

MATERIAŁY BIOKOMPATYBILNE - LABORATORIUM

Liczba godzin: 30 h (6 x 5 godz.)

I CH-DU semestr letni

Program ćwiczeń

Ćwiczenie nr 1

I. Informacje wprowadzające

1. Cel i zakres ćwiczeń
2. Regulamin laboratorium
3. Przepisy BHP i przeciwpożarowe
4. Warunki zaliczenia laboratorium

II. Ćwiczenie praktyczne

Otrzymywanie związków makrocyclicznych – p-tert-butylokaliks[6]arenu - część I.

Przygotowanie teoretyczne:

- substytucja elektrofilowa – mechanizm, warunki,
- fenole właściwości chemiczne.

Ćwiczenie 2

Otrzymywanie związków makrocyclicznych – p-tert-butylokaliks[6]arenu - część II.

Przygotowanie teoretyczne:

- ekstrakcja (istota ekstrakcji, współczynnik podziału, kryteria doboru rozpuszczalnika do ekstrakcji, technika ekstrakcji prostej, ekstrakcja z reakcją chemiczną),
- kondensacja żywic fenolowo-formaldehydowych.

Ćwiczenie 3

Otrzymywanie związków makrocyclicznych – p-tert-butylokaliks[6]arenu - część III.

Przygotowanie teoretyczne:

- krystalizacja (istota i technika krystalizacji, dobór i cechy rozpuszczalnika do krystalizacji),
- odparowanie - zasada działania wyparki obrotowej,
- sączenie – technika sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem,
- budowa kaliksarenów i zastosowanie.

Ćwiczenie 4

Polimeryzacja octanu winylu (VAC) do poli(octanu winylu) (PVAC) i hydroliza poli(octanu winylu) PVAC do poli(alkoholu winylowego) (PVA)

Przygotowanie teoretyczne:

- mechanizm polimeryzacji rodnikowej,
- mechanizm hydrolizy kwasowej i zasadowej estrów,
- tautomeria,
- zastosowanie poli(alkoholu winylowego).

Ćwiczenie 5

Sieciowanie poli(alkoholu winylowego) PVA z wykorzystaniem związków boru

Przygotowanie teoretyczne:

- mechanizm sieciowania PVA,
- wiązania wodorowe, definicja, rodzaje, wpływ na właściwości związków organicznych.

Ćwiczenie 6

Wytwarzanie spienionych tworzyw poliuretanowych

Przygotowanie teoretyczne:

- mechanizm syntezy poliuretanów,
- podstawowe surowce do wytwarzania poliuretanów,
- zastosowanie poliuretanów.

WYKAZ LITERATURY

1. J. Gawroński, K. Gawrońska, K. Kacprzak, M. Kwit, *Współczesna synteza organiczna, wybór eksperymentów*, PWN, Warszawa 2012.
2. B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, p-tert-butylcalix[6]arene - Organic Syntheses Procedure, *Org. Synth.*, 68, 238, 1990.
3. D. Stewart, C. D. Gutsche, Isolation, Characterization, and Conformational Characteristics of *p*-tert-Butylcalix[9–20]arenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(17), 4136–4146, 1999.
4. V. Percec, T. K. Bera, B. B. De, Y. Sanai, J. Smith, M. N. Holerca, B. Barboiu, R. B. Grubbs, J. M. Fréchet, Synthesis of functional aromatic multisulfonyl chlorides and their masked precursors, *J. Org. Chem.*, 66, 2104-17, 2001.
5. A. Vogel, *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa 2006.
6. P. Kowalski, *Laboratorium chemii organicznej*, WNT, Warszawa 2004.
7. Z. Wang, I. Cedillo, D. L. Cole, Y. S. Sanghvi, M. Hinz, W. Prukała, M. Sobkowski, H. Seliger, M. Rimmner, R. Ditz, J. Hoffmeyer, *A New PVA Support for Oligonucleotide Synthesis at Large Scale. Innovation and Perspectives in Solid Phase Synthesis & Combinatorial Libraries*, Mayflower Worldwide Ltd, Birmigham, 118-122, 2004.
8. Z. Florjańczyk, S. Penczek, *Chemia polimerów, t.1, Makrocząsteczki i metody ich otrzymywania*, OWPW, 2001.
9. Z. Florjańczyk, S. Penczek, *Chemia polimerów, t.2, Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie*, OWPW, 2002.
10. J. F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN Warszawa, 2008.

WARUNKI ZALICZENIA LABORATORIUM CHEMII ORGANICZNEJ

Warunkiem zaliczenia laboratorium jest uzyskanie pozytywnej oceny z wykonanych ćwiczeń na podstawie:

- prawidłowo wykonanego doświadczenia
- poprawnie sporządzonego sprawozdania sporządzonego wg załączonego wzoru
- pozytywnie zaliczonego kolokwium z przygotowania teoretycznego.

Obowiązuje obecność na wszystkich ćwiczeniach laboratoryjnych zgodnie z harmonogramem zajęć. W przypadku udokumentowanej, usprawiedliwionej nieobecności istnieje możliwość odrobienia zaległości w dodatkowym terminie wskazanym przez prowadzącego.

WZÓR SPRAWOZDANIA

Prawidłowo sporządzona notatka powinna zawierać:

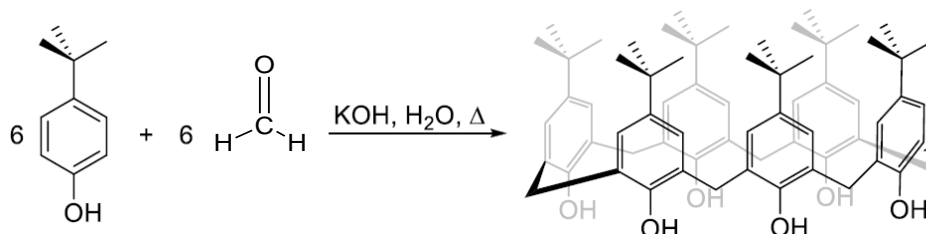
1. Ogólne dane: datę wykonania oraz zaliczenia doświadczenia, tytuł ćwiczenia i ocenę, ujęte w tabelkę:

| | | | |
|------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------------|
| Nr ćwiczenia: | Tytuł ćwiczenia: | | |
| Data wykonania: | Data zaliczenia: | Ocena: | Ocena średnia: |
| | | | Podpis prowadzącego: |

K – kolokwium, S – sprawozdanie

2. Przepis literaturowy dla danego doświadczenia.
3. Spis elementów aparatury z rysunkami.
4. Spis odczynników oraz ich krótką charakterystykę toksykologiczną i zagrożenia pożarowe (A. I. Vogel, *Preparatyka organiczna i/lub* P. Kowalski, *Laboratorium chemii organicznej*).
5. Opis czynności oraz własne spostrzeżenia przy wykonywaniu doświadczenia (w punktach).
6. Wnioski

Punkty od 1 do 4 student opracowuje samodzielnie w domu na podstawie podanej literatury przed przystąpieniem do ćwiczeń; punkt 5 i 6 należy opracować w trakcie i po zakończeniu doświadczenia w laboratorium, po czym przedłożyć sprawozdanie do zaliczenia.

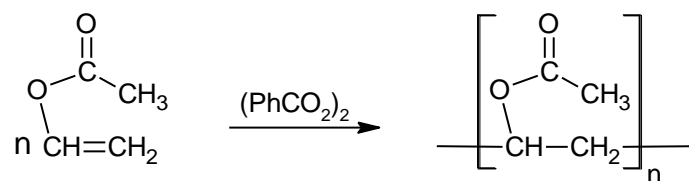
Synteza p-tert-butylokaliks[6]arenu

W kolbce dwuszyjnej o pojemności 100 ml umieszcza się magnetyczny element mieszający, 3,0 ml (0,1 mola) 37 % roztworu formaldehydu i dodaje 2,4 g (0,016 mola) p-tertbutylofenolu, a następnie 0,36 g (0,063 mola) KOH. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i termometr. Zawartość kolby ogrzewa się w łaźni olejowej w temperaturze do 120°C przez 2 godziny. W czasie odparowywania wody, klarowny roztwór staje się żółto cytrynowy, a pod koniec ogrzewania złocisty żółty gęsty. Mieszanie kontynuuje się do czasu, gdy lepka mieszanina reakcyjna przestaje przylegać do ścianek kolby. Po oziębieniu lepkie ciało stałe przenosi się do kolby jednoszyjnej o pojemności 100 ml i dodaje 25 ml ksylenu.

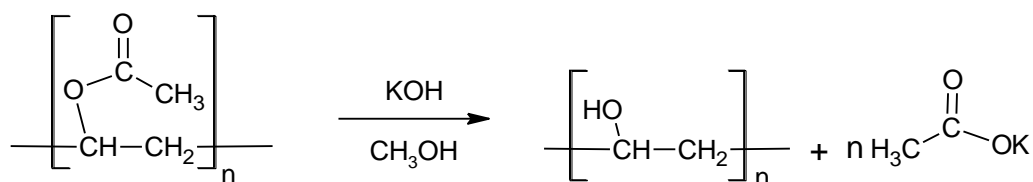
Ciało stałe rozpuszcza się w ksylenie podczas ogrzewania przez 3 godziny w stanie wrzenia. Otrzymuje się bezbarwny mętny roztwór.

Po oziębieniu odsącza się od 2,1 do 2,4 g surowego produktu w postaci bezbarwnych kryształów. Krystaliczny produkt rozpuszcza się niecałkowicie w chloroformie (60 ml) i miesza przez 10 minut z 1-molowym HCl (20 ml). Warstwę organiczną oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje się dodatkowo chloroformem (20 ml). Połączone ekstrakty chloroformowe przemywa się wodą (20 ml) i suszy nad MgSO₄. Po przesączeniu ekstrakt chloroformowy zagęszcza się do objętości ok. 40 ml na wyparce obrotowej. Następnie montuje się zestaw z chłodnicą zwrotną i ogrzewa roztwór do wrzenia. Do wrzącego roztworu chloroformowego dodaje się gorącego acetonu (25 ml). Po oziębieniu uzyskuje się 1,67 g (wyd. 65 %) bezbarwnych kryształów, t.t. = 372 - 374°C. Jeżeli osad nie wypada należy zatężyć roztwór.

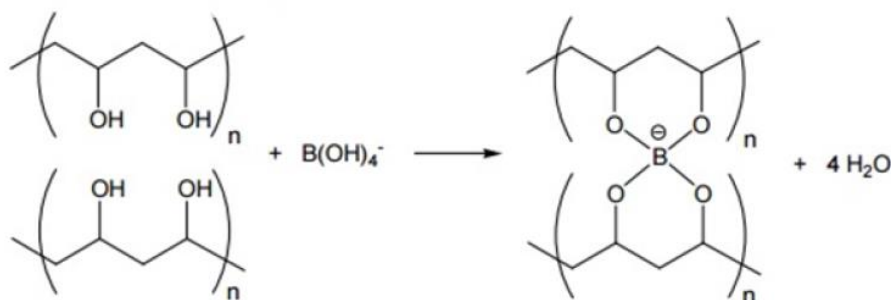
Analiza spektralna NMR i FTIR produktu.

Polimeryzacja octanu winylu (VAC) do poli(octanu winylu) (PVAC)

Do dwuszyjnej kolby kulistej o pojemności 100 ml wprowadza się 15 g (16 ml) przedestylowanego octanu winylu oraz 0,03 g nadtlenku benzoilu. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i termometr. Zawartość kolby miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego i ogrzewa się na łaźni wodnej w temperaturze 70-75°C do uzyskania polimeru w postaci półpłynnej masy. (max. 1 godzina).

Hydroliza poli(octanu winylu) PVAC do poli(alkoholu winylowego) (PVA)

W kolbie kulistej trójszyjnej o pojemności 500 ml rozpuszcza się 12 g KOH w 200 ml metanolu. Do wkraplacza wprowadza się ~15 g poli(octanu winylu) (PVAC) rozpuszczonego w 100 ml metanolu. Kolbę zaopatruje się chłodnicę zwrotną i termometr, zawartość kolby miesza się i ogrzewa za pomocą mieszadła magnetycznego. PVAC wkrapla się powoli, prowadząc reakcję zmydlania przez około 2 godziny. Zebrany na dnie poli(alkohol winylowy) (PVA) odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa metanolem do odczynu obojętnego i suszy w temperaturze 40-50°C.

Sieciowanie poli(alkoholu winylowego) PVA z wykorzystaniem związków boru

Przygotowanie 200 ml roztworów PVA o stężeniu 3, 4, 5 i 5 % (m/v).

Obliczoną ilość (PVA) wsypuje się do kolby zawierającej 180 ml gorącej wody. Zawartość kolby miesza się za pomocą mieszadła, utrzymując temperaturę 80°C, aż do całkowitego rozpuszczenia. Roztwór chłodzi się i przenosi do kolby miarowej, którą należy uzupełnić wodą do kreski. Zawartość kolby należy wymieszać. Lepkość roztworu w temperaturze 20°C mierzy się za pomocą wiskozymetru Höpplera.

Przygotowanie 100 ml roztworu Na₂B₄O₇ o stężeniu 20% (m/v)

Obliczoną ilość tetraboranu sodu odważa się w zlewce zawierającej 90 ml gorącej wody. Zawartość miesza się do rozpuszczenia, a otrzymany roztwór ochłodzi się, przenosi do kolby miarowej i uzupełnia wodą do kreski i miesza.

Żelowanie PVA

Do 4 zlewek wlewa się po 25 ml roztworu (PVA) o danym stężeniu i dodaje się odpowiednio:

do 1. zlewki - 0,5ml roztworu Na₂B₄O₇,

do 2. zlewki - 1ml roztworu Na₂B₄O₇,

do 3. zlewki - 10ml roztworu Na₂B₄O₇,

do 4. zlewki - dużą szczyptę stałego Na₂B₄O₇.

Zawartość zlewek miesza się energicznie w celu utworzenia żelu, mierząc czas żelowania, a następnie oszacować elastyczność poszczególnych próbek w funkcji stopnia usieciowania:

- bezpośrednio po reakcji

- po 30 min.

Należy narysować wykresy :

- Czasu żelowania od ilość wprowadzonego tetraboranu sodu przy stałym stężeniu PVA
- Czasu żelowania od stężenia PVA przy stałej ilości wprowadzonego tetraboranu sodu
- Lepkości od stężenia PVA

Wytwarzanie spienionych tworzyw poliuretanowych

W kubku polietylenowym o pojemności 250 cm³ umieszcza się 10 g poliolu handlowego o liczbie hydroksylowej w zakresie 155-165 mgKOH/g i masie cząsteczkowej ~1050 g/mol, dodaje środek powierzchniowo-czynny (Silikon L-6900) - 1% mas., katalizator (DABCO) - 1% mas., oraz wodę - 2 % mas, w odniesieniu do masy poliolu. Składniki dokładnie miesza się, a następnie dodaje się odpowiednią ilość polimerycznego MDI, którą należy dobrać doświadczalnie, korzystając początkowo ze wzoru:

$$NCO = \left(\frac{L_{OH}}{561} + \frac{\%H_2O}{9} \right) \cdot RI$$

gdzie:

NCO – ilość MDI, [g/100 g składnika polioliowego],

L_{OH} – liczba hydroksylowa poliolu, [mg KOH/g],

$\% H_2O$ – zawartość procentowa wody w kompozycji, [% mas.],

RI – równoważnik izocyjanianowy; dla MDI obliczony ze wzoru:

$$RI = \frac{m_{cz}}{IC} \cdot \frac{Y_t}{Y_0}$$

gdzie:

m_{cz}/IC – masa cząsteczkowa izocyjanianu przypadająca na jedną grupę izocyjanianową (IC);

dla MDI $m_{cz}/IC = 125$,

Y_t – teoretyczna zawartość grup izocyjanianowych [% mas.]; dla MDI $Y_t = 33,6$,

Y_0 – oznaczona zawartość grup izocyjanianowych [% mas.]; dla MDI $Y_0 = 30,6$.

Obliczony równoważnik stosowanego MDI wynosi:

$$RI = 125 \cdot \frac{33,6}{30,6} = 136,029$$

Po dodaniu izocyjanianu mieszaninę energicznie miesza się do momentu uzyskania jednorodnej mieszaniny mierząc czas kremowania, czas wzrostu i czas schnięcia pianki.

Piankę należy wytworzyć przy zmiennej ilości wody, 0,5; 1 i 2 % mas. wody oraz zmiennej ilości katalizatora 0,25; 0,5 i 1 % mas. w stosunku do masy polioliu celem uzyskania pianki o optymalnych właściwościach.

Należy porównać wpływ polioliu na rodzaj uzyskanej pianki poliuretanowej.