

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

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Хімія амінопластів”

Лабораторна робота №8

**Виготовлення пористого матеріалу “Міпора” на
основі карбамідоформальдегідного олігомеру**

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № 1 від “25” серпня 2020 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготували _____ Курта С.А., Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2020

Основна мета даних методичних вказівок – сприяти практичному засвоєнню студентами теоретичного курсу, набуття ними навиків у проведенні синтезу, фізико-механічних випробувань та експериментальних досліджень аміноформальдегідних олігомерів (смола).

Теоретична частина роботи містить відповідний теоретичний матеріал і опрацьовується студентами, в основному, самостійно. Практична частина включає лабораторну роботу, при виконанні яких студент ознайомлюється з обладнанням, технікою виконання аналізу. Особлива увага приділяється описанню техніки хімічного експерименту, розгляду умов проведення реакцій, методикам визначення, правилам та способам розрахунків.

Порядок виконання лабораторних робіт.

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику апаратури, приладів, методику виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методику її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання теорії і хімізму процесу, обладнання, і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту.
7. Скласти після виконання лабораторної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

Техніка безпеки при роботі з синтетичними смолами

До виконання ЛР допускаються студенти після ознайомлення з правилами по техніці безпеки, проходження інструктажу, який реєструється у спеціальному журналі. ЛР виконується строго відповідно до методичних вказівок у присутності викладача або лаборанта.

Забороняється без дозволу викладача брати хімікати, включати обладнання, прилади, залишати працюючі установки і прилади без нагляду. Не можна приймати їжу в лабораторії, пити воду, курити, використовувати лабораторний посуд для харчових цілей, а також пробувати на смак та нюхати реактиви.

Ємності з розчинами повинні бути закриті. Відходи кислот, лугів, вогнебезпечних, токсичних і рідин з інтенсивним запахом зливаються в посуд, призначений для цього.

Робота з леткими, токсичними речовинами (формалін, аміак), смолами повинна проводитися у витяжних шафах або приміщеннях з посиленою вентиляцією (швидкість руху повітря не менше 0,7 л/с), оскільки формальдегід і аміак подразнюють шкіру і слизову оболонку очей і носоглотки.

У лабораторії повинні бути аптечка, вогнегасник, ящик з піском, шерстяна ковдра або листовий азбест.

При пораненні склом потрібно видалити осколки, змастити рану йодом або зробити перев'язку.

При опіках на обпечене місце накладається примочка з розчину соди питної (2%), марганцевокислого калію (5%) або етилового спирту.

При попаданні формаліну на відкриті ділянки шкіри, одягу його потрібно змити водою, очі ретельно промити сильним струменем води і негайно звернутися до лікаря; при попаданні всередину організму - необхідно випити сирий білок або велику кількість молока і негайно звернутися до лікаря. При подразненні дихальних шляхів слід вийти на чисте повітря або понюхати слабкий розчин аміаку.

При опіках лугами обпечене місце промити струменем води або слабким розчином оцтової кислоти, знову водою і змастити маззю від опіків, спиртом. У разі попадання лугів в очі - промити водою, а потім насиченим розчином борної кислоти.

При опіках кислотами потрібно протерти обпечене місце тканиною, швидко промити водою і змочити спиртом. При попаданні бризок кислоти в очі слід промити водою, а потім 3 - процентним розчином питної соди.

Лабораторна робота № 8

- 1. Тема:** виготовлення пористого матеріалу “Міпора” на основі карбамідоформальдегідного олігомеру.
- 2. Мета:** отримати пінопласт “Міпора”, використовуючи карбамід та водний розчин формальдегіду.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

- | | |
|--|----------|
| 1) карбамід | 30 г ; |
| 2) 40%-вий водний розчин формальдегіду | 72,2 г ; |
| 3) натрію гідроксид, 0,1 н розчин | 50 г; |
| 4) фосфатна кислота, 60%-вий розчин | 45 г; |
| 5) емульгатор Е-30 | 4 г; |
| 6) гліцерин | 2,5 г. |
- 7) тригорла колба (на 250 мл);
 - 8) зворотний холодильник;
 - 9) термометр до 150 °С;
 - 10) рН-метр;
 - 11) механічна мішалка;
 - 12) мішалка для збивання піни;
 - 13) фарфоровий стакан на 1 л;
 - 14) формочка з паперу чи картону;
 - 15) водяна лазня;
 - 16) термостат.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Загальні відомості про пінопласт ”Міпора”.

Пінопласт ”Міпора” на основі карбамідоформальдегідного олігомера виготовляють у вигляді блоків і плит. Головна перевага міпори – легкість (більш ніж в 10 разів легша за корок), низька теплопровідність (в два рази менша теплопровідності корка), стійкість до горіння.

Міпора має замкнену будову пор, які заповнені повітрям. При малій величині пор передача тепла конвекцією дуже затруднена, що дозволяє використовувати міпору для ізоляції стінок холодильних установок, сховищ для рідкого кисню, вагонів. Міпора добре поглинає звук, тому вона використовується для створення доброї акустики в театрах, аудиторіях, для звукоізоляції житлових приміщень.

Технологічний процес виробництва міпори складається з таких стадій: приготування конденсаційного розчину, приготування піноутворюючого розчину, утворення піни, її затвердження і сушка. Для зниження крихкості додають пластифікатор – гліцерин. Як піноутворювач використовують Е-30 (суміш натрієвих солей алкілсульфонатів загальної формули $R-SO_3Na$, де R – алкіл $C_{11}-C_{18}$), стабілізатором піни є резорцин, каталізатором затвердження – фосфорна кислота, яка надає також стійкості до корозії і вогнестійкості.

Міпора стійка до корозії, але не водостійка, тому її зазвичай захищають водонепроникною оболонкою (на основі полікапроаміда).

4.2. Методи одержання пінопластів

Існує декілька методів отримання пінопластів. Розрізняють хімічне (1-2) і механічне (3-4) спінювання:

1) спінювання в'язких полімерних композицій під дією газу, що виділяється при розкладанні органічних і неорганічних речовин при підвищеній температурі в певному середовищі;

2) введення в смолу стиснутого газу або легкокиплячих рідин. Після зняття тиску або припинення нагрівання виділяється газ і утворюється комірчаста структура пінопласту;

3) відома також велика кількість способів отримання карбамідоформальдегідних пінопластів шляхом механічного спінювання при введенні смоли у спінений розчин затверджувача. Такий розчин отримують, збиваючи розчин ПАР з кислотним затверджувачем і модифікуючими добавками. Так, для отримання безусадочного пінопласту, що володіє підвищеною хімічною і механічною міцністю, в композицію вводять резорцин. Міцність такого пінопласту дорівнює 0,03-0,06 МПа;

4) безпосереднє введення газу в низьков'язкий полімер при швидкому механічному перемішуванні. Перевагами цього методу є вилучення дорогого емульгатора, легкість проведення процесу безперервним способом і висока продуктивність апаратури. Цей метод застосовується для отримання пінопласту на основі карбамідної смоли.

Для виробництва пінопласту використовують смолу з якнайбільшою в'язкістю, що збільшує стабільність піни. Від ступеня розведення смоли залежить уявна густина пінопласту.

4.3. Реагенти для одержання пінопластів на основі КФС

Пориста будова газонаповнених пластмас при хімічному спіненні створюється з допомогою речовин, які називають **піноутворювачами, газоутворювачами або порофами**. Газоутворювачі представляють собою хімічні сполуки, які стійкі при зберіганні в звичайних умовах, але

розкладаються з певною швидкістю при нагріванні або в результаті хімічної реакції. Залежно від хімічної структури газоутворювачів змінюються структура та фізико-механічні властивості пінопластів. Вони бувають органічними та мінеральними.

Недоліками **органічних** газоутворювачів є їх порівняно висока вартість і в ряді випадків – токсичність. Крім того, негазоподібні продукти їх термічного розкладання можуть пластифікувати полімер і тим самим знижувати його теплостійкість. При виробництві карбамидоформальдегідних пінопластів такі газоутворювачі використовуються вкрай рідко, причому, тільки при виробництві пінопластів на основі модифікованих КФС. В даному випадку газоутворювач виділяють газ під впливом температури, яка підвищується в результаті затвердіння КФС.

Перевагою **неорганічних** газоутворювачів є їх доступність і дешевизна. Однак вони мають спільний недолік – погано поєднуються з органічними полімерами, що ускладнює їх рівномірний розподіл у сумішах, в результаті деструкції виділяються леткі гази (аміак, CO_2), які легко проникають через плівки і пори полімерів. Все це призводить до нерівномірної структури і підвищеного вмісту відкритих пор.

За фізичним станом газоутворювачі діляться на тверді, рідкі та газоподібні. При виробництві пінопластів на основі карбамидоформальдегідних смол використовують в основному тверді неорганічні газоутворювачі, що виділяють газоподібні продукти при хімічній взаємодії компонентів. Найчастіше газ виділяється при взаємодії органічних або мінеральних кислот з NaNO_2 , вуглекислими солями або металами, карбонатами аліфатичного, ароматичного, гетероциклоаліфатичного або гетероциклічного $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$ аміну, які мають більше однієї первинної або вторинної аміногрупи, карбонатами моно- або діетаноламіну та ін.

При механічному вспінненні використовують **піноутворювачі-емульгатори** – це сполуки, які містять сильнополярні групи при вуглеводневих радикалах. Вони адсорбуються на границі вода-повітря, де відбувається гідратація полярних груп, і міцно зв'язуються з молекулами води в результаті електростатичної взаємодії. Молекулярний шар піноутворювача знаходиться на поверхні рідини, утворюючи стінки комірок піни. Для отримання пінопласту на основі карбамідної смоли придатні тільки піноутворювачі, активні і в нейтральному, і в кислому середовищі (при рН 1–3).

ПАР відіграють важливу роль при отриманні спінених полімерів. Вони мають вплив на уявну щільність і фізико-механічні властивості пінопластів. Роль ПАР при отриманні пінопластів досить складна й різноманітна. В одних випадках – це емульгування компонентів системи, в інших – ініціювання зародження газових бульбашок і стабілізація утвореної піни, в третіх – регулювання числа відкритих комірок та їх розмірів. ПАР прискорюють процес

змішування компонентів за рахунок зниження поверхневого натягу на межі фаз, що емульгуються, і стабілізація утворених емульсій.

В якості **каталізатора затвердження** карбамідоформальдегідних піноматеріалів використовуються головним чином водні розчини метафосфорної, ортофосфорної, мурашиної, оцтової, сірчаної або соляної кислот, сіль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, затверджувачі, синтезовані з ортофосфорної кислоти і карбаміду і ін. Доцільно використовувати каталізатори, які мають рН від 1 до 2, і володіють оптимальною швидкістю затвердіння полімерної композиції.

Використання сольових каталізаторів, які мають високий рН, не дозволяє отримувати піноматеріали з високою міцністю, кратністю спінювання і швидкістю затвердіння. А внаслідок низької кратності спінювання теплопровідність пінопластів залишається високою, що обмежує їх застосування в якості теплоізоляції. Використання сильних кислот (рН <1) прискорює час затвердження полімеру, тому отримувати пінопласти можна тільки з використанням спеціального дорогого обладнання. З-за високої швидкості затвердження полімеру отримання формових виробів різної конфігурації утруднено. Крім того, ці пінопласти мають велику усадку.

Для зменшення крихкості готового продукту під час поліконденсації додають **пластифікатори**, наприклад гліцерин, гексанатріол.

4.4. Застосування пінопластів на основі карбамідних смол

Пінопласти застосовуються для термоізоляції вагонів-холодильників, автомашин-холодильників, пасажирських вагонів, літаків, суден та промислової апаратури. Блоки або крихту пінопласту поміщають між захисними поверхнями конструкції, які оберігають їх від механічних пошкоджень. Крім того, пінопласти на основі карбамідних смол застосовуються для виготовлення посуду, в якому транспортують їжу, як декоративний матеріал, для упаковки крихких виробів. Існує технологія одержання еластичного матеріалу з відкритими порами, придатного для фільтрування.

З моменту впровадження переносних апаратів для виробництва пінопластів на місці використання, можливості застосування цього матеріалу значно зросли, особливо в будівництві, гірничій промисловості. Ізоляційні властивості пінопласту в 17–20 разів більші, ніж цеглини тієї ж товщини. Його також використовують для ізоляції газопроводів, водопроводів, теплокомунікацій і т. п.

З пінопласту після промивки гарячою водою (видалення кислоти), висушування і диспергування одержують пудру, що по своїх властивостях переважає пудру з тальку і крохмалю: насипна маса її в 12 разів менше, а активна поверхня в 20 разів більша. Ця пудра стерильна, не подразнює рани і сприяє їх швидкому загоєнню.

Пінопласти знайшли застосування і в сільському господарстві. Нанесена на ґрунт піна перешкоджає його висиханню, ерозії, і гальмує розвиток бур'янів. Пінопласти на основі карбамідних смол, закопані в землю, покращують її структуру, затримують воду і дають можливість рослинам майже повністю (до 98 %) використовувати її.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Синтез карбамідоформальдегідного олігомера.

В тригорлу колбу вносять карбамід, гліцерин і формалін, попередньо підлужнений 0,1 н розчином гідроксиду натрію до рН 5,8-6. Реакційну суміш 2,5 години нагрівають зі зворотнім холодильником при перемішуванні на водяній бані при 90-95°C, після чого вміст нейтралізують 0,1 н розчином гідроксиду натрію. Отримана реакційна суміш є в'язкою рідиною.

5.2. Одержання піноутворюючого розчину.

Для отримання піни в фарфоровий стакан місткістю 1 л вносять фосфорну кислоту, резорцин, алкілсульфо кислоту, 26 мл дистильованої води і перемішують компоненти до отримання однорідного розчину. Далі збивають піну до тих пір, поки вона не набуде стійкості, з допомогою мішалки зі швидкістю обертання 350 об/хв.

5.3. Одержання пінопласту.

В стакан з піною швидко вливають отриманий полімер і 25 мл води, сильно збивають суміш впродовж 10 хв. Переносять піну у формочку, попередньо приготувану з паперу чи картону. Впродовж 1,5-2 годин при кімнатній температурі відбувається затвердження піни. Затверджений пінопласт виймають з форми і сушать 4 доби, поступово піднімаючи температуру від 40 до 60 °С. Під час затвердження і сушіння об'єм пінопласта зменшується на 20 %. Він являє собою білий, крихкий, пористий матеріал.

Контрольні запитання

1. Методи отримання пінопластів.
2. Види піноутворювачів для одержання пінопластів. Їх недоліки і переваги.
3. Основні реагенти для приготування карбамідоформальдегідних пінопластів.
4. Властивості і застосування пінопластів на основі карбамідних смол.

Література:

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів /Братичак М., Бжозовський З., Буковський А. і ін. / Під ред. І Словіковської. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
2. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласти.- М.: Химия, 1973.- 342 с.
3. Технология пластических масс /Коршак В.В., Кутепов Д.Ф., Цейтлинг Г.М. и 9ен. / Под ред. В.В.Коршака. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
4. Голдинг Б. Химия и технология полимерных материалов / Пер. с англ. В.В.Арнольдова/ Под ред. Н.Т. Романченко. – М.: Изд. Иностран. Лит., 1963.- 666 с.
5. Петров Г.С., Рутковский Б.Н., Лосев И.П. Технология синтетических смол и пластических масс. – М.-Л.: Госхимиздат, 1946.- 194 с.
6. 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.
7. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 22 с.
8. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 224 с.