

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Аналіз полімерів”

Лабораторна робота № 4

**Визначення вмісту вільного формальдегіду та
сумарного вмісту вільного формальдегіду
і метилольних груп
в карбамідоформальдегідних олігомерах**

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № __ від “__” _____ 2019 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготували _____ Хацевич О.М., Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2019

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

1. **ТЕМА:** методи аналізу карбамідоформальдегідних смол.

2. **МЕТА:** визначити масову частку вільного формальдегіду та сумарний вміст вільного формальдегіду та метилольних груп в рідкій карбамідоформальдегідній смолі візуальним титриметричним та потенціометричним методом.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

1) карбамідоформальдегідна смола	
2) кислота хлоридна, 0,5 н	100 см ³
3) кислота сульфатна, 1 н	300 см ³
4) натрій гідроксид, 1 н	200 см ³
5) натрій гідроксид 0,1 н	100 см ³
6) натрій сульфат кристалічний	80 г
7) 40%-ий р-н Mg(ClO ₄) ₂ (ангідрон)	120 см ³
8) натрій тіосульфат Na ₂ S ₂ O ₃ , стандарт-титр, 0,1 н	1 шт.
9) йод I ₂ , стандарт-титр, 0,1н	1 шт.
10) розчин крохмалю	20 см ³
11) тимолфталеїн, 0,1%-вий спиртовий розчин	
12) вода дистильована	
13) годинникове скло	
14) бюкси для зважування	3 шт.
15) піпетки 2-2-5 і 2-2-20	
16) колба конічна місткістю 100 мл з корком	3 шт.
17) колба мірна місткістю 1000 мл з корком	
18) циліндр місткістю 25 см ³ , 50 см ³ і 100 см ³	
19) бюретка місткістю 25 см ³	3 шт.
20) колба конічна місткістю 200 мл	3 шт.
21) хімічна склянка місткістю 150 мл	
22) хімічна склянка місткістю 1 л	
23) папір фільтрувальний	
24) рН-метр рН-150МІ	
25) ваги лабораторні заг. призначення	
26) ваги аналітичні	
27) мішалка магнітна	

Приготування підкисленого розчину сульфату натрію.

Для проведення аналізів попередньо готують підкислений розчин натрій сульфату наступним чином.

80,00 г безводного натрій сульфїту вміщують в склянку на 1000 см³ і, перемішуючи, додають 400 см³ дистильованої води. Після повного розчинення солі в склянку циліндром додають 100 см³ 0,5 н розчину хлоридної кислоти, старанно перемішують і витримують розчин 60 хв. Приготований розчин зберігають в щільно закритому темному посуді. Розчин стабільний впродовж 2 тижнів.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

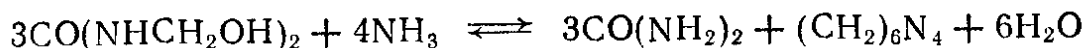
Вміст вільного формальдегіду характеризує глибину процесу поліконденсації, час желатинізації і токсичність КФС. Він залежить від мольного співвідношення вихідних компонентів, методу синтезу. Протиріччя між необхідністю вмісту в КФС 1,5-2,5% вільного формальдегіду (для хорошого склеювання і стабілізації – значний надлишок вільного формальдегіду взаємодіє з групами –NH₂, зменшуючи їх реакційну здатність, що веде до стабілізації смол) і санітарно-гігієнічними вимогами до смоли вирішується синтезом карбамідоформальдегідних олігомерів багатоступінчастою конденсацією, коли починають процес при мольній кількості формальдегіду 1,8-2,2 і закінчують при мольній кількості 1,3-1,5 на моль карбаміду. Це дозволяє знизити вміст вільного формальдегіду в смолі до 0,1-0,5% без істотного погіршення фізико-механічних показників. Також можна знизити вміст вільного формальдегіду в клеї додаванням в нього аміаку, меламіну і різних амінів або вести синтез з використанням форконденсату. При використанні форконденсату синтез смол можна проводити як за традиційною технологією без погіршення якості смол, так і за спеціальною технологією, що дозволяє повністю використовувати переваги форконденсату в отриманні низькотоксичних смол зі зниженими вихідними нормами.

Формальдегід виділяється в процесі затвердження КФС, а також з готової продукції в процесі її подальшої експлуатації. Одним із шляхів поліпшення умов праці при одержанні деревинних виробів є застосування активних наповнювачів.

Зв'язки метилольних груп з карбамідом **найменш стабільні** серед всіх хімічних зв'язків в карбамідній смолі. Це зумовлює відносно невисоку фізико-хімічну стійкість карбамідоформальдегідних смол. На стабільність метилольних груп і їх реакційну здатність великий вплив справляє рН середовища. Найстабільніші метилольні групи в нейтральному або слаболужному середовищі, особливо при наявності надлишку вільного формальдегіду. При рН<7 відбувається конденсація з утворенням метиленових зв'язків.

Якщо при проведенні реакцій в лужному середовищі видаляти вільний формальдегід (наприклад, шляхом окиснення або зв'язування із сульфітом, ціанідом і т. д.), то можна швидко досягти повного розщеплення метилольних груп. На цьому принципі ґрунтуються аналітичні методи кількісного визначення метилольних груп в смолах.

Метилольні групи можуть бути також відщеплені від карбамідних смол за допомогою аміаку, іонів амонію, первинних амінів, карбаміду, тіокарбаміду і фенолів, наприклад:



Ця реакція в концентрованому розчині і при $\text{pH} > 7$ сильно зміщена вправо, тоді як при використанні амонієвих солей ($\text{pH} < 7$) або при сильному розбавленні реакція має рівноважний характер.

Карбамідні смоли представляють собою **в'язкі розчини**. Розчинність смолам надають функціональні групи – метилольні або алкоксильні. Від числа цих груп залежить ступінь розчинення смоли, а від їх природи – характер розчинності. Метилольні групи зумовлюють розчинність карбамідної смоли у воді.

Смола містить фракції з різною розчинністю, співвідношення яких залежить від умов отримання смоли. Всі ці фракції взаємно розчинні. Більш гідрофобні фракції солубілізуються більш гідрофільними фракціями, і навпаки. У випадку зменшення концентрації гідрофільних фракцій (наприклад, шляхом розведення), розчинність гідрофобних фракцій у водному розчині зменшується, і може статися їх осадження.

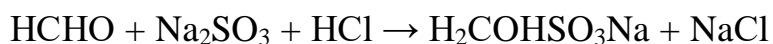
Велика в'язкість КФС пояснюється сольватацією молекул смоли молекулами розчинника і асоціацією молекул смоли між собою. Молекулярна маса карбамідних смол не перевищує 700 і лише у випадку бутильованих смол досягає 800–1500. Сольватація і асоціація смоли відбувається в результаті утворення водневих зв'язків. Встановлено, що практично всі активні атоми водню карбамідної смоли зв'язані водневими зв'язками або з розчинником (при проведенні реакції в полярному розчиннику, наприклад, у воді чи спирті), або з функціональними групами смоли в неполярному розчиннику чи в 100 %-вій смолі. Водневі зв'язки утворюють атоми водню груп $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$ і $-\text{CH}_2\text{OH}$.

Концентрація метилольних груп визначає подальші процеси смолоутворення, здатність їх до модифікування і інших перетворень.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Визначення вмісту вільного формальдегіду сульфітним методом (метод зворотнього титрування).

Суть методу полягає в реакції вільного формальдегіду з натрій сульфітом в кислому середовищі за такою схемою:



Надлишок кислоти титрують 0,1 н розчином натрій гідроксиду в присутності тимолфталейну.

За ДЕСТ 14231-88 допускається визначення масової частки вільного формальдегіду проводити наступними методами: **візуальним** титриметричним (момент закінчення титрування встановлюється візуально за переходом забарвлення аналізованого розчину) і **потенціометричним**.

5.1.1. Візуальний метод визначення вільного формальдегіду .

Наважку смоли марки КФ-МТ масою 5,000-5,500 г вміщують в конічну колбу на 200 мл, закривають фольгою або годинниковим склом і зважують на аналітичних вагах з похибкою не більше 0,0002 г.

Далі колбу ставлять на магнітну мішалку, і інтенсивно перемішуючи, додають піпеткою 5 см³ розчину перхлорату магнію, потім циліндром додають в смолу 100 см³ дистильованої води і знову перемішують.

Після розчинення наважки (допускається слабке помутніння) до вмісту колби піпеткою доливають 20 мл кислого розчину натрій сульфїту, перемішують і титрують 0,1 н. розчином натрій гідроксиду в присутності 5 крапель тимолфталейну до появи блідо-блакитного забарвлення.

Паралельно проводять контрольний дослід без смоли з тими ж реактивами в тих ж кількостях. При проведенні паралельних дослідів реактиви до наважки додають безпосередньо перед кожним титруванням.

5.1.2. Потенціометричний метод визначення вмісту вільного формальдегіду.

Перед проведенням кожного аналізу необхідно старанно промити електроди дистильованою водою і промокнути фільтрувальним папером.

Наважку смоли масою 1,000-1,500 г набирають в склянку на 200 мл, закривають фольгою або годинниковим склом і зважують на аналітичних вагах.

Після зважування склянку ставлять на магнітну мішалку, і інтенсивно перемішуючи, додають піпеткою 5 см³ розчину перхлорату магнію, потім циліндром додають в смолу 50 см³ дистильованої води.

Після розчинення наважки (допускається слабке помутніння), в склянку додають піпеткою 20 см³ кислого розчину натрій сульфїту, занурюють електроди і вручну швидко титрують із бюретки 0,1 н розчином натрій гідроксиду до моменту встановлення значення рН-метра на значенні рН = 9,4. Тривалість титрування – не більше 2 хв. Реактиви до кожної наважки додають безпосередньо перед титруванням.

5.1.3. Обробка результатів

Масову частку вільного формальдегіду (X_1) в відсотках вираховують за формулою:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,003 \cdot 100 \cdot K}{m}$$

де: V_1 – об'єм натрій гідроксиду, використаний на титрування контрольного розчину, см^3 ;

V_2 – об'єм точно 0,1 н розчину натрій гідроксиду, використаний на титрування досліджуваного розчину, см^3 ;

0,003 – маса вільного формальдегіду, яка відповідає 1 см^3 розчину лугу концентрації 0,1 моль/ дм^3 , г;

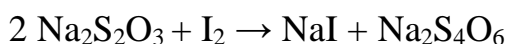
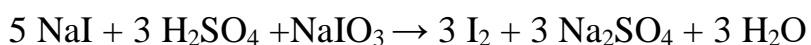
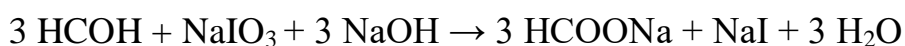
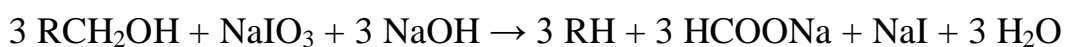
m - маса наважки смоли, г;

K - коефіцієнт поправки.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустима різниця між якими не повинна перевищувати 0,1%.

5.2. Визначення сумарного вмісту метилольних груп і вільного формальдегіду.

Даний метод визначення вмісту метилольних груп в КФС полягає у окисненні йодом в лужному середовищі метилольних груп і вільного формальдегіду до натрій форміату і наступному титруванні надлишку йоду розчином натрій тіосульфату:



Надлишок йоду титрують 0,1 н розчином натрій тіосульфату. Таким чином визначають суму метилольних груп і вільного формальдегіду. Вираховуючи з неї вміст вільного формальдегіду (реакція з натрій сульфітом в кислому середовищі), визначають вміст метилольних груп.

5.2.1. Проведення визначення

Наважку смоли масою ($1,5 \pm 0,0002$) г переносять в мірну колбу місткістю 250 мл, повністю розчиняють в невеликій кількості дистильованої води при

перемішуванні, доводять дистильованою водою до мітки. 10 мл приготовленого розчину переносять в конічну колбу на 100 мл, додають в колбу піпеткою 20 мл 0,1 н розчину йоду і циліндром 10 мл 1 н розчину натрій гідроксиду. Перемішують вміст колби і залишають в темному місці на 10-15 хв, щільно закривши колбу пробкою. Потім до колби додають циліндром 15 мл 1 н розчину сульфатної кислоти, перемішують і через 5 хв надлишок йоду титрують 0,1 н розчином натрій тіосульфату до появи блідо-жовтого забарвлення. В кінці титрування додають 1 мл розчину крохмалю (досліджуваній розчин при цьому стає синім) і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

Паралельно проводять контрольний дослід без смоли з тими ж реактивами в тих ж кількостях. При проведенні паралельних дослідів реактиви до наважки додають безпосередньо перед кожним титруванням.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустима різниця між якими не повинна перевищувати 0,03 %.

5.2.2. Обробка результатів

Сумарний вміст метилольних груп і формальдегіду X_2 (у відсотках) вираховують за формулою:

$$X_2 = \frac{0,0015 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 250 \cdot 100 \cdot K}{10 \cdot m},$$

де: V_1 – об'єм 0,1 н розчину натрій тіосульфату, використаний на титрування в холостому досліді, мл;

V_2 – об'єм 0,1 н розчину натрій тіосульфату, використаний на титрування проби досліджуваного розчину, мл;

K – коефіцієнт поправки для приведення концентрації розчину натрій тіосульфату точно до 0,1 н;

m – наважка смоли, г;

0,0015 – кількість формальдегіду, яка відповідає 1 мл 0,1 н розчину натрій тіосульфату, г.

5.2.3. Визначення вмісту метилольних груп.

Вміст метилольних груп X_3 (%) знаходять за формулою:

$$X_3 = \frac{31 \cdot (X_2 - X_1)}{30} = 1,033 \cdot (X_2 - X_1),$$

де: X_2 – вміст суми метилольних груп і формальдегіду, %,

X_1 – вміст вільного формальдегіду, визначений сульфідним методом, %,

31 і 30 – молекулярна маса метилольної групи і формальдегіду відповідно.

Контрольні запитання

1. Одержання, властивості і використання формальдегіду. Вплив на людський організм.
2. Поняття вільного і залишкового формальдегіду в карбамідоформальдегідних смолах.
3. Методи зниження негативного впливу формальдегіду у виробках з КФС.
4. Властивості і стабільність метилольних похідних карбаміду. Реакційна здатність метилольних груп метилолкарбамідів різного ступеня заміщення.
5. Чим викликана необхідність вмісту певної кількості вільного формальдегіду в готовій карбамідоформальдегідній смолі?
6. На якому принципі ґрунтуються аналітичні методи кількісного визначення метилольних груп в смолах?
7. Типи функціональних груп і зв'язків в продуктах синтезу карбамідоформальдегідних смол. Уронові кільця.

Література

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів /Колективна праця під редакцією І. Словіковської. – Варшава: видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
2. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 22 с.
3. Азаров В.И., Гришин С.П., Цветков В.Е. Методические указания к лабораторным работам по технологии синтетических смол и клеев. - М.:МЛТИ, 1978. - 31 с.
4. Вирпша З., Бжезинский Л. Аминопласты. - М.: Химия, 1973. - 343 с.
5. Анализ полимерных пластмасс /Г.С. Попова, В.П. Будтов, В.М. Рябикова, Г.В. Худобина. – Л.: Химия, 1988. – 304 с.
6. Григор'єв А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: “Высшая школа”, 1977.
7. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.