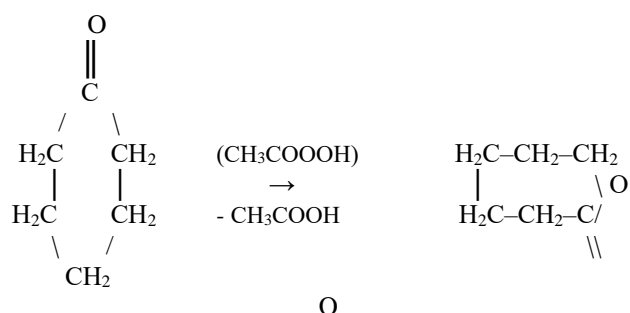


Третій варіант добування ε-капролактаму з бензолу містить такі стадії:

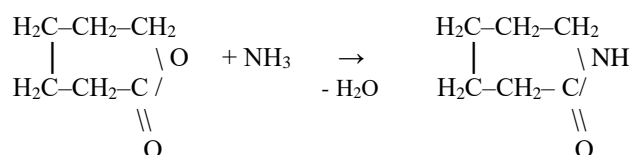
1) Гідратування бензолу до циклогексану з подальшим його окисленням киснем до циклогексанону:



2) Окислення циклогексанону до капролактону надцтовую кислоту:

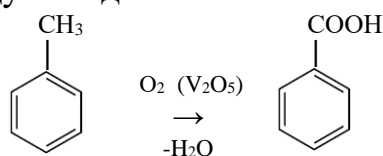


3) Амідування капролактону аміаком:



Останнім часом розроблено метод добування ε-капролактаму з менш дефіцитного толуолу. Цей метод включає стадії:

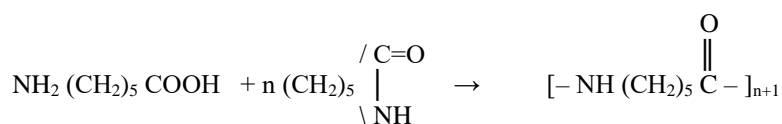
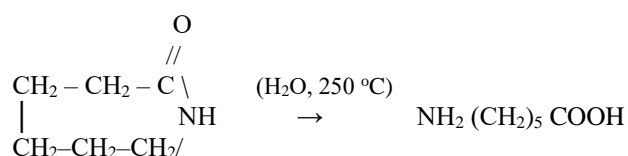
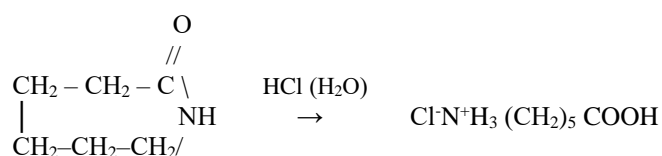
1) Окислення толуолу до бензойної кислоти киснем у присутності оксиду ванадію:



2) Гідратування бензойної кислоти до циклогексанкарбонової кислоти:







поліамід 6

### Аналіз ε-капролактаму

Ідентифікацію ε-капролактаму проводять визначенням його температури плавлення, а також аналізом інфрачервоного спектра, в якому знаходять смуги поглинання, зумовлені валентними груп NH (3200-3400 см<sup>-1</sup>) і C=O (1680-1740 см<sup>-1</sup>).

Якісною реакцією на ε-капролактаму є його взаємодія з йодид-вісмут-калієм у кислому середовищі, в результаті якого реакційна суміш забарвлюється в оранжево-червоний колір. Інший метод якісного визначення ε-капролактаму полягає в його кислотному гідролізі, після якого реакційну суміш нейтралізують гідроксидом натрію до рН=6,3 -6,5 і додають розчин нингідрину, в результаті випадає осад фіолетового кольору, нерозчинний в ефірі й чотирьохлористому вуглеці.

### 14.2 Діаміни

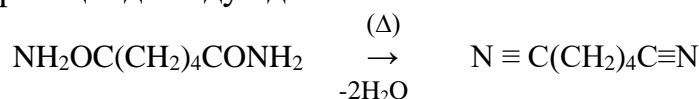
Найпоширенішого використання у виробництві поліамідів набули діаміни: гексаметилендіамін, 1,3 і 1,4-фенілендіаміни, 4,4'-діамінодифенілметан, 4,4'-діамінодифеніл- 2,2-пропан, 4,4'-діамінодифеніл, 4,4'-діамінодифенілоксид.

### Методи добування діамінів

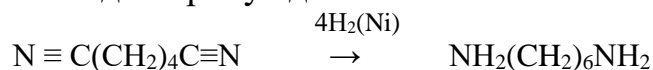
Для добування гексаметилендіаміну в промисловості як вихідні речовини використовують адипінову кислоту, бутадієн і тетрагідрофуран. Усі методи багатостадійні. Метод добування гексаметилендіаміну з адипінової кислоти включає стадії:

амідування адипінової кислоти;

дегідратація діаміду адипінової кислоти:

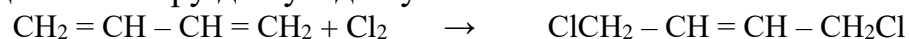


гідрування динітрилу адипінової кислоти:



Метод добування гексаметилендіаміну з бутадієну містить такі стадії:

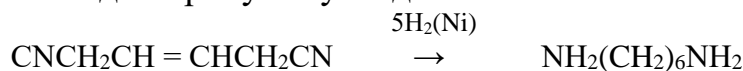
приєднання хлору до бутадієну:



взаємодія 1,4- дихлор-2-бутену з ціанистим калієм:

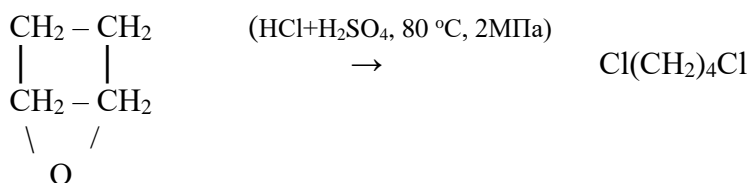


гідрування динітрилу 2-бутендієвої кислоти:

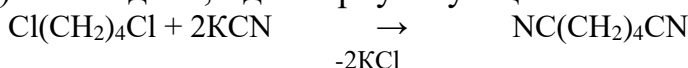


Метод добування гексаметилендіаміну з *тетрагідрофурану* також має кілька стадій:

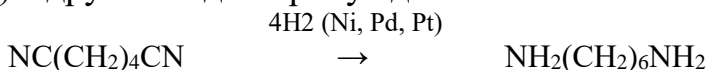
1) розщеплення тетрагідрофуранового циклу під дією суміші соляної й сірчаної кислот з утворенням 1,4-дихлорбутану:



2) взаємодія 1,4-дихлорбутану з ціанистим калієм:



3) гідрування динітрилу адипінової кислоти:

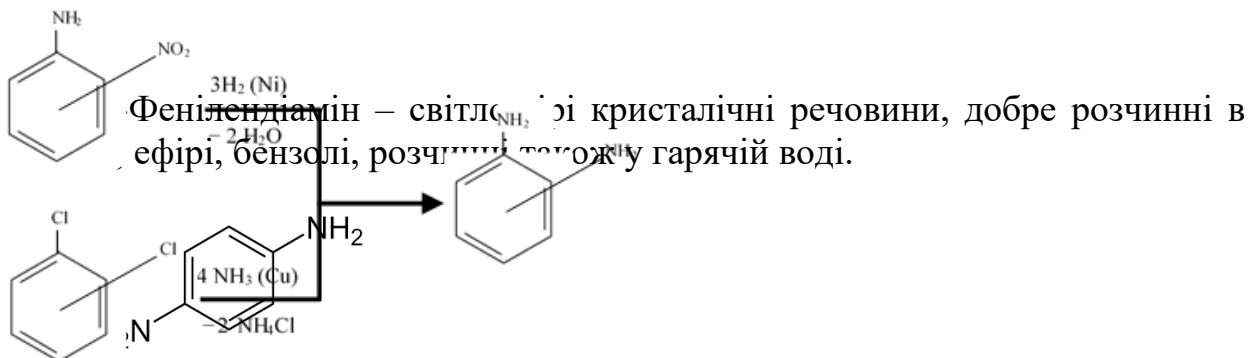


Гексаметилендіамін – безбарвна низькоплавка кристалічна речовина, добре розчинна у воді, етанолі, ефірі, бензолі, хлороформі, окислюється при зберіганні киснем повітря і поглинає діоксид вуглецю з повітря.

Молекулярна маса	116,2
Температура плавлення, °С	42
Температура кипіння, °С	204-205

### 1,3-фенілендіамін і 1,4- фенілендіамін

добувають відновленням нітроанілінів, а також взаємодією аміаку з дихлорбензолами:



Молекулярна маса	108
Густина, $\rho_{20}^{80}$ , кг/м <sup>3</sup>	1142,1
Температура плавлення, °С	63-64

Температура кипіння, °C (12 мм рт. ст.)

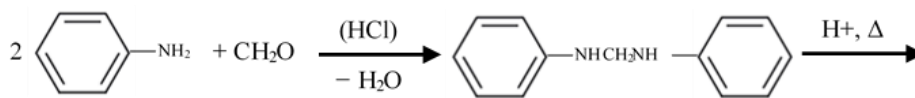
284-287

Показник заломлення  $n_D^{57,7}$

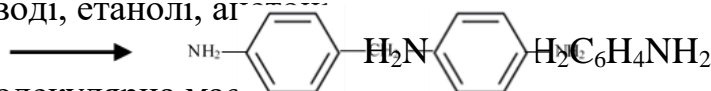
1,6339

#### 4,4'-діамінодифенілметан

добувають конденсацією аніліну з формальдегідом у присутності соляної кислоти:



4,4'-діамінодифенілметан – біла кристалічна речовина, розчинна в гарячій воді, етанолі, ацетоні,



Молекулярна маса

198,27

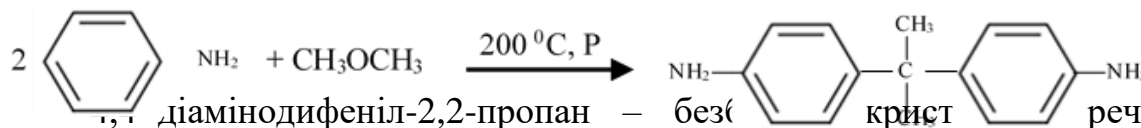
Температура плавлення, °C

92-93

Температура кипіння, °C (768 мм рт. ст.) 398-399

#### 4,4'-діамінодифеніл-2,2-пропан

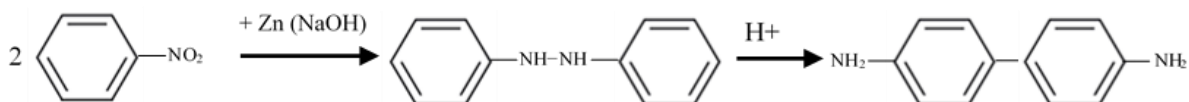
добувають конденсацією аніліну з ацетоном при температурі 200 °C під тиском у автоклаві:



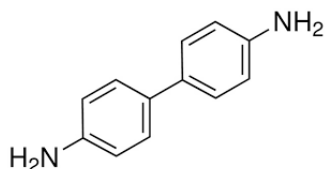
4,4'-діамінодифеніл-2,2-пропан – безбарвна кристалічна речовина, розчинна в етанолі, ацетоні, диметилформаміді.

#### 4,4'-діамінодифеніл (бензидин)

добувають відновленням нітробензолу до гідразобензолу й ізомеризацією останнього під дією кислот (бензидинове перегрупування):



Бензидин - біла кристалічна речовина, розчинна в етанолі, ацетоні, метані.



Молекулярна маса

198,27

Температура плавлення, °C

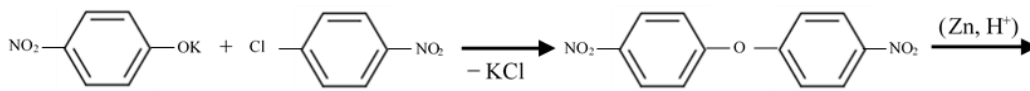
127,5-128

Температура кипіння, °C

401,7

#### 4,4'-діамінодифенілоксид

добувають взаємодією калійової солі 4-нітрофенолу з 4-нітрохлорбензолом з подальшим відновленням 4,4'-динітродифенілоксиду:



4,4'-діамінодіфеніпоксид - безбарвна кристалічна речовина, розчинна в етанолі, ацетоні, метанолі, розчинна у воді.



Молекулярна маса

200,242

Температура плавлення, °C

188-190

### 14.3. Мономери для виробництва поліорганосилоксанів

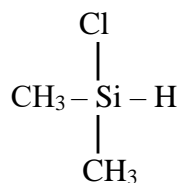
Поліорганосилоксани – кремнійорганічні полімери (або олігомери), макромолекули яких містять ланцюги, складені з атомів кисню й кремнію, обрамлених вуглеводневими радикалами.

Найбільшого практичного значення у синтезі кремнійорганічних олігомерів і полімерів набули орґанохлорсилани і заміщені ефіри ортокремнійової кислоти алкіл/арил/-алкоксисилани.

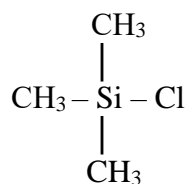
#### 14.3.1 Орґанохлорсилани

Більшість орґанохлорсиланів – безбарвні рідини з різким подразливим запахом, які в результаті гідролізу димлять на повітрі. Залежно від кількості атомів хлору орґанохлорсилани бувають моно-, бі-, і трифункціональними:

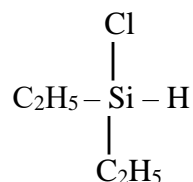
*диметилхлорсилан*



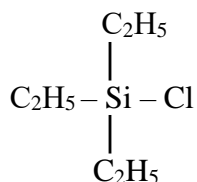
*триметилхлорсилан*



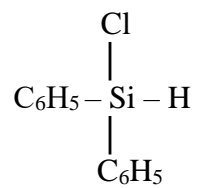
*діетилхлорсилан*



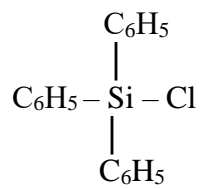
*триетилхлорсилан*



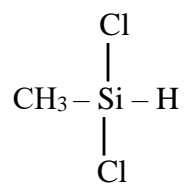
*дифенілхлорсилан*



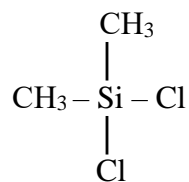
*трифенілхлорсилан*



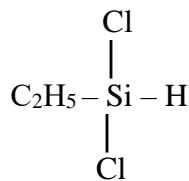
*метилдихлорсилан*



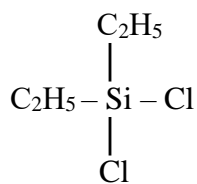
*диметилдихлорсилан*



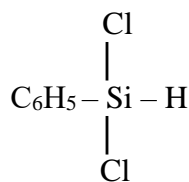
*етилдихлорсилан*



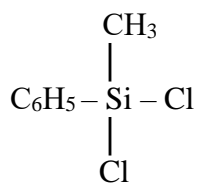
*діетилдихлорсилан*



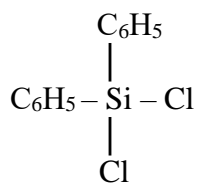
*фенілдихлорсилан*



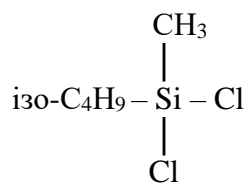
*метилфенілдихлорсилан*



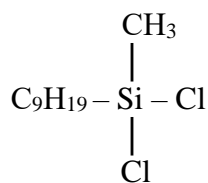
*дифенілдихлорсилан*



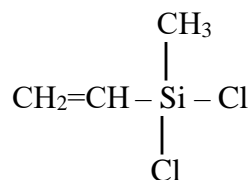
*метилізобутилдихлорсилан*



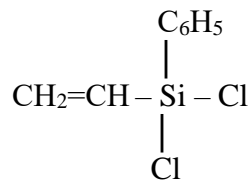
*метилнонілдихлорсилан*



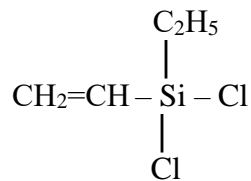
*метилвінілдихлорсилан*



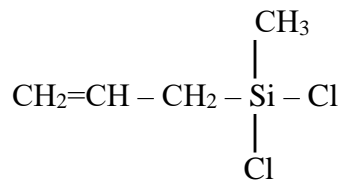
*фенілвінілдихлорсилан*



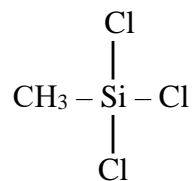
*етилвінілдихлорсилан*



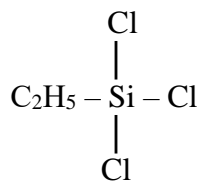
*метилалілдихлорсилан*



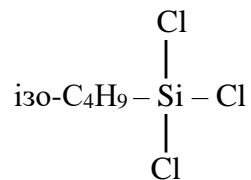
*метилтрихлорсилан*



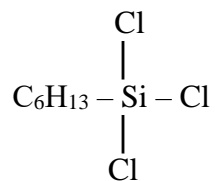
*етилтрихлорсилан*



*ізобутилтрихлорсилан*

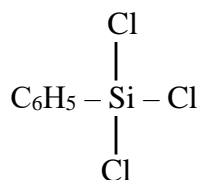


*гексилтрихлорсилан*

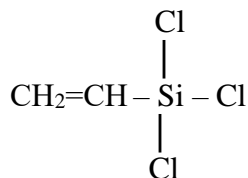




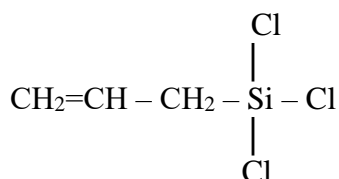
*фенілтрихлорсилан*



*вінілтрихлорсилан*



*алілтрихлорсилан*

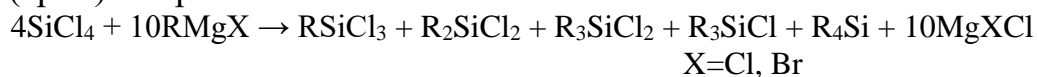


### **Методи добування органохлорсиланів**

Залежно від характеру хімічних перетворень усі існуючі методи добування органохлорсиланів поділяють на три основні групи:

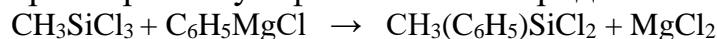
- 1) методи, що базуються на реакції заміщення атомів хлору біля атома кремнію алкільними групами;
- 2) методи, що базуються на взаємодії галогенпохідних вуглеводнів з кремнієм;
- 3) методи, що базуються на реакції заміщення атомів водню в гідридсиланах алкільними або арильними радикалами (високотемпературна конденсація).

Заміщення атомів хлору біля атома кремнію проходить при взаємодії металоорганічних сполук з чотирихлористим кремнієм. З металоорганічних сполук використовують ртуть-, цинк-, натрій-, літій- і алюмінійорганічні сполуки, але найбільшого поширення у синтезі органохлорсиланів набули магнійорганічні сполуки. Реакція магнійорганічних сполук з чотирихлористим кремнієм досить складна і проходить з утворенням суміші різних алкіл(арил)-хлорсиланів:

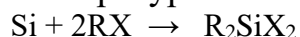


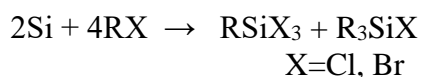
Регулюючи співвідношення вихідних компонентів і умови протікання процесу, можна його зміщувати у напрямі утворення переважно одного якого-небудь мономеру.

Для синтезу метилфенілхлорсилану використовують реакцію метилтрихлорсилану з фенілмагнійхлоридом:



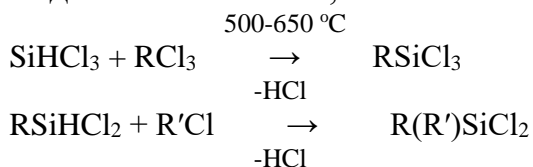
Метод прямого синтезу алкіл (арил)-галогенсиланів полягає у взаємодії галогенпохідних вуглеводнів з кремнієм у присутності міді або її сплавів з кремнієм при температурі 250-500 °C:



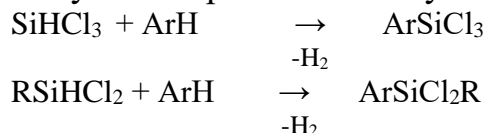


Заміщення атомів водню в гідридсиланах різними радикалами може бути реалізовано в результаті процесів:

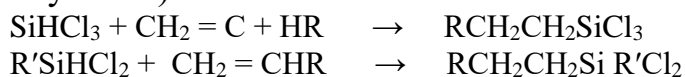
1) високотемпературної конденсації гідридхлорсиланів з хлорпохідними насичених, ненасичених і ароматичних вуглеводнів:



2) силілування ароматичних вуглеводнів гідридхлорсиланами:

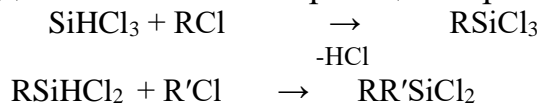


3) приєднання гідридхлорсиланів до ненасичених вуглеводнів (гідросилілування):



Високотемпературну конденсацію гідридхлорсиланів з хлорпохідними вуглеводнів реалізують пропусканням газоподібної суміші вихідних реагентів через пустотілу трубку, нагріту до 500-600 °С.

Водночас з основною реакцією проходять й інші процеси, а саме:



Метод високотемпературної конденсації використовують в основному для синтезу ненасичених органохлорсиланів, фенілтрихлорсиланів, а також органохлорсиланів з різними радикалами біля атомів кремнію.

Силілування ароматичних вуглеводнів гідридхлорсиланами проходить при температурі 240-300 °С і тиску 1,5-2,0 МПа в присутності каталізаторів (AlCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> та ін.)

Гідросилілування ненасичених вуглеводнів гідридхлорсиланами використовують для добування кремнійорганічних мономерів карбофункціональними групами біля атома кремнію. Як каталізатор цього процесу використовують 0,1 М розчин платинохлористоводневої кислоти в ізопропіловому спирті, а також органічні пероксиди й каталізатори основного типу(триетиламін, диметилформамід та ін..).

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 14.1

#### Кількісне визначення діамінів

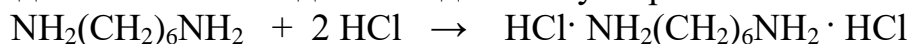
*Реактиви:* гексаметилендіамін; HCl, 0,1 н. розчин; метиловий помаранчевий, 1 % розчин.

*Обладнання:* колби конічні з пришліфованими пробками ємністю

150 мл; циліндри мірні ємністю 25 мл, терези аналітичні; титрувальна бюретка; воронка.

### Методика роботи

Метод заснований на здатності діамінів утворювати солі з кислотами:



*Хід визначення.* 0,10–0,15 г діаміну, зваженого з точністю до 0,0002 г, розчиняють у 15–20 мл свіжопрોકип'яченої дистильованої води і титрують 0,1 н. розчином соляної кислоти в присутності метилового помаранчевого.

Аналізують дві проби і набувають середнього значення.

Вміст гексаметилендіаміну  $X$  (у %) розраховують за формулою :

$$X = (V \cdot F \cdot 0,00581 \cdot 100) / g,$$

де  $V$  – об'єм 0,1 н. розчину  $\text{HCl}$ , визначений на титрування, мл;

$F$  – поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину  $\text{HCl}$ ;

0,00581 – маса гексаметилендіаміну, яка відповідає 1 мл точно визначеного 0,1 н. розчину  $\text{HCl}$ , г;

$g$  – наважка гексаметилендіаміну, г.

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільшою шкідливими речовиною є гексаметилендіамін. Він є отрутою, дратує шкіру. Уражені місця слід ретельно промити водою. Роботу слід проводити у вентиляваній витяжній шафі.

### Контрольні запитання

1. Які мономерні використовують для виробництва поліамідів?
2. Яким чином одержують у промисловості  $\epsilon$ -капролактаму?
3. Назвіть основні реакції за участю  $\epsilon$ -капролактаму.
4. Як провести якісний аналіз  $\epsilon$ -капролактаму?
5. Які існують методи добування діамінів ?

### ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

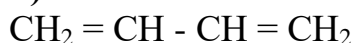
У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методику кількісного визначення діамінів, навести схеми необхідних реакцій та результати отриманих досліджень.

### 15 ДІЄНОВІ МОНОМЕРИ

Серед дієнових мономерів найважливішими є бутадієн, ізопрен та хлорпрен. Усі вони використовуються як мономерні для одержання синтетичних каучуків загального та спеціального призначення.

У свою чергу каучуки (еластомери) - це вихідний матеріал для гумотехнічних виробів і, в першу чергу, для виробництва шин, без яких неможливе існування сучасного транспорту [15].

#### 15.1 Бутадієн-1,3 (дивініл)

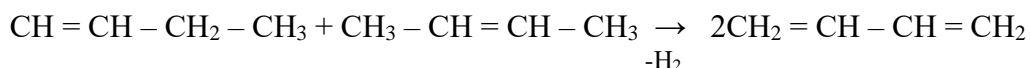
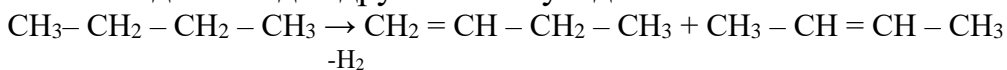


Це мономер для одержання гомо- та кополімерних каучуків. Він співполімеризується з багатьма ненасиченими мономерами та дієнами: з

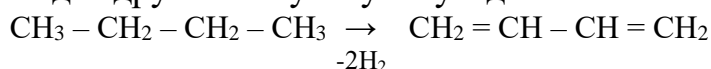
ізопреном створює бутилкаучук, зі стиролом та  $\alpha$ -метилстиролом – каучуки загального призначення, з акрилонітрилом та метилвінілпіридином – спеціальні каучуки.

Крім того, бутадієн використовується як вихідний напівпродукт у промисловому синтезі адиподінітрилу та адипінової кислоти. Серед промислових способів синтезу бутадієну лідирують два основні процеси:

1) Двостадійний процес, що включає попереднє дегідрування бутану в бутени та їх подальше дегідрування в бутадієн:



2) Одностадійне дегідрування бутану в бутадієн



Перший процес здійснюють у киплячому шарі алюмохромового каталізатора при 565-580 °С з використанням як сировину фракції вуглеводнів C<sub>4</sub> – C<sub>5</sub>. Виділені бутени гідрують на другій стадії синтезу в реакторах з нерухомим шаром каталізатора при 580-620 °С з підведенням тепла за рахунок розведення парою. Каталізатором служить оксид хрому, нанесений на оксид алюмінію і що містить як промотор оксиди або солі деяких інших елементів (калію, кремнію, фосфору, берилію). Загальний вихід бутадієну становить близько 60 %.

Одностадійний процес дегідрування бутану має явні переваги перед вищеописаним двостадійним, оскільки при цьому виключається необхідність поділу газових сумішей після кожної стадії. Крім того, одностадійний синтез ведуть при більш низькій температурі. Сировина – суміш бутену та зворотньої бутан – бутенової фракції – випаровується у випарнику і при 40 °С надходить у трубчасту піч. Перегріті пари сировини направляють у реактор, де при 590-625 °С та залишковому тиску 11,3-22,7 кПа відбувається процес дегідрування.

Реактор – горизонтальний циліндричний апарат діаметром 6 м, довжиною 12 м.

Повний робочий цикл триває 22 хв. З реактивного блоку контактний газ подають у зрошуваний охолоджуючим маслом скруббер, в якому його температура знижується до 55 °С, і потім газ відправляють у блок виділення бутадієну.

Конверсія бутену в одностадійному процесі становить 20 %, а вихід бутадієну – 50-55 % у розрахунку на перетворену сировину. Контактний газ містить 37-39 % бутану, 23-25 % бутенів, 12-13 % бутадієну.

Для виділення бутадієну з різних бутадієнвмісних фракцій у промисловості використовують 2 методи: екстрактивну ректифікацію з різними полярними агентами та хемосорбцію. При екстрактивній ректифікації як агенти, що розділяють, застосовують N-метилпіролідон, диметилформамід і диметилацетамід або водний ацетон.

Хемосорбція заснована на утворенні комплексних сполук ненасичених вуглеводнів (переважно дієнів) із солями металів змінної валентності.

Промислове застосування для виділення бутадієну хемосорбцією знайшов спосіб з використанням водноаміачного розчину ацетату одновалентної міді. Взаємодія бутадієну та бутенів з мідно-аміачним розчином відбувається з утворенням комплексів:



Технологічні схеми установок хемосорбції включають три основні стадії:

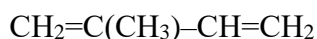
- 1) поглинання в скрубєрі, де бутадієн разом з невеликою кількістю інших ненасичених вуглеводнів розчиняється в екстрагенті;
- 2) збагачення, при якому бутени видаляються з розчину;
- 3) десорбція, при якій бутадієн практично повністю відганяється з розчину.

Збагачення бутадієну здійснюється за рахунок подачі частини десорбованого бутадієну протитечією до насиченого хемосорбенту, в результаті чого поглинені бутени заміщаються в комплексі на бутадієн, який є активнішим лігандом.

Десорбція бутадієну може здійснюватися за рахунок руйнування комплексу нагріванням або зменшенням парціального тиску бутадієну в системі шляхом створення вакууму або продувкою хемосорбенту інертним газом або парою.

## 15.2 Ізопрен (2-метил-бутадієн-1,3)

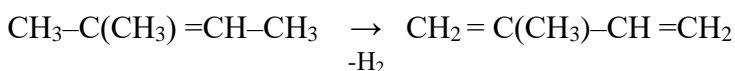
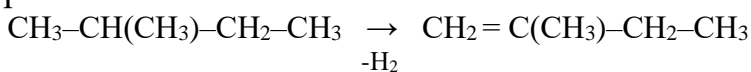
Ізопрен



є основною ланкою макромолекул натурального каучуку. Сьогодні світові потужності із виробництва синтетичного ізопренового каучуку перевищують 1,3 млн т/рік. У промисловому масштабі освоєно різні методи одержання ізопрену з використанням як вихідну сировину ізобутилену та формальдегіду, ізопентану, пропілену, ацетилену та ацетону тощо.

Найбільш простий варіант одержання ізопрену - вилучення з фракції  $\text{C}_5$  піролізу нафти, що містить зазвичай 15-20 % ізопрену. Ця фракція утворюється як побічний продукт при одержанні етилену та пропілену в кількостях, що не перевищують 15-20 % від виходу етилену.

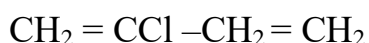
Основним промисловим способом одержання ізопрену є дегідрування вуглеводнів фракції  $\text{C}_5$  дво-або одностадійним способом. За першим з них ізопентан дегідрують в ізопентени, які відокремлюють від вихідного ізопентану, що не прореагував, і далі, з другої стадії, ізопентени дегідрують в ізопрен:



Одностадійне дегідрування ізопентану в ізопрен, яке проводиться без виділення ізопентенів, що проміжно утворюються, більш економічно. Процес проводиться на твердих катализаторах, при температурі до 600 °С при зниженому парціальному тиску вуглеводнів, що досягається застосуванням пари як розріджувача або створенням вакууму в реакторі.

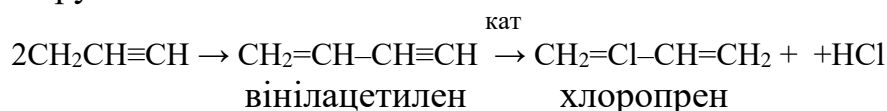
Їх контактного газу після реактора виділяють фракцію вуглеводнів С<sub>5</sub>, що містить пентан, що не прореагував, ізопентани і ізопрен. Потім ізопрен вилучають, концентрують та очищають.

### 15.3. Хлорпрен (2-хлор-бутадієн -1,3)



є вихідним мономером для синтезу хлорпренових каучуків, що володіють масло- та бензостійкістю, негорючістю, стійкістю до дії кислот, лугів, озону.

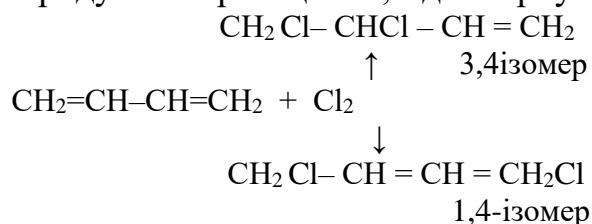
Єдиним методом отримання хлорпрену в промисловості донедавна був процес димеризації ацетилену у вінілацетилен з подальшим його гідрохлоруванням:



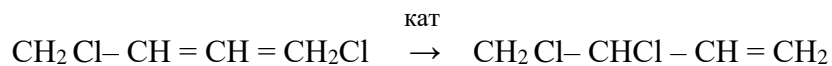
Першу стадію процесу проводять у проточному реакторі при 60-80 °С у водному розчині хлориду одновалентної міді Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, що є катализатором, та часу контакту ацетилену 15–17 с. Виділений з реакційної суміші вінілацетилен подається потім у реактор другої стадії синтезу на гідрохлорування, яке проводять при 30-50 °С і часу контакту 5 с. Очищення та виділення товарного хлорпрену проводять у ректифікаційних колонах.

Найновішим способом отримання хлорпрену в промисловості є його синтез на основі бутадієну, отриманого дегідруванням фракції вуглеводнів С<sub>4</sub> (суміш бутану та бутенів), що утворюються при піролізі нафтопродуктів. У цьому процесі на першій стадії синтезу проводиться хлорування бутадієну. Хлорування проводять при підвищених температурах (300 °С) та малому часі контакту (0,01 с). Такий технологічний прийом дозволяє підвищити концентрацію 3,4-ізомеру дихлорбутену в реакційній суміші до 60-70 %.

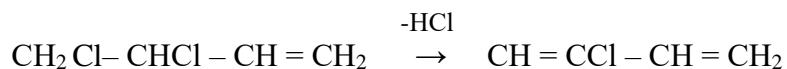
Продуктами реакції є 1,4-дихлорбутен-2 і 3,4-дихлорбутен-1.



Оскільки одержання хлорпрену шляхом подальшого дегідрохлорування можливе тільки з 3,4-ізомеру дихлорбутена, присутній у реакційній суміші 1,4-ізомер піддають ізомеризації до 3,4-ізомеру:



Процес ізомеризації каталізується солями міді і чистий ізомер 3,4-дихлорбутена-1, що утворюється при цьому, відправляють в реактор дегідрохлорування:



Сировина-бутадиєн і хлор, попередньо очищені від вологи та кисню, подають у реактор газофазного хлорування. Утворена в реакторі суміш продуктів хлорування і бутадиєну, що не прореагував, після охолодження надходить у відпарну колону, в якій відбувається відділення бутадиєну і хлориду водню від хлорвуглеводнів. У скрубєрі відбувається поглинання хлориду водню водою, а бутадиєн після осушення повертається на хлорування.

Суміш виділених ізомерів дихлорбутенів (3,4-дихлорбутена-1 і 1,4-дихлорбутена -2 ) з куба колони подають на ізомеризацію в спеціальний апарат. Далі парова суміш з апарату надходить на ректифікацію в колону, звідки 3,4-дихлорбутен-1 виводиться у вигляді дистиляту, а 1,4-дихлорбутен-2, що не прореагував, повертається на ізомеризацію. Чистий 3,4-дихлорбутен-1 прямує на дегідрохлорування в реактор, в який подається водний розчин NaOH . Хлорпрен, що утворився, надходить на ректифікацію в колону, де відокремлюється від побічних продуктів.

## Список джерел інформації

1. Коваль І.В. Хімія мономерів. Навч. посібн. /І.В. Коваль.–К.: УМКВО, 1992.–204 с.
2. Vaculik, P. Chemie Monomerů /P. Vaculik. Prague: Českoslov. Akad. Ved, 1956, vol. 1.2.–735 p.
3. Субтельний Р.О. Застосування продуктів органічного синтезу / Р.О. Субтельний, В.В. Івасів, Б.О. Дзіняк.–Львів: Левад, 2022.–183 с.
4. Авраменко В.Л. Технологія виробництва та переробки полімерів медико-біологічного призначення : навч. посіб. / В.Л. Авраменко, Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, О.В. Близнюк.–Харків: Видавництво та друкарня «Технологічний центр», 2018.–356 с.
5. Авраменко В.Л. Лабораторний практикум з курсу «Хімія і фізика високомолекулярних сполук» / В.Л. Авраменко, Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, О.М. Рассоха.–Харків: ФОП Бровін О.В., 2022.–168 с.
6. Піліховський, Я. Я. Технологія пластичних мас / Я.Я. Піліховський Ян Я., Пушинський Анджей А. – К. :ІСДО, 1995. – 312 с.
7. Гетьманчук Ю.П. Хімія високомолекулярних сполук /Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак.– Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008.–460 с.
8. [Kiichi Takemoto](#), [Raphael M. Ottenbrite](#), [Mikiharu Kamachi](#). Functional Monomers and Polymers, , 1997 , Technology & Engineering - 552 p.
9. Kathleen O. Havelko, Charles L. McCormick. Specialty Monomers And Polymers: Synthesis, Properties And Applications (ACS Symposium Series, No 755).- American Chemical Society, 2000.-254 p.
10. Братичак. М. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / М. Братичак, З. Бжоновський , А.Буковський – Варшава : ВВП, 1999. – 244 с.
11. Robert O. Ebewele. Polymer Science And Technology. Copyright 2000, CRC Press LLC. Boca Raton New York.-544 p.
12. Савченко І.О. «Промислові полімери» та «Основи технології виробництва полімерних матеріалів» / І.О. . Савченко, В.Г. Сиромятніков. – Київ:Київський університет, 2012.–111 с.
13. John W. Nicholson.The Chemistry of Polymers. Second Edition.-Royal Society of Chemistry, 2003.-190 p.
14. Гетьманчук, Ю.П. Практикум з полімерної хімії / Ю.П. Гетьманчук, В.Г. Сиромятніков. –Київ: Київський університет, 2006.–86 с.
15. Gowariker V.R. Polymer science / V.R. Gowariker, N.V. Viswanathan, Jayadev Sreedhar.– AGE INTERNATIONAL PUBLISHERS, 2021.–399p.



Навчальне видання

ПІДГОРНА Лідія Пилипівна  
АВРАМЕНКО Вячеслав Леонідович  
ЧЕРКАШИНА Ганна Миколаївна  
КАРАНДАШОВ Олег Георгійович

**ПРАКТИКУМ  
З ХІМІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ МОНОМЕРІВ**

Навчальний посібник

для студентів хіміко-технологічних спеціальностей  
закладів вищої освіти

Відповідальний за випуск доц. Близнюк О.В.

Редактори *М. П. Єфремова, О. І. Шпильова*

План 2023 р., **поз.**

