

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.
Чернышевского»

И.В. Федусенко, С.Л. Шмаков

**ПРАКТИКУМ ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ
СОЕДИНЕНИЯМ**

Учебное пособие для студентов Института химии

Саратов, 2018

Настоящее пособие предназначено для студентов, изучающих курс «Высокомолекулярные соединения». Помимо описаний практических работ, оно содержит теоретические сведения по курсу, необходимые для его освоения.

Для студентов химических факультетов и институтов химии университетов, аспирантов и научных сотрудников.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Глава 1. Синтез полимеров

1.1 Теоретическая часть

Существуют два основных метода синтеза полимеров — цепная и ступенчатая полимеризация. В свою очередь, цепная полимеризация подразделяется на радикальную, ионную и координационную. Ступенчатая полимеризация включает полиприсоединение, полимеризацию с раскрытием цикла и поликонденсацию, которую и рассмотрим подробнее.

Поликонденсацией называют ступенчатый процесс получения полимеров из би- или полифункциональных соединений, при котором рост макромолекул происходит путём химического взаимодействия функциональных групп (ФГ) молекул мономеров или *n*-меров (олигомеров) друг с другом. Реакция неизбежно сопровождается выделением низкомолекулярных соединений (воды, галогеноводородов и т.п.). Реакцией поликонденсации получают простые и сложные полиэфиры, полиамиды, цолиацетали, поликарбамиды, фенопласты, полисилоксаны, полисульфиды и другие полимеры.

Мономерами для поликонденсации служат полифункциональные соединения с такими ФГ, как $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ и др.

Бифункциональные мономеры подразделяются на три группы:

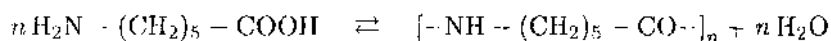
1. содержащие *различные* ФГ, способные в определённых условиях взаимодействовать друг с другом: оксикарбоновые кислоты $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$, аминокарбоновые кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ и др.;

2. содержащие *одинаковые* ФГ, не способные в условиях реакции взаимодействовать друг с другом: диамины $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, дикарбоновые кислоты $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ и др.;

3. содержащие *одинаковые* ФГ, способные в условиях реакции взаимодействовать друг с другом: гликоли $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ и др.

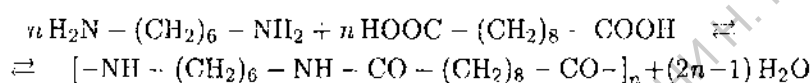
Различают гомо- и гетерополиконденсацию.

В реакциях *гомополиконденсации* участвуют молекулы только одного вида мономера (соединения 1 или 3 группы), например, синтез полиамида-6 из аминокарбоновой кислоты:

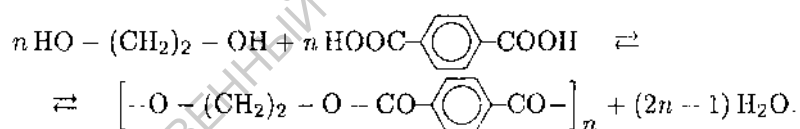


(синонимы — ПА-6, капрон; цифра указывает на число углеродных атомов в аминокарбоновой кислоте).

В реакциях *гетерополиконденсации* участвуют молекулы двух и более видов мономеров (соединения второй группы). Например, синтез полиамида-6,10 из диамина и дикарбоновой кислоты:



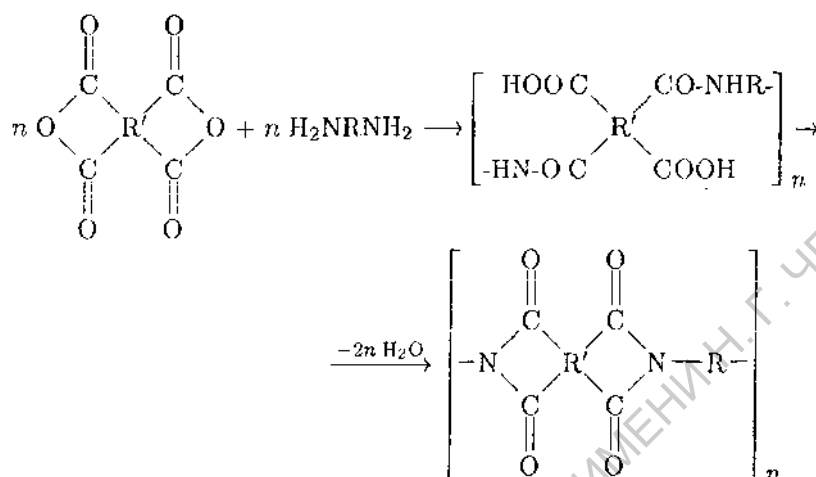
(первая цифра в названии полиамида указывает на число углеродных атомов в диамине, вторая цифра — на число углеродных атомов в дикарбоновой кислоте) или синтез сложного эфира полиэтилентерефталата (лавсана) из этиленгликоля и терефталевой кислоты:



В промышленности полиамиды и сложные полиэфиры используют, главным образом, в производстве синтетических волокон и плёнок, обладающих высокой прочностью, устойчивостью к истиранию и т.п. Капрон и лавсан используют для изготовления протезно-ортопедических изделий, протезов кровеносных сосудов, лент для пластики связок и сухожилий, хирургических нитей, химических волокон, текстильных изделий, в производстве пластических масс.

Полиимиды получают обычно полициклоконденсацией диангидридов карбоновых кислот и диаминов в растворе в две стадии: на первой получают полиамидокислоту, а на второй стадии осуществляют

имидазацию последней. Химическая имидазация заключается в обработке полиамидокислоты дегидратирующими агентами (например, ангидридами или хлорангидридами кислот) в присутствии катализатора (третичного амина) в среде органических растворителей:



На основе ароматических полиимидов получают технические материалы, предназначенные для длительной эксплуатации при температурах до 300°C.

Таким образом, в реакции поликонденсации:

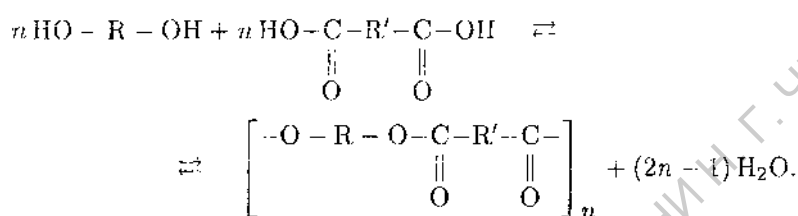
- участвуют соединения с числом ФГ не менее двух;
- реакция протекает по ступенчатому механизму путём взаимодействия ФГ;
- образующиеся макромолекулы содержат на концах активные ФГ обоих типов и поэтому в любой момент времени остаются активными для дальнейшей реакции;
- элементные составы полимера и мономера в большинстве случаев отличаются вследствие выделения низкомолекулярных соединений в качестве побочных продуктов реакции.

Молекулы мономера исчезают ещё на ранних стадиях процесса: в начале реакции образуются олигомеры, которые затем взаимодействуют друг с другом. Молекулярная масса зависит от степени конверсии (доли прореагировавших ФГ к данному моменту времени): при высокой степени

конверсии образуется высокомолекулярный продукт.

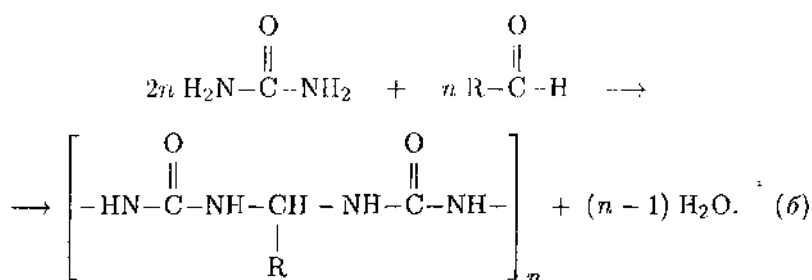
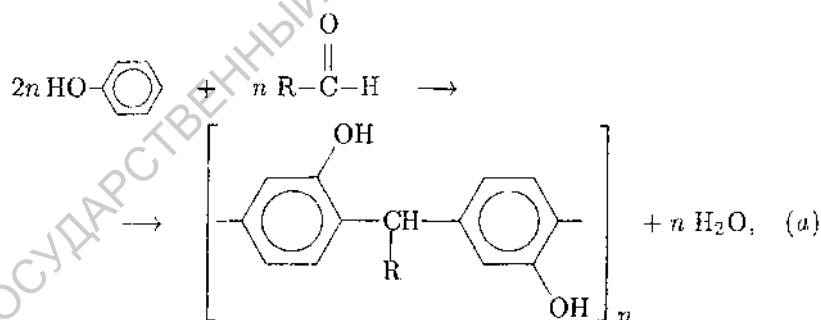
Различают поликонденсацию неравновесную (необратимую) и равновесную (обратимую). В последнем случае полимер или олигомер взаимодействует с низкомолекулярным продуктом прямой реакции, что приводит к деполимеризации макромолекул вплоть до мономеров.

Примером обратимой поликонденсации служит реакция получения полиамидов (см. выше) и сложных полиэфиров:



Для сдвига такого равновесия в сторону образования полимера необходимо выведение из реакционной среды или химическое связывание выделяющегося низкомолекулярного продукта.

Примером необратимой поликонденсации является реакция получения фенолоальдегидных (а) и мочевиноальдегидных (б) полимеров:



Процесс образования макромолекул при поликонденсации складывается из следующих основных стадий:

1. образование реакционных центров, как в мономере, так и в образующихся олигомерах;
2. рост цепи, который происходит в основном при взаимодействии реакционных центров молекул различной длины друг с другом;
3. прекращение образования макромолекул из-за дезактивации концевых ФГ в результате действия физических факторов (высокая вязкость системы, выпадение полимера в осадок и т.п.).

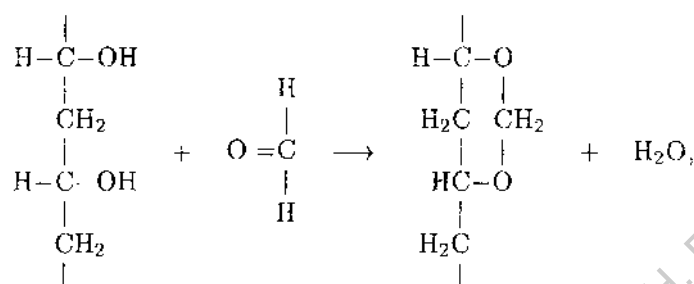
С технической точки зрения возможны различные способы проведения поликонденсации: в расплаве (так синтезируют полиэтилентерефталат [лавсан], найлон-66 [капрон]), в растворе (для получения жидких полиэфирных смол на основе гликолей и ненасыщенных дикарбоновых кислот в растворах высококипящих ароматических углеводородов), на границе раздела фаз (таким способом синтезируют высокомолекулярные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны и другие).

При проведении поликонденсации в расплаве реакцию обычно проводят при температуре выше 200°C в инертной атмосфере азота или углекислого газа во избежание окисления, декарбоксилирования и других побочных реакций. Образующийся расплав полимера периодически выгружают из реактора и направляют на дальнейшую переработку.

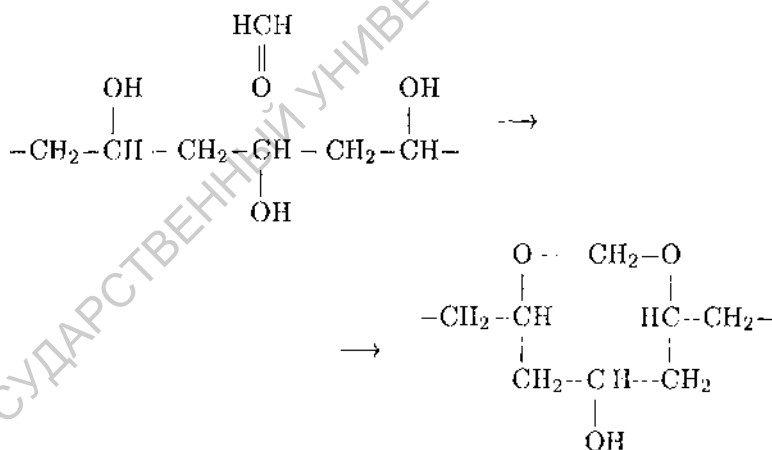
Для осуществления поликонденсации в растворе мономеры растворяют в инертном растворителе, который, как правило, служит и для связывания выделяющегося низкомолекулярного продукта. Реакцию проводят при умеренных (около 100°C) температурах.

Если один мономер растворён в воде, а другой — в органическом растворителе, не растворимом в воде, поликонденсация протекает на границе раздела фаз. Два раствора быстро перемешивают до образования эмульсии, и на границе раздела фаз образуется полимер в виде тонкой плёнки. Постепенно эмульсия переходит в суспензию.

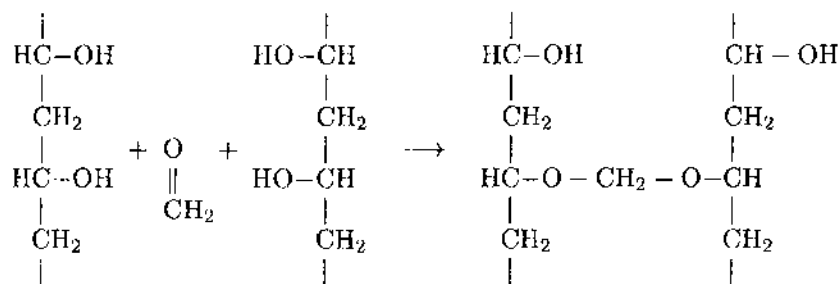
Иногда поликонденсация оказывается параллельно протекающим процессом. Например, поливинилформаль получают реакцией ацеталирования поливинилового спирта (ПВС). Если в реакцию с формальдегидом вступают соседние гидроксильные группы одной и той же макромолекулы ПВС, тогда:



что представляет собой полимераналогичное превращение, при котором не меняется длина полимерной цепи (см. следующую тему). Если взаимодействуют несоседние OH-группы одной макромолекулы ПВС, то на последней появляются петли:



Наконец, формальдегид может связывать разные макромолекулы ПВС через их гидроксильные группы:



Эта реакция аналогична поликонденсации и приводит к сшиванию цепей, появлению пространственной сетчато-сшитой структуры, которая может быть наполнена газом для получения вспененного материала (пенопласта).

На практике рассмотренные реакции идут одновременно с определёнными скоростями, что обуславливает сложность морфологии получаемого продукта. Катализаторами реакции служат минеральные кислоты (86% соляная или 60% серная). Скорость ацеталирования возрастает с увеличением температуры, количества катализатора и при введении сокатализатора (неорганических солей).

Для формирования пористой структуры поливинилформала в реакционную смесь вводят специальные вещества (соли или гидрохлориды щелочных металлов, оловянные или свинцовые соли карбоновых кислот, амины), которые взаимодействуют с выделением газообразных продуктов.

1.2 Практическая часть. Синтез и изучение свойств пенополивинилформала

Цель работы: синтез пенополивинилформала (пенопласта), определение его влажности и удельной поверхности.

Реактивы: образец промышленного пенопласта, раствор поливинилового спирта (10%), раствор формальдегида (37%), раствор NaCl (5%), раствор бутанола (0.5 М), концентрированная соляная кислота (ρ 1.19 г/мл), раствор метиленовой сини (0.1 мМ, или 100 мкМ), дистиллированная вода.

Приборы и посуда: коническая колба на 250 мл с пробкой, цилиндр на 20 мл, весы аналитические, шпатель, ланцет, стеклянная пластинка и палочка, фильтровальная бумага, шкаф сушильный, эксикатор, фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или КФК-3, набор стаканчиков или колб.

1 Синтез пенопласта

В конической колбе в следующей последовательности слейте: 12.5 мл раствора поливинилового спирта, 12.5 мл раствора NaCl, 7 мл раствора бутанола, 20 мл раствора формальдегида, 5 мл концентрированной HCl. Колбу закройте пробкой и интенсивно взбалтывайте содержимое в течение 10–15 минут. Приклейте на неё этикетку со своей фамилией и оставьте в вытяжном шкафу на неделю (до следующего занятия).

Синтезированный продукт реакции при помощи шпателя осторожно, чтобы не повредить поры, отделите от стенок колбы и, не вынимая из неё, промойте большим количеством водопроводной воды до полного исчезновения запаха формалина, а затем — дистиллированной водой. Промытый пенопласт извлеките из колбы шпателем и просушите, осторожно (!) промокая фильтровальной бумагой, разрежьте ланцетом на четыре приблизительно равные части и взвесьте каждую порцию на аналитических весах с точностью ± 0.0002 г. Две из них будут использованы для оценки влажности, две — для оценки удельной поверхности.

2 Определение влажности синтезированного пенопласта

Два кусочка пенопласта поместите на стеклянную пластинку и сушите в сушильном шкафу при 105°C в течение часа. По окончании сушки переместите пластинку в эксикатор для охлаждения при комнатной температуре. Через полчаса взвесьте образцы. Повторяйте сушку до достижения образцами постоянной массы с точностью ± 0.0002 г. Содержание воды (влажность) W рассчитайте по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 — масса образца до сушки, m_2 — масса образца после сушки.

Из результатов двух параллельных определений найдите среднее арифметическое. При аккуратной постановке опыта расхождение между

параллельными результатами не должно превышать 2%.

Рассчитайте массу сухого вещества в каждой из двух остальных частей продукта, умножив $(1 - W/100\%)$ на массу порции пенопласта m . Заполните табл. 1.1.

Табл. 1.1. Влажность синтезированного пенопласта.

| № обр | m до сушки, г | m после сушки, г | W , % | $W_{\text{ср}}$, % |
|-------|-----------------|--------------------|---------|---------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |

3 Оценка удельной поверхности пенопласта

Для построения градуировочной зависимости для красителя возьмите 5 пронумерованных стаканчиков. В первый из них налейте 40 мл 0.1 мМ (100 мкМ) раствора метиленовой сини, в остальные — по 20 мл дистиллированной воды. Затем отберите с помощью мерного цилиндра из первого стаканчика 20 мл раствора, вылейте во второй и тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Точно так же отберите 20 мл раствора из второго стаканчика и перелейте в третий, не забывая перемешивать. Проведите эти операции со всем рядом стаканчиков, в последнем окажется 40 мл раствора. В результате появится геометрическая прогрессия концентраций метиленовой сини с коэффициентом 1/2.

На фотоэлектроколориметре ФЭК-56 или фотометре КФК-3 (правила работы приведены в конце раздела) измерьте оптическую плотность D всех растворов (светофильтр № 6 на ФЭК-56 или длина волны 540 нм на КФК-3) три раза с вычислением среднего. Результаты занесите в табл. 1.2. Постройте градуировочный график (рис. 1.1).

Два оставшихся влажными кусочка пенопласта с массой, пересчитанной на сухое вещество (согласно средней влажности из табл. 1.1), поместите в стаканчики 2 и 3 и оставьте на один час для адсорбции красителя пенопластом. Периодически помешивайте раствор стеклянной

палочкой, стараясь не дотрагиваться до полимера.

Табл. 1.2. Градуировочная зависимость.

| № п/п | c , мкМ | D | D_{cp} |
|-------|-----------|-----------------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 100 | D_1, D_2, D_3 | |
| 2 | 50 | | |
| 3 | 25 | | |
| 4 | 12.5 | | |
| 5 | 6.25 | | |

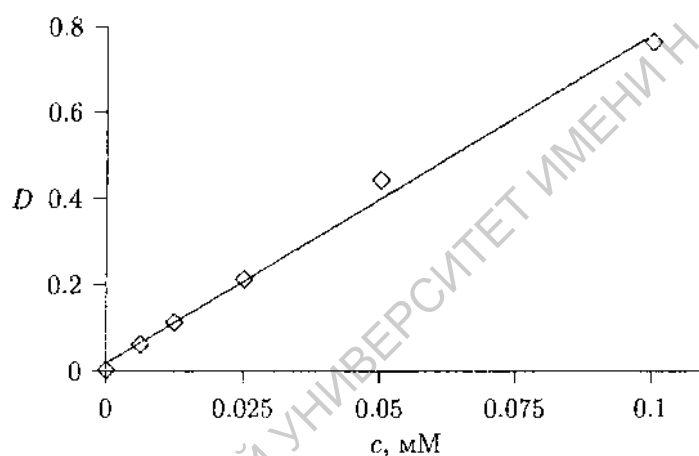


Рис. 1.1. Градуировочный график (пример).

Слейте растворы из стаканчиков и измерьте их оптическую плотность. При помощи градуировочной прямой определите концентрацию метиленовой сини после адсорбции и заполните табл. 1.3.

Количество адсорбированного красителя рассчитайте по формуле:

$$n = 0.02 \Delta c,$$

где Δc — разность концентраций красителя до и после адсорбции, мкМ, 0.02 — объём раствора красителя, л.

Табл. 1.3. Удельная поверхность синтезированного пенопласта.

| № ст. | $m_{\text{сух}} = (1 - W/100) \cdot m$, г | D | | c , мкМ | | n , мкмоль | $S_{\text{уд}}$, см ² /г |
|-------|--|---------|------------|-----------|------------|--------------|--------------------------------------|
| | | до адс. | после адс. | до адс. | после адс. | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |

| | | | | | | | |
|---|--|--|--|----|--|--|--|
| 2 | | | | 50 | | | |
| 3 | | | | 25 | | | |

Значения удельной поверхности вычислите по формуле:

$$S_{\text{уд}} = \frac{31.9 \cdot n}{m} \text{ (см}^2\text{/г)},$$

где 31.9 см²/мкмоль — площадь поверхности (в см²), которая считается покрытой мономолекулярным слоем красителя (1 мкмоль);

m — масса сухого адсорбента, г.

4 Оценка удельной поверхности промышленного пенопласта

Приготовьте растворы метиленовой сини с концентрациями 50 и 25 мкМ (стаканчики 2 и 3) последовательным разбавлением вдвое 20 мл оставшегося в стаканчике 1 раствора (100 мкМ). Возьмите кусочек пенопласта промышленного производства, разрежьте его на две одинаковые части, взвесьте каждую и проведите те же операции, что и на предыдущем этапе (кроме учёта влажности). Активно надавливайте стеклянной палочкой на кусочки. Заполните табл. 1.4.

Табл. 1.4. Оценка удельной поверхности промышленного пенопласта.

| № ст. | m , г | D | | c , мкМ | | n , мкмоль | $S_{\text{уд}}$, см ² /г |
|-------|---------|---------|------------|-----------|------------|--------------|--------------------------------------|
| | | до адс. | после адс. | до адс. | после адс. | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 2 | | | | 50 | | | |
| 3 | | | | 25 | | | |

Сделайте вывод, значительно ли отличаются образцы пенополивинилформала по удельной поверхности.

Работа на фотометре КФК-3

Внешний вид фотометра КФК-3 представлен на рис. 1.2. На металлическом основании 1 закреплены отдельные узлы, которые закрываются кожухом 2. Кюветное отделение закрывается съёмной крышкой 3. Ввод в световой пучок той или иной кюветы осуществляется перемещением ручки 4 до упора влево или право. При установке ручки до

упора влево в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой» (растворителем), до упора вправо — кювета с исследуемым раствором. Ручка 5 служит для установки требуемой длины волны.

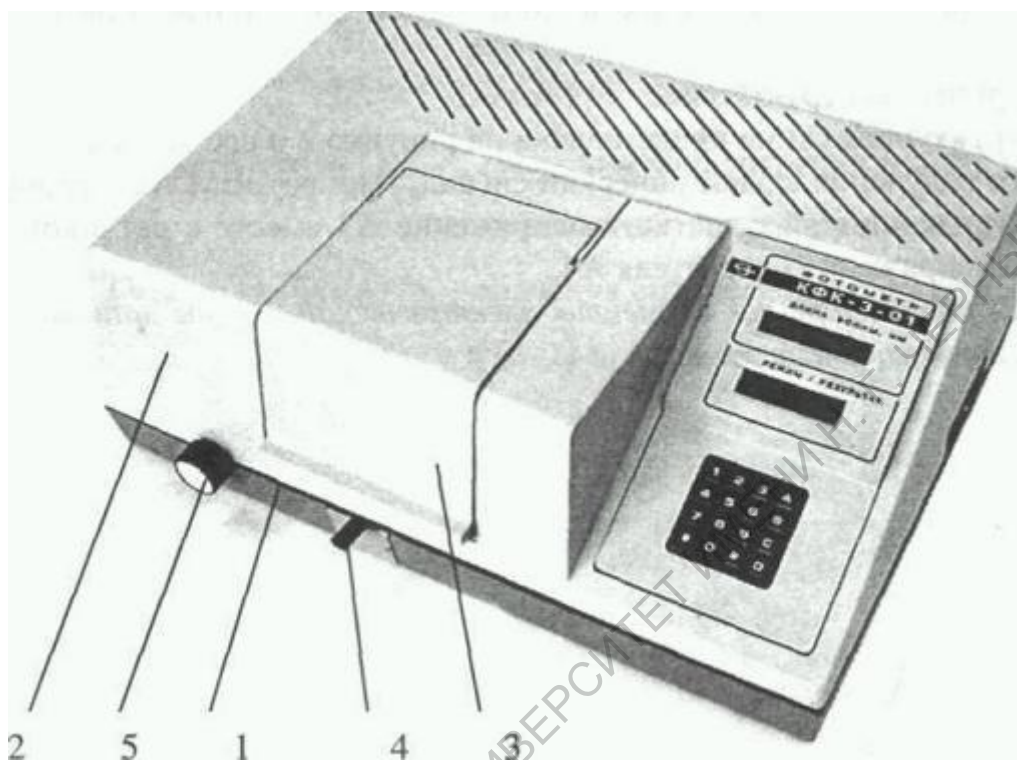


Рис. 1.2. Общий вид фотометра КФК-3.

Кюветы с «холостой пробой» (растворителем) и исследуемым раствором устанавливают в кюветодержатель и помещают в кюветное отделение на столик таким образом, чтобы две маленькие пружины находились с передней стороны. В правой части кюветного отделения расположен карман с крышкой, в котором установлено фотоприёмное устройство. На передней панели расположены клавиатура и индикаторы системы.

Установку длин волн выполняют подводкой от коротких длин волн к более длинным. Если при установке значение длины волны превысило требуемое, необходимо вновь вернуться на 20–30 нм к более коротким длинам волн и повторно подвести к требуемому значению длины волны.

При установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться рабочих участков поверхностей кювет (ниже уровня жидкости в кювете). Наличие

загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений.

Жидкость наливают в кюветы до метки на боковой стенке. Жидкость в ограниченном объёме кюветы в некоторых случаях образует мениск. По капиллярам, в особенности по углам кюветы, жидкость поднимается на высоту до 6 мм. Если уровень жидкости превысит метку на боковой стенке кюветы, то наблюдается затекание жидкости по углам, что создаёт впечатление протекания кюветы.

После заполнения кювет жидкостью закрыть последние крышками. При установке в кюветодержатель кювету с жидкостью не наклонять.

Подсоединить фотометр к сети (220 В, 50 Гц). Включить тумблер «СЕТЬ» и нажать кнопку «ПУСК». На цифровом табло появится символ «Г». Прогреть прибор в течение 30 мин при открытой крышке нажать клавишу «Нуль» при открытой крышке. На цифровом табло справа от мигающей запятой высветится значение нуля отсчёта n_0 , слева — символ «О». Значение n_0 должно быть не менее 0,005 и не более 0,200, иначе добиться нужного значения с помощью резистора, установку нуля производить нажатием клавиши «Нуль».

Поместить в кюветное отделение кюветы с «холостой пробой» (в дальнее гнездо кюветодержателя) и исследуемым раствором (в ближнее гнездо). Ручку перемещения кювет установить в крайнее левое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой». Закрывать крышку кюветного отделения.

Ручкой установки длин волн установить необходимую длину волны (540 ± 2 нм). Длина волны высвечивается на верхнем цифровом табло.

При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г». На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится «Г». Нажать клавишу «Е». Слева от мигающей запятой высветится «Е», а справа — значение $0,000 \pm 0,002$, означающие, что начальный отсчёт

оптической плотности (0,000) установился правильно.

Если значение $0,000 \pm 0,002$ установилось с большим отклонением, нажать на клавиши «Г» и «Е» повторно, соблюдая небольшую паузу (3–5 с). Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «Нуль»; закрыть, нажать клавишу «Е».

Ручку перемещения кювет установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе справа от мигающей запятой отображается значение оптической плотности исследуемого раствора.

Работа на фотоэлектроколориметре ФЭК-56

На рис. 1.3 показан ФЭК-56. Включите блок питания 1 в сеть. Через несколько минут тумблером включите лампу накаливания в отсеке 2. В правую часть кюветной камеры 3 поместите кювету с исследуемой системой и (рядом) кювету с водой. Такую же кювету с водой вставьте в левую часть камеры. Закройте шторку, нажимая на кнопку 4 (на правой стороне прибора) и поворачивая её так, чтобы метка находилась напротив знака «3». Закройте крышку кюветной камеры.

Поворотами правого и левого барабанов установите против риски нулевые деления шкалы. Вращая диск 5, скомпенсируйте темновые токи фотоэлементов, наблюдая за узкой полоской индикаторной лампы 6. Диск 7 установите нужный светофильтр (по метке). Откройте шторку, нажимая на кнопку 4 с поворотом до совпадения знака «О» с меткой.

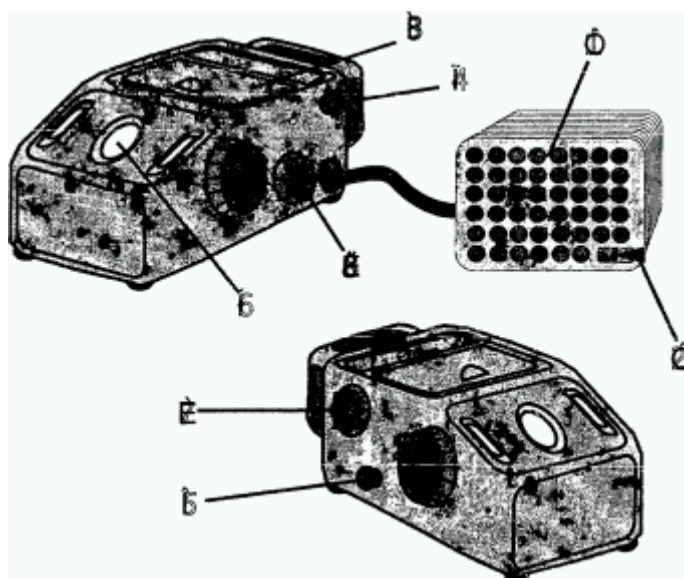


Рис. 1.3. Общий вид фотоэлектроколориметра ФЭК-56

Поворотом диска δ (на правой стороне) до упора установите в световом пучке кювету с исследуемой жидкостью. Поворотом правого барабана установите против риски нулевое деление красной шкалы. Левый барабан вращайте до регистрации на индикаторе компенсации (тот же вид зелёной полоски, что и при компенсации темновых токов).

Поверните диск δ в другое положение, когда свет проходит через кювету с водой. Вращая правый барабан, добейтесь компенсации на индикаторе. Снимите показание оптической плотности по красной шкале в правом окошечке.

Слегка поверните оба барабана, чтобы сбить показания, и повторите измерения.

Глава 2. Химические свойства полимеров

2.1 Теоретическая часть

Большие размеры и цепное строение макромолекул обуславливают специфические особенности их реакций, в которых большую роль играют конфигурационные и конформационные эффекты.

Конфигурационные эффекты подразумевают возможное изменение направленности и степени завершённости реакции из-за наличия соседнего звена того же (или иного) химического состава, той же (или иной) пространственной конфигурации. Это создаёт дополнительные стерические затруднения. Соседи смещают электронную плотность по цепи и тем самым изменяют реакционную способность функциональных групп. Такое влияние часто называют «эффектом соседа».

Конформационные эффекты связаны с конкретными конформациями соседних участков цепи и цепи в целом, возникающими из-за непрерывного микроброуновского движения звеньев макромолекул, в том числе и в процессе химической реакции. Реакционные группы, принадлежащие одной макромолекуле, располагаются в объёме, ограниченном макромолекулой, что эквивалентно локальному повышению концентрации реакционноспособных групп и находит отражение в механизме химических реакций. Неизбежные флуктуации концентрации функциональных групп в макромолекуле также влияют на ход химических реакций.

Электростатические эффекты возникают, когда отдельные части макромолекулы заряжены. Энергия взаимодействия удалённых по цепи групп или участков цепи зависит, во-первых, от величины зарядов, и, во-вторых, от диэлектрической проницаемости среды с учётом вклада полимера. Одноимённые заряды вдоль цепи отталкиваются, что приводит к разбуханию макромолекулы, а это облегчает доступ молекул реагента к ранее недоступным её частям.

По-разному взаимодействуют две функциональные группы, принадлежащие либо одной макромолекуле, либо двум.

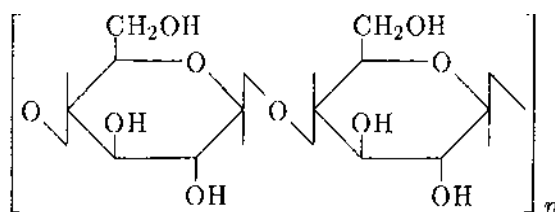
Различают три типа реакций полимеров:

- реакции без изменения степени полимеризации (полимераналогичные и внутримолекулярные превращения);
- реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (сшивание, отверждение, блок- и привитая сополимеризация, комплексообразование макромолекул);
- реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации (деструкция).

Более подробно рассмотрим первый тип.

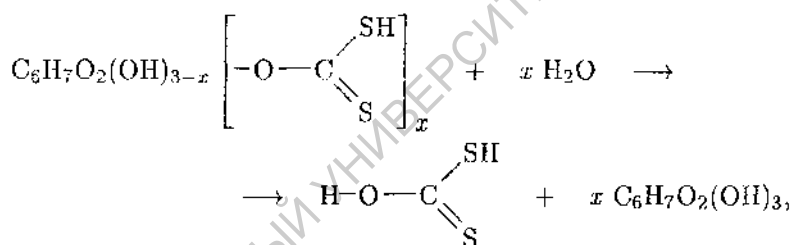
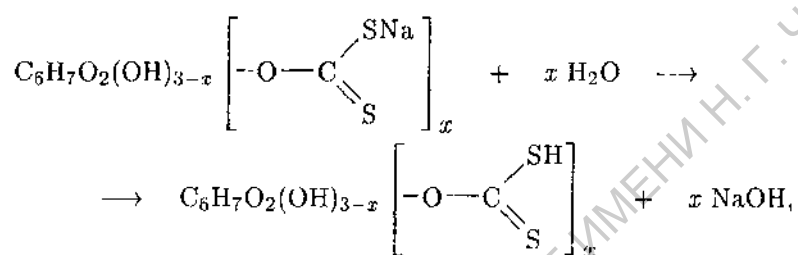
Полимераналогичные превращения (ПП) — это такие химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, в процессе которых изменяется природа связанных с основной цепью функциональных групп, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи. В результате фрагменты низкомолекулярного реагента (атомы или группы атомов) входят в состав полимера. К ПП относят главным образом различные реакции замещения, например, галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и другие, которые используют для синтеза полимеров, получение которых прямым путём невозможно.

Особое значение реакции ПП имеют для широко распространённого природного полимера — целлюлозы. Её элементарным звеном является целлобиоза, состоящая из двух остатков глюкозы; соединённых β -1,4-глюкозидной связью:



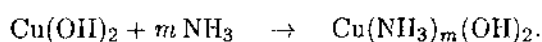
(атомы водорода при атомах углерода в кольце принято не изображать, при необходимости они легко расставляются с учётом четырёхвалентности углерода).

Для получения вязкого волокна целлюлозу обрабатывают щёлочью (раствором NaOH) и сероуглеродом с образованием раствора ксантогената целлюлозы (сложный кислый эфир дитиоугольной кислоты). Его продавливают через фильеры тонкой струёй в кислотную ванну с получением твёрдой нити (кислотный гидролиз):



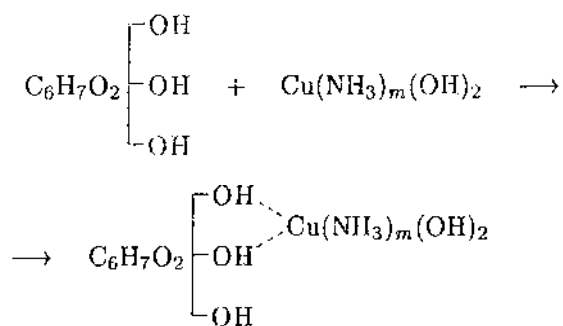
где x — степень замещения, выражающая среднестатистическое число ксантогенатных групп на один глюкозный остаток. При этом NaOH и CS₂ отщепляются, а восстановленная целлюлоза вновь обретает нерастворимость и затвердевает в виде нити.

Возможны реакции омыления эфира целлюлозы в кислой среде, например, получение медноаммиачного волокна, при котором целлюлозу переводят в растворённое состояние через взаимодействие её с гидроксидом меди в присутствии концентрированного водного раствора аммиака:



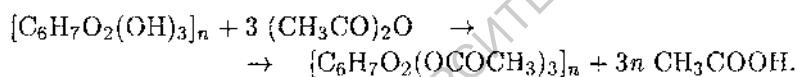
Образующееся соединение реагирует с гидроксильными группами целлюлозы с образованием комплексного соединения, растворимого в

аммиачном растворе:



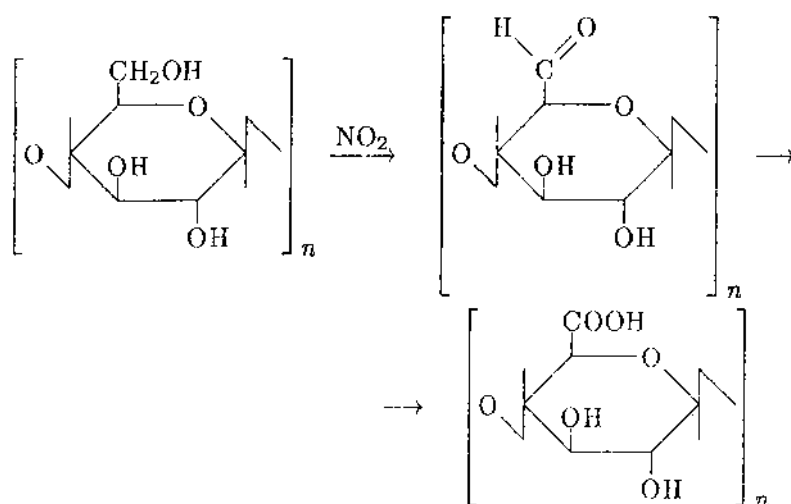
Если тонкую струю такого раствора пропустить через воду, то комплекс распадётся, переходя в исходную целлюлозу, которая не растворима в воде, вследствие чего струя затвердевает.

Широко используются в промышленности сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты — так называемые ацетаты целлюлозы. Получаются они взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом:



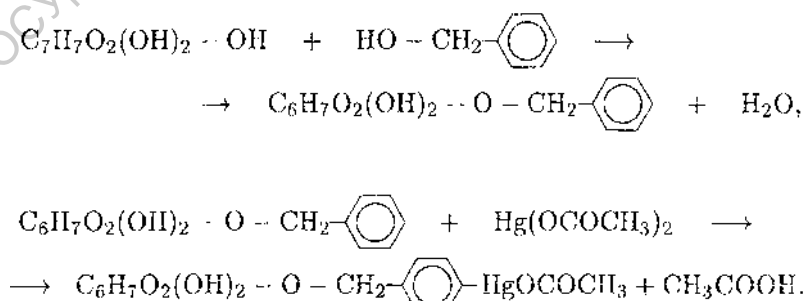
Ацетаты целлюлозы растворимы во многих органических растворителях и широко используются для производства волокон, плёнок и других изделий.

К полимераналогичным реакциям целлюлозы можно отнести и реакцию избирательного окисления (без разрыва цепи главных валентностей). Если обработать исходный полимер диоксидом азота NO_2 , то произойдёт окисление гидроксила у шестого атома углерода мономерного глюкозного звена:

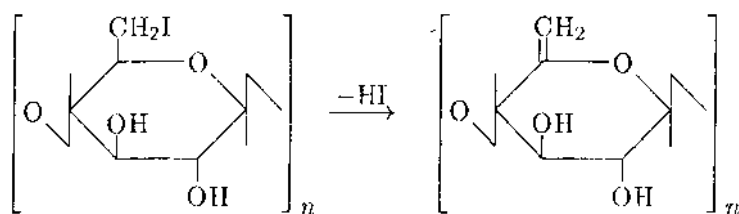


Помимо классических реакций, в настоящее время для модификации целлюлозы используют достижения современной органической химии: реакции электрофильного замещения, ионного и радикального присоединения, синтез блок- и привитых сополимеров целлюлозы, участие её в полимеризации циклов, ступенчатой и цепной полимеризации различных мономеров. В результате получают различные производные целлюлозы с широким спектром физико-механических свойств.

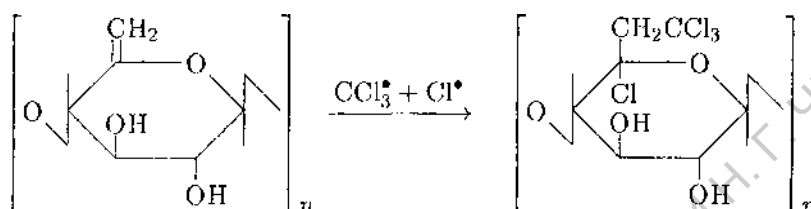
В реакциях электрофильного замещения целлюлоза после введения в неё ароматического кольца с пониженной электронной плотностью становится электрофильным веществом (способным притягивать к себе электроны). Таким образом можно ввести в молекулу целлюлозы атомы ртути и сделать целлюлозный материал антисептическим:



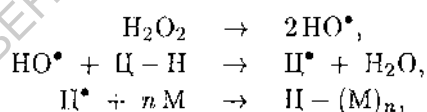
Реакции радикального и ионного присоединения осуществляют на целлюлозе, в которой предварительно создана двойная связь, например, за счёт дегидрогалогенирования галогенсодержащей целлюлозы:



Реакция протекает в спиртовом растворе КОН. Полученная двойная связь даёт возможность синтезировать новые классы производных целлюлозы путём присоединения различных радикалов:



Реакция осуществляется в инертной среде аргона при облучении реакционной смеси УФ-лучами. Используя комплекс реакций, к целлюлозе прививают различные макромолекулы. Одним из наиболее перспективных методов получения привитых полимеров является радикальная полимеризация: макромолекулу целлюлозы переводят в макрорадикал и затем по месту нахождения неспаренного электрона у одного из атомов углерода целлюлозы идёт присоединение мономера:



где Ц — молекула целлюлозы, М — мономер.

Таким образом, полимераналогичные превращения представляют собой перспективные методы получения новых материалов.

В настоящей работе мы используем ацетаты целлюлозы (АЦ), которые можно получить действием на целлюлозу различных этерифицирующих реагентов ряда уксусной кислоты: ангидрида и хлорангидрида, кетена. Наибольшее распространение получила реакция с уксусным ангидридом.

Исходным сырьём служит хлопковый линт или древесная

целлюлоза. Для равномерного и более быстрого протекания процесса сырьё перед ацелированием набухает в ледяной уксусной кислоте в течение 3–4 часов. Конечным продуктом ацелирования целлюлозы всегда является триацетат целлюлозы (ТАЦ), называемый первичным ацетатом, содержащим 58–61 мол. % связанной уксусной кислоты. При частичном омылении триацетата целлюлозы получается вторичный ацетат, или диацетат (ДАЦ), содержащий 54–57 мол.% связанной уксусной кислоты (2.4–2.7 ацетильных групп на глюкозидную группу).

В качестве катализаторов применяют хлорную кислоту, хлорид цинка и пиридин, но чаще всего — серную кислоту (3–12% от веса целлюлозы), однако при этом протекают побочные реакции: деструкция целлюлозы и образование её сульфозэфиров. Последние неустойчивы и легко разлагаются с выделением свободной серной кислоты, которая активизирует дальнейшую деструкцию ацетата. Поэтому АЦ, полученный в присутствии серной кислоты, следует подвергать стабилизации (обработке разбавленной серной кислотой или водой при повышенной температуре) для омыления сульфозэфиров.

С хлорной кислотой, используемой в качестве катализатора, скорость процесса выше, а получаемый АЦ более устойчив к деструкции. Недостатком процесса является гелеобразование растворов и их непригодность для промышленной переработки.

Хлорид цинка — малоактивный катализатор. Ацелирование можно проводить при температурах 50–70°C, однако скорость реакции очень низка.

Наиболее мягкое ацелирование обеспечивает пиридин. В этом случае полностью исключается реакция деструкции целлюлозы и можно получить ацетаты, не отличающиеся по степени полимеризации от исходной целлюлозы. Но скорость ацелирования в этих условиях очень мала.

Ацетилование проводят либо в среде растворителя, в котором растворяется образующийся АЦ (гомогенное ацетилование), либо в среде нерастворителя (гетерогенное ацетилование).

Ацетиловующая смесь в случае гомогенного ацетилования состоит (в % от массы целлюлозы) из уксусного ангидрида (250–300), растворителя — уксусной кислоты или метилхлорида (400–500), катализатора — H_2SO_4 (2–10).

Полученный АЦ отмывают от уксусного ангидрида 10%-ным водным раствором уксусной кислоты, который затем отгоняют с водяным паром, а АЦ промывают водой, отжимают на центрифуге и сушат.

ТАЦ растворим в ледяной уксусной кислоте, метилхлориде, хлороформе, анилине, пиридине. Этот полимер применяют для производства волокон в текстильной промышленности, производства кино- и фотоплёнок и лент для магнитных носителей.

ДАЦ растворим в ацетоне, уксусных эфирах, низкомолекулярных алифатических спиртах, диоксане, циклогексане и используется для формования ацетатного волокна, плёнок и в производстве пластических масс.

Основными свойствами АЦ, которые обеспечили их широкое применение в промышленности, являются: высокая светостойкость, хорошие физико-механические свойства, негорючесть.

2.2 Практическая часть. Гидролиз ацетата целлюлозы

Цель работы: определение содержания связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы.

Реактивы: диацетат целлюлозы (ДАЦ), раствор фенолфталеина, раствор NaOH (~ 0.5 н, т.е. 0.5 М), раствор HCl (~ 0.5 н, т.е. 0.5 М), стандартный раствор HCl из фиксанала (0.1 н, т.е. 0.1 М), этиловый спирт-ректификат.

Приборы и посуда: фарфоровая ступка, сито, колбы на 250 мл с клапанами Бунзена (4 шт.), бюретки для титрования, водяная баня.

1 Растворы для определения ацетильных чисел

Возьмите банку с раствором NaOH приближённой концентрации 0.5 М. Для определения более точной концентрации оттитруйте 5 мл этого раствора 0,1 М раствором HCl из фиксаля с 2–3 каплями фенолфталеина до исчезновения розовой окраски. Перед титрованием оцените ожидаемый объём титранта.

Определите концентрацию раствора NaOH по формуле

$$C_{\text{щ}} = \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{щ}}} C_{\text{ст}},$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация раствора HCl (из фиксаля), М, $V_{\text{ст}}$ — объём стандартного раствора HCl, мл, $C_{\text{щ}}$ — искомая концентрация щёлочи, М, $V_{\text{щ}}$ — объём раствора NaOH, мл.

Затем этим раствором оттитруйте раствор HCl приближённой концентрации 0.5 М. Титрование проводите с фенолфталеином (2–3 капли) до появления розовой окраски. Определите точную концентрацию HCl по формуле

$$C_{\text{к}} = \frac{V_{\text{щ}}}{V_{\text{к}}} C_{\text{щ}},$$

где $C_{\text{щ}}$ — концентрация раствора NaOH, $V_{\text{щ}}$ — объём раствора NaOH, $C_{\text{к}}$ — искомая концентрация раствора HCl, $V_{\text{к}}$ — объём раствора HCl.

2 Определение ацетильного числа ДАЦ

Способ определения ацетильного числа основан на омылении ДАЦ избыточным количеством щёлочи и последующем титровании её избытка, не вступившего в реакцию. По количеству щёлочи, затраченному на омыление, вычисляют содержание связанной уксусной кислоты в пробах.

Сухой порошок ДАЦ измельчите в фарфоровой ступке и просейте через сито. Две навески полимера по 0,45–0,55 г (взвесьте с точностью

± 0.002 г) поместите в колбы с клапанами Бунзена, добавьте туда по 5 мл C_2H_5OH , перемешивайте в течение 5 минут, после чего прилейте из бюретки 20 мл раствора $NaOH$ определённой ранее концентрации, закройте пробкой с клапаном Бунзена.

Параллельно в двух колбах поставьте холостой опыт, то есть в каждую налейте только 5 мл C_2H_5OH и 20 мл раствора $NaOH$. Поставьте все четыре колбы на водяную баню и выдерживайте при $60^\circ C$ в течение полутора часов.

После завершения реакции омыления в каждую колбу добавьте по 2–3 капли раствора фенолфталеина и оттитруйте раствором HCl (~ 0.5 М) до исчезновения малиновой окраски. Предварительно оцените ожидаемый объём титранта. Массовую долю связанной кислоты вычислите по формуле:

$$W_{\text{ац}} = \frac{(V_2 - V_1)C_k \cdot 59}{1000m} \cdot 100\%,$$

где V_1 — объём раствора HCl (~ 0.5 М), пошедшего на титрование рабочей пробы, мл,

V_2 — объём раствора HCl (~ 0.5 М), пошедшего на титрование холостой пробы, мл,

C_k — точная концентрация раствора HCl , М,

59 — мольная масса группы CH_3COO , г/моль,

1000 — коэффициент перевода мл в л,

m — масса навески ДАЦ, г.

Полученные данные занесите в табл. 2.1.

Ацетильное число A (среднее число OH -групп в одном глюкозидном звене целлюлозы, замещённых на ацетильные группы) рассчитайте по формуле:

$$A = \frac{3}{\frac{109}{W_{\text{ац}}} - 0.777}.$$

Табл. 2.1. Определение ацетильных чисел.

| № пробы | m , г | V_1 , мл | V_2 , мл | $W_{\text{ац}}$, мас. % | A |
|-------------------|---------|------------|------------|--------------------------|-----|
| холостая проба | | | | | |
| | | | | | |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |

Например, если $W_{\text{ац}} = 51 \%$, то $A = 2.2$.

В качестве самостоятельного упражнения выведите последнюю формулу.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Глава 3. Вязкость растворов полимеров

Растворы и расплавы полимеров обнаруживают способность к течению, и их гидродинамические свойства являются важными как в практическом отношении, так и в теоретическом. Течение полимерных жидкостей отличается высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями.

Динамическая вязкость η определяется отношением тангенциальной силы, необходимой для поддержания градиента скорости, равного единице, между двумя параллельными слоями жидкости, к площади соприкосновения этих слоев.

Например, если жидкость течёт по трубке, то движущей силой течения является разность давлений на концах трубки, а скорость течения в некоей точке параболически зависит от расстояния этой точки до оси трубки (рис. 3.1). У стенок наблюдается «прилипание» (нулевая скорость), в центре же, где тормозящее действие стенок минимально, скорость имеет наибольшее значение.

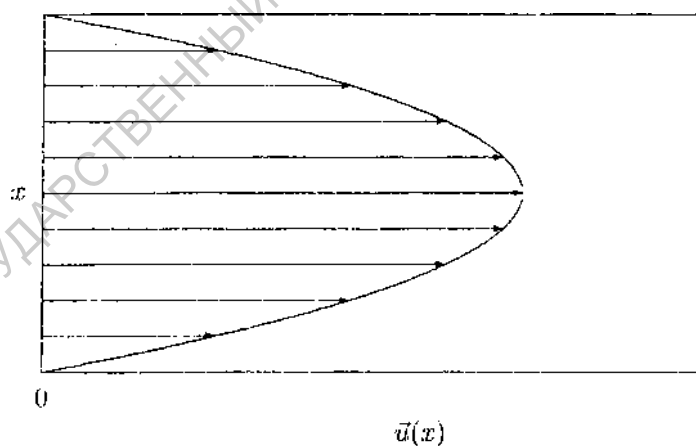


Рис. 3.1. Скорость течения как функция расстояния от оси трубки (парабола).

Если вязкость не зависит от приложенной силы, такая жидкость называется ньютоновской, в противном случае — неньютоновской.

Единицей измерения вязкости в СИ служит Па·с, а примерные

порядки этой величины таковы:

Вода при 20°C - 1 мПа·с.

Растворы полимеров - 10^{-3} – 10^{12} Па·с.

Расплавы полимеров - 10^1 – 10^{15} Па·с.

Вязкость зависит от качественного состава и концентрации раствора и температуры.

3.1 Температурная зависимость вязкости растворов полимеров

1 Теоретическая часть

Существуют две основные теории вязкости жидкостей — свободного объёма и абсолютных скоростей процессов, в которых по-разному учитывается молекулярная структура жидкостей.

Движущийся объект может занимать только пустое место и не может занять место соседа, пока тот не сдвинется сам. Жидкость — система неупорядоченная, вероятность того, что соседняя по ходу движения молекула «уступит» своё место в нужный момент, ничтожна, и рассчитывать движущейся молекуле (иону, сегменту) приходится только на свободный объём вокруг себя. Теория свободного объёма постулирует, что обратная вязкость η^{-1} (называемая также текучестью) прямо пропорциональна так называемому удельному мольному свободному объёму V_f («f» от англ. free — свободный), то есть разности между удельным объёмом жидкости V и минимальным удельным объёмом, занимаемым собственно веществом V_0 :

$$\eta^{-1} \sim V_f = V - V_0.$$

Если первая величина (V) измерима экспериментально, то вторая (V_0) требует неких оценок. Наиболее просто она интерпретируется в случае расплавов аморфных полимеров, при этом учитываются термические коэффициенты расширения расплава.

Теория свободного объёма игнорирует энергетические аспекты

перескока молекулы из одного положения в другое и поэтому применима только в той области, где преобладает фактор стерических затруднений (относительно низкие температуры, свободный объём мал). При относительно высоких температурах, когда термическое расширение увеличило свободный объём до таких размеров, что он перестал быть лимитирующим фактором, определяющую роль приобретают энергетические затруднения миграции молекул.

Необходимо оговорить, что молекулой для краткости мы называем то, что строго именуется структурно-кинетическим элементом жидкости, способным к самостоятельному (во всяком случае, мало зависящему от окружения) перескоку из одного положения в другое. Как показывает опыт, для достаточно длинных макромолекул такими элементами являются отдельные их части — сегменты.

Активационная теория Эйринга применима ко всем процессам, в которых структурно-кинетические элементы из одних равновесных состояний переходят в другие, преодолевая при этом энергетический барьер. Последний полагается независимым от температуры, в то время как доля молекул, обладающих достаточно высокой для его преодоления энергией, с температурой увеличивается.

Перескоки молекул происходят во всех направлениях, но внешняя сила понижает барьер в направлении её приложения и повышает в противоположном. Соответственно, меняются числа скачков в этих направлениях, нарушается равновесный баланс, возникает макроскопическое течение.

Основная формула активационной теории даёт экспоненциальную зависимость вязкости жидкости от обратной температуры:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры

(но зависящий от других факторов, например, природы и молекулярных масс компонентов жидкости),

E_a — энергия активации вязкого течения (Дж/моль), отражает высоту потенциального барьера,

R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К),

T — абсолютная температура (К).

В эксперименте задают T и измеряют η . Затем применяют логарифмическую форму вышеприведённого уравнения:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT}.$$

Экспериментальные данные откладывают в координатах $\ln \eta$ — $(RT)^{-1}$, проводят через точки прямую, угловой коэффициент которой и представляет собой E_a . За абсциссу можно также принять обратную абсолютную температуру, тогда угловой коэффициент нужно умножить на R .

Качество соответствия расположения точек прямолинейному отражает применимость активационной теории в каждом конкретном случае.

От чего же зависит энергия активации вязкого течения полимерных систем?

На рис. 3.2 представлена типичная зависимость E_a от молекулярной массы полимера (или степени полимеризации n).

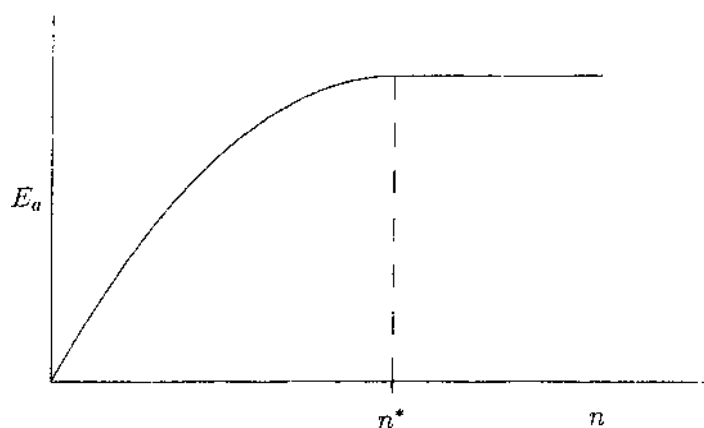


Рис. 3.2. Зависимость энергии активации вязкого течения расплавов

полимеров от степени полимеризации.

Олигомерные молекулы совершают скачки как единое целое, и чем больше такая молекула, тем сильнее она взаимодействует с окружением и тем больший потенциальный барьер должна преодолевать при скачке. Однако, начиная с некоторого значения степени полимеризации n^* , E_a перестаёт меняться. Этот факт несовместим с предположением о скачках молекулы как целого. Значит, независимо движущимся элементом становится часть (сегмент) полимерной цепи. Гибкость последней приводит к тому, что отдельные её сегменты совершают скачки на относительно небольшие расстояния независимо друг от друга, и каждый участвует в больцмановском распределении по энергиям независимо от других, преодолевая свой потенциальный барьер почти независимо от них. Высота барьера может меняться в зависимости от мгновенного расположения молекул и их частей в данном месте и в данный момент, а E_a выражает некую усреднённую величину.

Выше мы упомянули о гибкости, обуславливающей сегментальный характер вязкого течения. Гибкоцепиые полимеры имеют минимальные значения E_a из всех возможных, полужёсткоцепные — средние, жёсткоцепные — большие.

Боковые заместители в полимерной цепи увеличивают размер сегмента в поперечном измерении и повышают энергетический барьер; так, введение в линейный полиэтилен от 1 до 3 боковых метильных групп на 100 атомов углерода основной цепи увеличивает E_a расплава с 25–29 до 38–50 кДж/моль. Полярные объёмистые заместители повышают потенциальный барьер эффективнее, чем неполярные малообъёмные: для расплава поливинилхлорида $E_a = 140$ кДж/моль, для поливинилацетата — 250 кДж/моль.

Наконец, в случае растворов полимеров E_a зависит от природы и состава растворителя, поскольку его молекулы участвуют в создании

стерических и энергетических барьеров. Кроме того, применение растворов даёт возможность исключить гидродинамический контакт макромолекул друг с другом, для чего применяют ступенчатое разбавление с последующей экстраполяцией на нулевую концентрацию.

Для оценки E_a необходимо иметь зависимость вязкости растворов полимеров от температуры. Эта величина измеряется в вискозиметрах с термостатированием исследуемой жидкости. В настоящей работе вы будете использовать вискозиметр Хепплера, в котором жидкость обтекает шарик, движущийся вниз под действием силы тяжести, и измеряется скорость его движения, которая связана с вязкостью жидкости. Зависимость имеет наиболее простой вид для случая свободного падения шарика строго по оси трубки. На практике, однако, вряд ли возможно предотвратить отклонения шарика от оси, а поскольку его диаметр сравним с диаметром трубки, неизбежны существенные неконтролируемые погрешности. Для обеспечения одномерности движения шарика его скатывают по стенке трубки, расположенной для этого под углом (обычно 10°) к вертикали. Теория такого движения, конечно, сложнее, но сохраняет главное — линейную зависимость между вязкостью и временем прохождения дистанции, а также между вязкостью и разностью плотностей материала шарика и исследуемой жидкости:

$$\eta = K(\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}})t.$$

Коэффициент пропорциональности K называют постоянной шарика, которая вместе с тем зависит от параметров трубки и с большой точностью определяется методом калибровки по жидкости с известной вязкостью.

2 Практическая часть. Оценка энергии активации вязкого течения раствора полимера

Цель работы: оценка энергии активации вязкого течения раствора полимера.

Реактивы: раствор полиакриламида, или На-карбоксиметилцеллюлозы, или поливинилового спирта; дистиллированная вода.

Приборы и посуда: коническая колба на 250 мл (для получения раствора), секундомер (на мобильнике), мерная колба на 25 мл, весы аналитические, вискозиметр Хепплера, термостат, пинцет, стеклянная палочка, вата, фарфоровая чашка.

Уточните у преподавателя название полимера и его концентрацию. Подготовьте секундомер на мобильнике. Начертите заготовку табл. 3.1 и заполните столбец 1 (20–50°C с шагом 5°C).

Табл. 3.1. Температурная зависимость вязкости раствора полимера
(указать полимер, растворитель и концентрацию раствора).

| Номин. т-ра, °C | Реальная т-ра, °C | Время t , с | Ср. время t , с | η , мПа·с | $(RT)^{-1}$, моль/кДж | ln η |
|--------------------|----------------------|------------------|----------------------|-------------------|---------------------------|--------------|
| 1 | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | | | | | | |

Вискозиметр Хепплера (рис. 3.3) представляет собой градуированную двумя метками цилиндрическую трубку 1, окружённую термостатирующим кожухом на подставке. Кожух, в котором циркулирует вода заданной температуры, соединён резиновыми шлангами с термостатом. Перед началом практической работы установка уже собрана, остаётся включить термостат на холостой ход.

По водяному уровню, расположенному в верхней части крепления, проверьте горизонтальность положения прибора.

Включите термостат. Установите первую из рабочих температур (см. табл. 3.1) с помощью контактного термометра: поверните винт против часовой стрелки, вращая электромагнит, установите овальную гайку напротив нужной температуры и закрепите винтом. Загорится сигнальная

лампочка. После отключения лампочки (заданная температура достигнута и поддерживается) следует подождать несколько минут для прогрева жидкости в трубке и падения шарика на дно. Показания термометра в водяном кожухе вискозиметра должны выйти на постоянное значение.

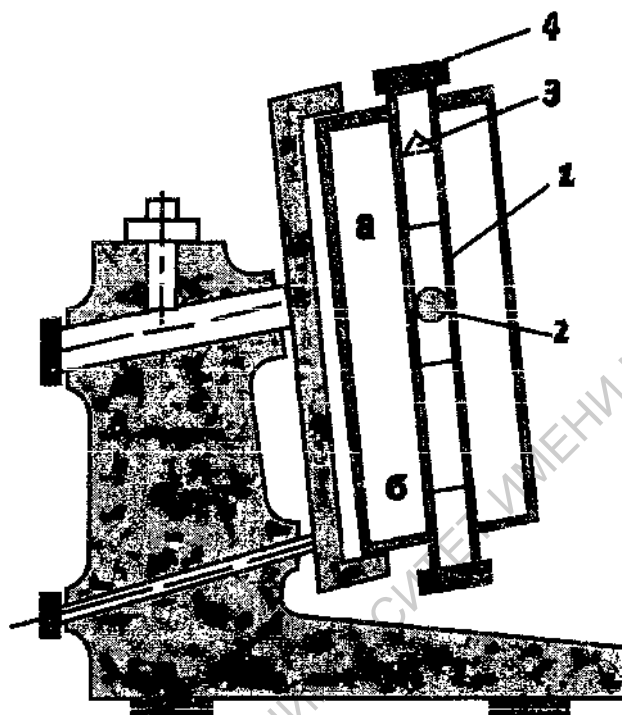


Рис. 3.3. Схема вискозиметра Хепплера.

Если термометр в водяном кожухе находится в рабочем положении (шкалой вверх, резервуаром с ртутью вниз), запишите его показания в столбец 2. Оттяните фиксатор с задней стороны прибора, переверните трубку на 180° и отпустите фиксатор. Заметьте, что он выполняет закрепляющую функцию только в одном положении. Если термометр был перевернут и только теперь находится в рабочем положении, снимите и запишите его показания.

Дождитесь, когда нижняя точка шарика пересечёт верхнюю метку (а) на трубке, включите секундомер и остановите его после прохождения шариком нижней метки (б). Запишите данные в табл. 3.1 (столбец 3). Подождите до погружения шарика на дно, переверните трубку, оттянув и затем отпустив фиксатор, и повторите измерения. Общее число

повторений для каждой температуры — не менее трёх, затем находится среднее арифметическое (столбец 4).

Установите следующую температуру из табл. Снова проделайте весь цикл измерений. И так по числу температур.

Отключите термостат и закончите на этом эксперимент.

Полученные данные представьте в табл. 3.1, используя формулу

$$\eta = K(\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}})t,$$

где K — постоянная шарика, $0.1266 \text{ мПа} \cdot \text{см}^3/\text{г}$;

$\rho_{\text{ш}}$ — плотность материала шарика, $8.11 \text{ г}/\text{см}^3$;

$\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, $1.015 \text{ г}/\text{см}^3$;

t — время движения шарика, с (столбец 4).

Постройте график в координатах $\ln \eta$ — $(RT)^{-1}$ (пример дан на рис. 3.4). Проведите через точки прямую, игнорируя выпадающие точки. Рассчитайте угловой коэффициент прямой, то есть энергию активации вязкого течения в кДж/моль, с тремя значащими цифрами. Отметьте температурный интервал, в котором соблюдается прямолинейность построенной зависимости.

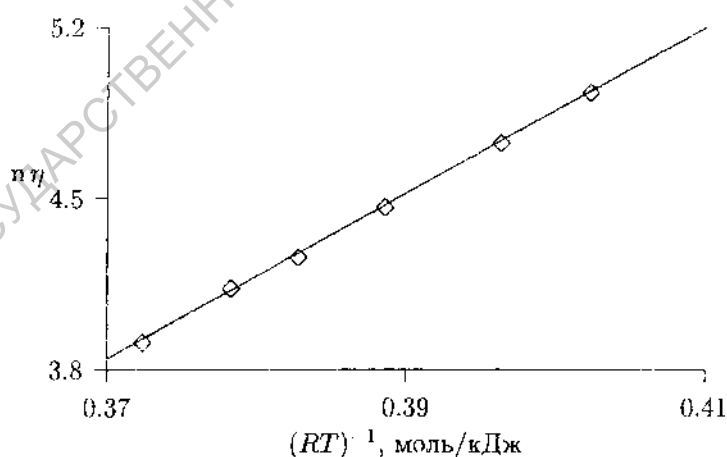


Рис. 3.4. График для определения энергии активации вязкого течения (пример).

3.2 Концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров

1 Теоретическая часть

Вязкость растворов полимеров существенно зависит от концентрации. Прежде чем рассматривать эту функциональную зависимость, введём несколько дополнительных величин.

Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ — это отношение вязкостей раствора η и растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} \equiv \frac{\eta}{\eta_0}.$$

Эту величину можно определить с помощью вискозиметра Оствальда, принцип действия которого основан на измерении времени вытекания постоянного объёма жидкости через капилляр. Вязкость, согласно уравнению Пуазейля, линейно зависит от времени вытекания t и начального гидростатического давления, зависящего от плотности жидкости. При работе с разбавленными растворами изменением плотности обычно пренебрегают и записывают

$$\eta_{\text{отн}} \equiv \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0},$$

где t и t_0 — времена истечения раствора и растворителя соответственно.

Удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$

$$\eta_{\text{уд}} \equiv \eta_{\text{отн}} - 1$$

получается вычитанием единицы из относительной вязкости.

Предельное число вязкости $[\eta]$ определяется как предел

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}.$$

При работе с достаточно концентрированными растворами линейная зависимость не выполняется. Поэтому в уравнение вводят ещё один член, отражающий попарные гидродинамические взаимодействия между макромолекулами (формула Хаггинса):

$$\eta_{\text{уд}} = [\eta]c + K'([\eta]c)^2,$$

где K' — константа Хаггинса.

Чтобы из экспериментальных данных рассчитать $[\eta]$, формулу Хаггинса переписывают в виде

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c,$$

где отношение $\eta_{уд}/c$ называется *приведённой удельной вязкостью*, и получают уравнение прямой в координатах $\eta_{уд}/c$ — c (рис. 3.5), отсекающей на оси ординат отрезок, равный предельному числу вязкости.

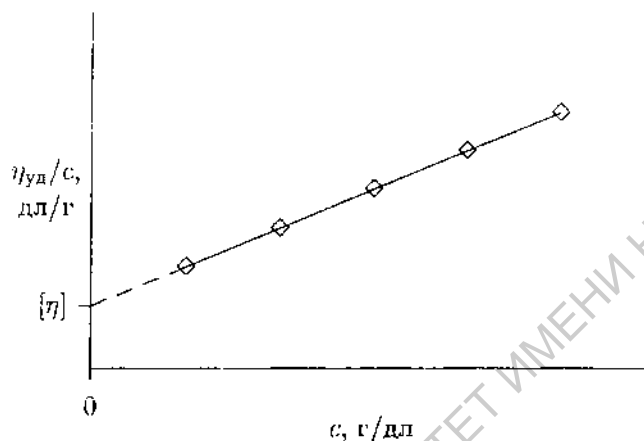
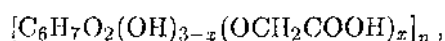


Рис. 3.5. Определение предельного числа вязкости.

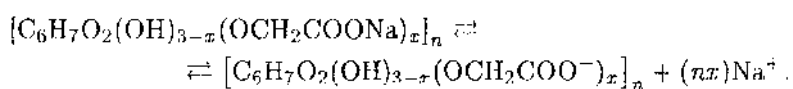
Предельное число вязкости зависит от ряда факторов: молекулярной массы полимера (уравнение Куна–Марка–Хаувинка, см. ниже), температуры, а также от среднестатистической конформации макромолекул. Большие и рыхлые макромолекулярные клубки эффективнее препятствуют вязкому течению и повышают вязкость раствора, чем маленькие, сжатые глобулы. Формула Хаггинса подразумевает независимость среднестатистической конформации полимерных цепей от концентрации. Это, однако, не всегда выполняется даже в случае низких концентраций полимера, используемых для определения $[\eta]$.

Так, существует обширный класс высокомолекулярных веществ, называемых *полиэлектролитами*. В составе их макромолекул имеются ионогенные группы: карбоксильные, сульфокислотные — для поликислот, третичные атомы серы и четвертичные азота и фосфора — для полиоснований, те и другие — для полиамфолитов. Примером

полиэлектролита с карбоксильными группами является карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты общей формулы



а также её натриевая соль (Na-КМЦ)



В водном растворе эти группы диссоциируют, давая *полиионы*, причём заряженные группы в полимерных цепях являются самым мощным фактором, влияющим на конформацию.

Рассмотрим подробнее так называемый *полиэлектrolитный эффект*, наблюдаемый при разбавлении водного раствора полиэлектролита водой. В исходном водном растворе ионогенные группы каждой макромолекулы ионизированы и отталкиваются друг от друга, обуславливая набухшее состояние молекулярного клубка. С другой стороны, при диссоциации появляются низкомолекулярные противоионы, которые, в соответствии с теорией Дебая и Хюккеля, образуют вокруг полииона ионную атмосферу. В результате этого происходит частичное экранирование зарядов в цепи, их эффективная величина уменьшается, отталкиваются они слабее, чем в отсутствие ионной атмосферы, и макромолекулярный клубок несколько сжимается.

Теперь разбавим раствор не содержащим ионов растворителем — водой. Концентрация противоионов уменьшится, ионная атмосфера станет диффузной, эффективность экранирования зарядов в цепи снизится, заряды станут сильнее отталкиваться друг от друга, клубок увеличится в размерах. В результате этого приведённая удельная вязкость не уменьшается, а наоборот, растёт с разбавлением (рис. 3.6).

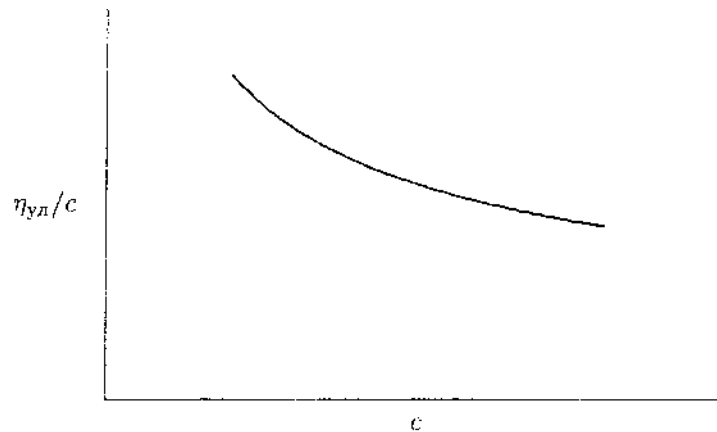


Рис. 3.6. Полиэлектrolитный эффект.

Фуосс и Штраус предложили описывать талую кривую уравнением

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{[\eta]}{1+B\sqrt{c}},$$

где $[\eta]$ относится к максимально набухшему клубку (при $c \rightarrow 0$ ионной атмосферы и, следовательно, экранирования нет), константа B характеризует изменение среднестатистической конформации с ионной силой.

Выше подчёркивалось, что полиэлектролитный эффект наблюдается при разбавлении водой. Конформационную стабильность можно обеспечить, взяв для разбавления раствор какой-либо низкомолекулярной (фоновой) соли с той же ионной силой, что и исходный раствор полиэлектролита. Если используемый полиэлектролит слабый, нужно, чтобы степень его ионизации как можно меньше менялась с разбавлением, а это достигается подбором фоновой соли с тем же противоионом, который полиэлектролит поставляет в раствор при своей диссоциации (например, раствор Na-карбоксилметилцеллюлозы разбавляют раствором хлорида натрия). Необходимо также правильно подобрать концентрацию разбавляющего солевого раствора.

Здесь возможны два варианта. Наиболее простой — ионная сила разбавителя намного выше, чем раствора полиэлектролита; после добавления первой же порции разбавителя он задаст ионную силу всего

раствора, которая в дальнейшем будет меняться очень слабо. Точки в координатах $\eta_{уд}/c$ — c ложатся на прямую (кроме первой, то есть крайней справа), эта прямая и отсекаемый ею отрезок на оси ординат ($[\eta]$) соответствуют достаточно компактным конформациям клубка.

Второй вариант — равные концентрации (точнее, активности) противоиона (Na^+) в разбавляемом растворе и разбавителе. Это так называемое *изоионное* разбавление, на протяжении которого ионная сила раствора остаётся не только постоянной, но и равной своему первоначальному значению. Стабильна и конформация полимерных цепей. Можно, например, погрузить в оба раствора по натрий-селективному электроду, варьируя концентрацию хлорида натрия, выровнять их показания, и приступить к процессу разбавления. В этом случае также можно использовать построение в координатах $\eta_{уд}/c$ — c .

Практическая работа будет посвящена изучению полиэлектролитного эффекта, а также его подавлению посредством изоионного разбавления.

2 Практическая часть. Изучение полиэлектролитного эффекта в растворе натрий-карбоксиметилцеллюлозы

Цель работы: изучение гидродинамического поведения полиэлектролита в водном и солевом растворах.

Реактивы: раствор Na-КМЦ (0.5 г/дл), растворы NaCl (3% и 6%), дистиллированная вода.

Приборы и посуда: колбы, пипетки, вискозиметр Оствальда, секундомер (на мобильнике), резиновая груша.

Наблюдение полиэлектролитного эффекта

Найдите на полке колбу с раствором Na-КМЦ, подготовьте секундомер на мобильнике. Начертите заготовку табл. 3.2.

Пипеткой налейте в вискозиметр 15 мл дистиллированной воды и измерьте её вязкость (техника работы с вискозиметром Оствальда описана

в конце главы). Заполните строку 1 таблицы.

Табл. 3.2. Концентрационная зависимость вязкости раствора Na-КМЦ.

| № п/п | c , г/дл | t , с | $\eta_{\text{отн}} = t/t_0$ | $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$ | $\eta_{\text{уд}}/c$, дл/г |
|-------|------------|------------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 0 | t_1, t_2, t_3 $t_{\text{ср}}$ | 1 | 0 | |
| 2 | 0.50 | | | | |
| 3 | 0.25 | | | | |
| 4 | 0.20 | | | | |
| 5 | 0.16 | | | | |
| 6 | 0.10 | | | | |
| 7 | 0.08 | | | | |

Вылейте воду, продуйте резиновой грушей воздух через капилляр для просушки. Пипеткой налейте в прибор 15 мл исходного раствора полимера (0.5 г/дл), измерьте его вязкость. Заполните строку 2 таблицы.

Налейте пипеткой в коническую колбу 8 мл исходного раствора полимера и 8 мл воды. Хорошо перемешайте, отберите пипеткой 15 мл раствора и налейте его в прибор. Измерьте вязкость и вылейте раствор в ту же колбу.

Проведите цикл разбавления раствора в колбе, добавляя в неё дистиллированную воду (добавляемый объём берите из столбца ΔV табл. 3.3). В вискозиметр всегда наливайте 15 мл. Не забывайте перемешивать разбавляемый раствор.

Табл. 3.3. План разбавления исходного раствора полимера.

| № р-ра | V , мл | ΔV , мл | c , г/дл |
|--------|----------|-----------------|------------|
| 3 | 16 | | 0.25 |
| | | 4 | |
| 4 | 20 | | 0.20 |
| | | 5 | |
| 5 | 25 | | 0.16 |
| | | 15 | |

| | | | |
|---|----|----|------|
| 6 | 40 | | 0.10 |
| | | 10 | |
| 7 | 50 | | 0.08 |

Окончательно вылейте из вискозиметра раствор, промойте дистиллированной водой и продуйте воздухом. Заполните остальные столбцы табл. 3.2.

Отложите построение графика до выполнения второго этана работы, чтобы правильно выбрать масштаб для расположения двух линий на одном графике.

Подавление полиэлектролитного эффекта

Пипеткой внесите в коническую колбу 8 мл исходного раствора полимера (0.5 г/дл) и 8 мл 6% раствора NaCl, перемешайте. Отметьте, что концентрация начального раствора равна 0.25 г/дл по полимеру и 3% по NaCl. Дальнейшая работа аналогична первому этапу, но разбавление производится 3% раствором NaCl (табл. 3.2' без строки 2 и табл. 3.3).

После окончания измерений промойте вискозиметр дистиллированной водой, просушите капилляр продувкой и измерьте вязкость 3% раствора NaCl, записав результат в строку 1 табл. 3.2'. Заполните остальные её столбцы.

Обработка результатов

Сравнив максимальные значения $\eta_{уд}/c$ из обеих заполненных таблиц, выберите подходящий масштаб по оси ординат и постройте на одном листе миллиметровой бумаги зависимости $\eta_{уд}/c$ — c для водных (табл. 3.2) и солевых (табл. 3.2') растворов полимера. Отметьте разницу в ходе линий. Проведите прямую через точки «солевой» зависимости и продлите её до пересечения с осью ординат. Снимите значение $[\eta]$ (см. рис. 3.5) и запишите его.

По формуле Куна–Марка–Хаувинка для Na-КМЦ

$$[\eta] = 1.23 \cdot 10^{-5} \overline{M}_n^{0.91},$$

перепирав её в виде

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{1.23 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/0.91},$$

оцените средневязкостную молекулярную массу M_η Na-КМЦ и запишите её. Сколько значащих цифр следует выписать?

Теперь изучим возможность применения к обработке кривой, показывающей полиэлектролитный эффект («водная» кривая), формулы Фуосса–Штрауса. Для этого перепишем последнюю в линеаризованном виде:

$$\frac{c}{\eta_{уд}} = \frac{1}{[\eta]} + \frac{B}{[\eta]} \sqrt{c}.$$

Начертите и заполните табл. 3.4. Постройте график в координатах $c/\eta_{уд}$ - \sqrt{c} . Если больше трёх точек на нём хорошо ложится на прямую, проведите её вплоть до пересечения с осью ординат и снимите ординату точки пересечения (г/дл). Запишите её (это $1/[\eta]$), а также обратную ей величину, являющуюся предельным числом вязкости $[\eta]$ для полимера в водном растворе (максимально набухшие клубки). Сравните со значением $[\eta]$ для солевого раствора (умеренно сжатые клубки).

Табл. 3.4. Данные для построения Фуосса–Штрауса.

| № п/и | \sqrt{c} , г ^{1/2} дл ^{-1/2} | $c/\eta_{уд}$, г/дл |
|-------|--|----------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| | | |

Работа с вискозиметром Оствальда

Вискозиметр конструкции Оствальда схематически представлен на рис. 3.7.

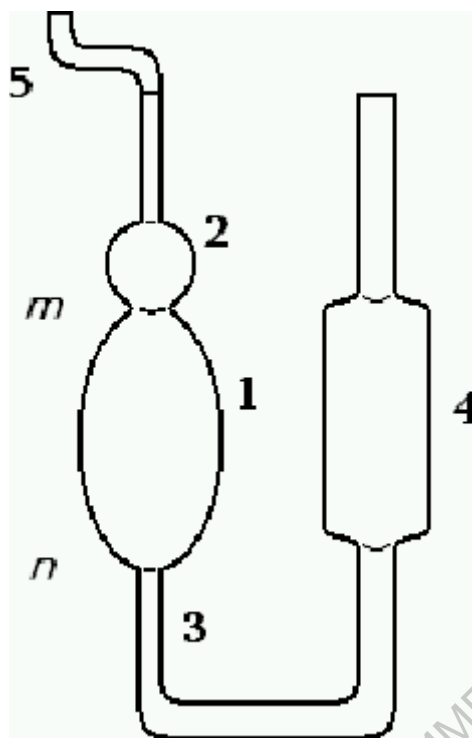


Рис. 3.7. Съема вискозиметра Оствальда.

Он представляет собой U-образную стеклянную трубку, имеющую резервуар 1, ограниченный двумя кольцевыми метками «*m*» и «*n*», над которым расположено небольшое расширение 2. Ниже резервуара 1 находится капилляр 3. Более широкое колено трубки имеет резервуар 4 для наполнения прибора жидкостью. Вискозиметр укреплен в штативе. К его узкому колену присоединена резиновая трубка 5.

Снимите вискозиметр вместе с лапкой штатива и промойте сначала проточной, затем дистиллированной водой. Закрепите вискозиметр в штативе вертикально. Пипеткой налейте в нижний резервуар 15 мл исследуемой жидкости, предварительно отфильтрованной через фильтр Шотта для предотвращения засорения капилляра. Теперь стенки капилляра нужно смочить этой жидкостью: с помощью резиновой груши в режиме всасывания заполните жидкостью верхний резервуар. Затем сожмите грушу и выдавите жидкость.

Смачивание стенок капилляра необходимо производить перед каждым измерением вязкости.

Резиновой грушей, надетой на трубку 5, засосите жидкость выше метки «*m*» примерно до половины расширения 2. Отсоедините грушу, приготовьте секундомер на мобильнике и следите за снижением нижнего мениска жидкости. Когда он пересечёт верхнюю метку «*m*» на резервуаре, включите секундомер, после прохождения нижней метки «*n*» остановите отсчёт времени.

Следует делать по три параллельных измерения с вычислением среднего арифметического.

После окончания работы снимите прибор со штатива вместе с лапкой, вылейте жидкость и промойте вискозиметр отфильтрованной через фильтр Шотта дистиллированной водой, продуйте грушей воздух через капилляр для просушки.

Глава 4. Механические свойства полимеров

4.1 Теоретическая часть

В некоторых полимерных системах образуются пространственные сетчатые (сшитые) структуры. Природа сшивок может быть различной: ковалентные связи, кристаллиты. Сшитый полимер в растворителе набухает и образует гель (студень), обладающий свойствами твёрдого тела (упругость, эластичность).

Рассмотрим образец геля в форме прямоугольного параллелепипеда. Закрепим его нижнюю грань, а к верхней (площадью S) приложим некоторую силу F . Такая нагрузка характеризуется механическим напряжением σ :

$$\sigma = \frac{F}{S}.$$

Образец деформируется, то есть изменяет форму, и его верхняя грань смещается на некоторое расстояние относительно её первоначального положения в сторону приложения силы. Это расстояние представляет собой абсолютную деформацию и измеряется в единицах длины. В реологических формулах обычно фигурирует относительная деформация ε . Её получают делением абсолютной деформации на характеристическую длину образца, которая зависит от типа деформации. При сдвиге это — толщина образца, при сжатии и растяжении — его длина.

Деформация гелей развивается во времени и проходит через несколько стадий. Строят кривые $\varepsilon(t)$. При небольших значениях σ , недостаточных для разрушения структуры геля, развитие деформации образца во времени показано на рис. 4.1.

Сразу после приложения нагрузки образец деформируется как твёрдое тело (пружина) со скоростью звука в нём. Так как необходимое для этого время ничтожно мало по сравнению со временами, фиксируемыми в эксперименте, деформацию называют условно-

мгновенной. Соответствующее значение ε при $t = 0$ на графике снабжают нулевым индексом (условно-мгновенная деформация ε_0).

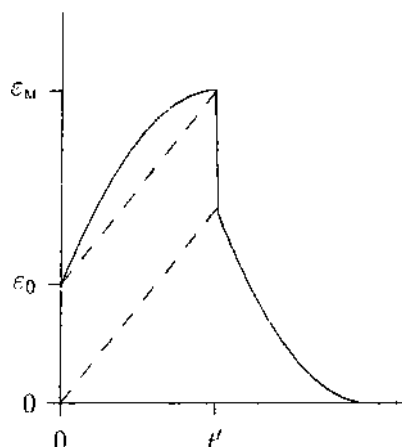


Рис. 4.1. Развитие и спад деформации геля во времени при небольших напряжениях.

После первой стадии деформация продолжает развиваться во времени, выходя на определённое постоянное значение ε_m . Такое поведение геля связано с кинетическими затруднениями, специфичными для цепных молекул: чтобы полностью реализовать свою способность к изменению формы, участки цепей между сшивками должны изменить свои конформации, «распутаться», преодолевая при этом энергетические барьеры. Эти релаксационные процессы требуют времени. На графике разность $(\varepsilon_m - \varepsilon_0)$ отвечает высокоэластической деформации. Обычно её зависимость от времени описывают функцией с обратной экспонентой:

$$\varepsilon(t) - \varepsilon_0 = (\varepsilon_m - \varepsilon_0) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right],$$

где τ — период релаксации.

После снятия напряжения (момент времени t' на рис. 4.1) происходит восстановление формы образца: сначала — условно-мгновенное и далее — высокоэластическое. На это расходуется энергия, запасённая в геле при деформации. Кривые $\varepsilon(t)$, как правило, имеют обратно-экспоненциальный характер:

$$\varepsilon(t > t') = (\varepsilon_m - \varepsilon_0) \exp\left(-\frac{t - t'}{\tau}\right).$$

Относительная деформация не зависит от размеров образца, а зависит только от природы геля, внешних условий (например, температуры) и приложенного напряжения. Согласно закону Гука, как условно-мгновенная, так и высокоэластическая деформации пропорциональны механическому напряжению, если оно небольшое:

$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma}{E_0}, \quad \varepsilon_M - \varepsilon_0 = \frac{\sigma}{E_T},$$

где E_0 — условно-мгновенный модуль, E_T — высокоэластический модуль. Эти величины являются модулями Юнга и измеряются в тех же единицах, что и σ (Па, кПа, МПа).

По своему физическому смыслу, модуль — это напряжение, при котором относительная деформация была бы равна единице при сохранении линейной зависимости.

Теперь перейдём к другому случаю, когда приложенное механическое напряжение по своей величине таково, что может разрушить (хотя бы и частично) структуру геля, разорвать его сшивки. Части образца получают возможность беспрепятственно двигаться друг относительно друга, гель начнёт приобретать свойства вязкой жидкости.

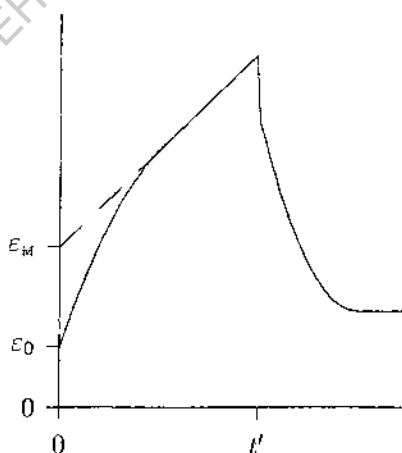


Рис. 4.2. Развитие и спад деформации геля во времени при значительных напряжениях.

На рис. 4.2 показана кривая развития деформации разрушаемого образца геля во времени. На ней имеются те же участки, что и на рис. 4.1,

но высокоэластическая деформация плавно переходит в вязкое течение с постоянной скоростью. Экстраполяция линейного участка графика к $t = 0$ даёт ϵ_m , максимальную упругую деформацию (до начала вязкого течения).

Следует иметь в виду, что кривая на рис. 4.2 отвечает разрушаемому гелю, то есть образцу, природа которого изменяется в процессе эксперимента. При этом затрагиваются структуры, запасшие упругую энергию, поэтому после снятия напряжения произойдёт лишь частичное восстановление размера (в отличие от рис. 4.1).

Разрушение структуры образца и его необратимая деформация (вязкое течение) происходят лишь при напряжениях, превосходящих критический предел $\sigma_{пр}$, обусловливаемый наименьшей прочностью сшивок. В эксперименте необходимо определить предел текучести $\sigma_{пр}$ и вычитать его из приложенного а перед определением вязкости.

После снятия нагрузки та часть деформации, которая соответствует вязкому течению, остаётся необратимой. Что касается упругих составляющих, то их обратимость зависит от того, насколько полно восстанавливается сетчатая структура и остаётся ли в ней запас энергии упругой деформации.

Технически проще всего реализовать сжатие образца, так как для сдвига и растяжения необходимо решить проблему закрепления граней.

В консистомере Хепплера в студень, находящийся в термостатируемой цилиндрической кювете, с заданной силой вдавливаются шарик на конце стержня. Создаваемое им напряжение σ определяют отношением веса гири (гирь) на площадь поперечного сечения шарика:

$$\sigma = \frac{mg}{\pi r^2},$$

где m — масса гири (гирь) с учётом коэффициента усиления рычага, кг;

g — ускорение свободного падения, 9.81 м/с^2 ,

r — радиус шарика, 0.008 м, то есть

$$\sigma \text{ (кПа)} = 48.8 \cdot m \text{ (кг)}.$$

Характеристической длиной, используемой для пересчёта абсолютной деформации сжатия в относительную, служит расстояние от низа шарика до дна кюветы (~ 20 мм).

Пока напряжение не достигло своего предельного значения ($\sigma_{\text{пр}}$), наблюдается деформация сжатия. Но когда после очередной смены гирь напряжение σ превысит предел, шарик будет двигаться, как в вязкой жидкости под эффективным напряжением ($\sigma - \sigma_{\text{пр}}$). Студень при этом выдавливается вверх через зазор между стенками кюветы и шариком.

Существуют два способа оценки вязкости разрушаемого геля.

1. Для расчёта напряжения σ шарик мысленно вписывается в цилиндр радиусом r и высотой $2r$, площадь его боковой поверхности равна

$$2\pi r \cdot 2r = 4\pi r^2,$$

и на эту величину делится сила тяжести гири. Градиент скорости получается делением скорости движения шарика v (снимается с графика) на расстояние до стенок ($R - r$), где R — радиус кюветы (10 мм). Вязкость оценивается по обычной формуле:

$$\eta = \frac{\sigma - \sigma_{\text{пр}}}{\partial \epsilon / \partial t} = \frac{(m - m_{\text{пр}})g / 4\pi r^2}{v / (R - r)},$$

где $m_{\text{пр}}$ — масса, соответствующая порогу неразрушающего напряжения $\sigma_{\text{пр}}$.

2. Сила вязкого трения, рассчитываемая по формуле Стокса с учётом пристенных эффектов (знаменатель)

$$F_{\text{тр}} = \frac{6\pi\eta r v}{1 - 2.104r/R + 2.09(r/R)^2 - 0.95(r/R)^4},$$

уравновешивает силу тяжести гири mg . Отсюда, с учётом $m_{\text{пр}}$:

$$\eta = \frac{(m - m_{\text{пр}})g}{6\pi r v} \left[1 - 2.104 \frac{r}{R} + 2.09 \left(\frac{r}{R} \right)^2 - 0.95 \left(\frac{r}{R} \right)^4 \right].$$

В обоих случаях зависимость имеет вид

$$\eta = K(\tau, R) \frac{m - m_{\text{пр}}}{v}$$

Рассчитав и усреднив коэффициенты K (они близки) для упомянутых значений r и R , запишем:

$$\eta \text{ (Па·с)} \approx 20 \frac{(m - m_{\text{пр}}), \text{ кг}}{v, \text{ м/с}}$$

Заметьте, что в случае приложения больших напряжений криволинейный участок графика включает вязкое течение. Структуры, ранее отвечавшие за высокоэластическую деформацию, разрушаются, поэтому модуль E_{τ} из таких кривых рассчитывать не следует.

Из кривой рис. 4.1 по значениям ε_0 и ε_m находят τ . Для этого перепишем уравнение для высокоэластической деформации в виде:

$$\ln \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_0}{\varepsilon_m - \varepsilon(t)} = \frac{1}{\tau} t.$$

Построим график в координатах t (ордината) — $\ln(\varepsilon_m - \varepsilon_0)/(\varepsilon_m - \varepsilon(t))$ (абсцисса), проведём через точки прямую и определим её угловой коэффициент. Это и есть период релаксации τ — время, за которое относительная деформация изменяется в $e \sim 2.7$ раз.

4.2 Практическая часть. Механические свойства студня

Цель работы: получив не менее четырёх кинетических кривых деформации студня, оценить модули Юнга, вязкость, предельное напряжение.

Реактивы: образец студня в кювете.

Приборы и посуда: консистометр Хепплера, набор гирь, секундомер (на мобильнике).

Возьмите кювету с готовым студнем, узнайте его состав, подготовьте секундомер на мобильнике. Кювета 9 представляет собой металлический цилиндр с завинчивающейся крышкой, через отверстие в которой проходит стержень с шариком 11 на конце.

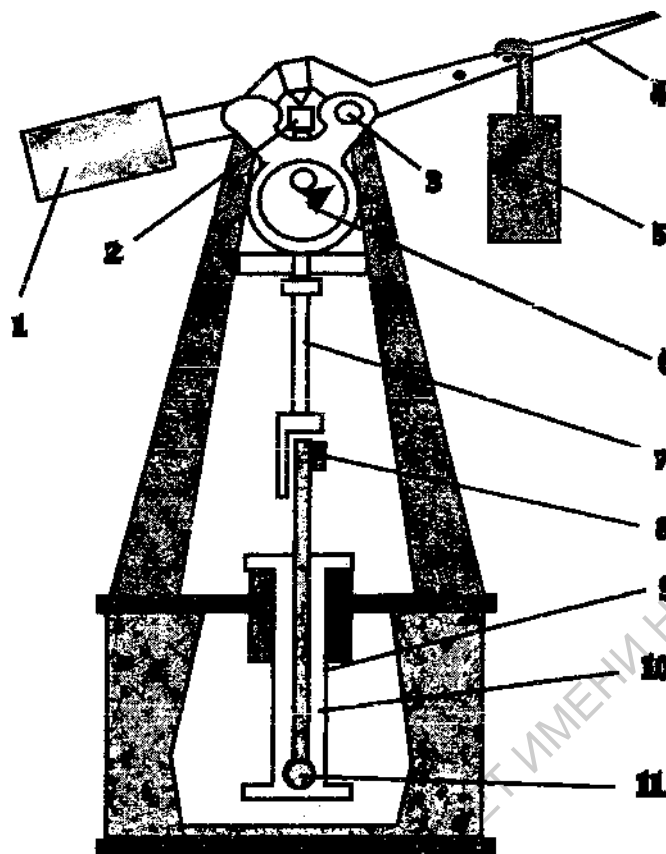


Рис. 4.3. Схема консистометра Хепплера.

Вставьте кювету в отверстие консистометра (рис. 4.3), открутив и снова закрутив гайку. Вставьте стержень, выходящий из кюветы, в шток прибора 7 так, чтобы конец стержня был виден в нижнем отверстии штока. Закрепите, такое положение. Отвинтите цангу 8 (гайку специальной конструкции) на стержне, освобождая её от зажима. Приведите в контакт головку 2, передающую нагрузку на стержень, и выступающий верхний конец измерительного устройства, подняв последний вверх. Установите стрелку циферблата 6 на нулевое деление, вращая внешнее рифлёное кольцо. Прибор готов к работе.

Подготовьте табл. 4.1. Цена шкалы прибора 0.01 мм, или 10^{-5} м, поэтому во второй строке таблицы фигурирует именно такая размерность. Один полный оборот стрелки по шкале соответствует одному миллиметру пути шарика вниз.

Табл. 4.1. Протокол кинетического эксперимента.

$$m = \dots \text{ кг}, \sigma = \dots \text{ кПа}$$

| | |
|---------------------------|-------|
| $t, \text{ с}$ | |
| $l \cdot 10^5, \text{ м}$ | |

Подвесьте гирию 5 на нужный штифт рычага 4, после чего одновременно выдерните предохранительную втулку и пустите секундомер. Сразу же снимите и запишите первое показание стрелки: $t = 0$ с, $l = \dots$ делений.

Поначалу деформация развивается очень быстро, поэтому производите замеры каждые 5–10 с. В дальнейшем увеличивайте промежутки времени между измерениями.

Если стрелка остаётся неподвижной в течение 3–4 минут, значит, напряжение ниже критического. Переходите к следующей нагрузке.

Если стрелка вращается с примерно постоянной скоростью, снимайте показания ещё в течение 5–6 мин. Нельзя держать студень под одной и той же нагрузкой более 20 мин во избежание его порчи.

Снимите гирию и остановите секундомер. После небольшой паузы, когда стрелка остановится, поверните рифлёное кольцо циферблата до совмещения стрелки с нулевым делением. Возьмите другую гирию (или подвесьте ту же на другой штифт) и повторите весь цикл измерений.

В работе применяют не менее четырёх нагрузок, то есть получают не менее четырёх кинетических кривых.

По окончании работы выньте из прибора кювету и сдайте её лаборанту.

Постройте все полученные кинетические кривые. Продолжив прямолинейные участки до пересечения с осью ординат, снимите абсолютные значения деформаций (см. рис. 4.1 и 4.2), пересчитайте их в относительные ϵ_m и ϵ_0 , поделив на 2000 (это 20 мм в единицах шкалы). Постройте графики зависимостей ϵ_0 и $(\epsilon_m - \epsilon_0)$ от σ (рис. 4.4) и оцените E_0 и E_τ по обратному угловому коэффициенту прямых, проходящих через

начало координат и экспериментальные точки.

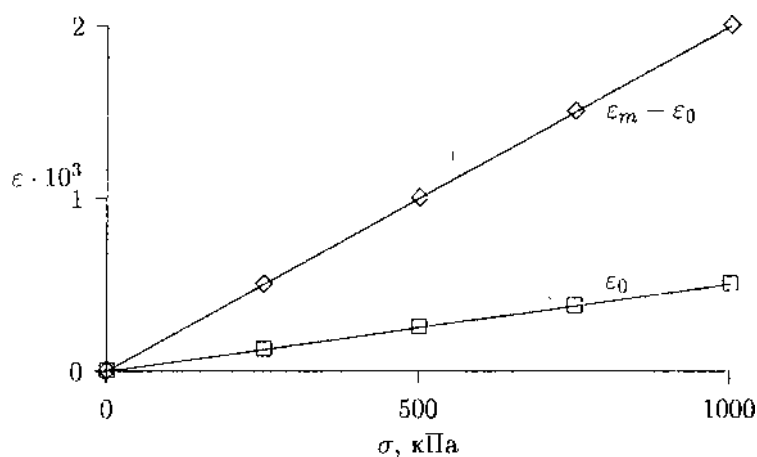


Рис. 4.4. Оценка условно-мгновенного и высокоэластического модулей.

Для каждой кинетической кривой, показывающей вязкое течение, определите угловые коэффициенты прямолинейных участков — скорости движения шарика v , сначала в единицах шкалы/с, затем переведите в м/с.

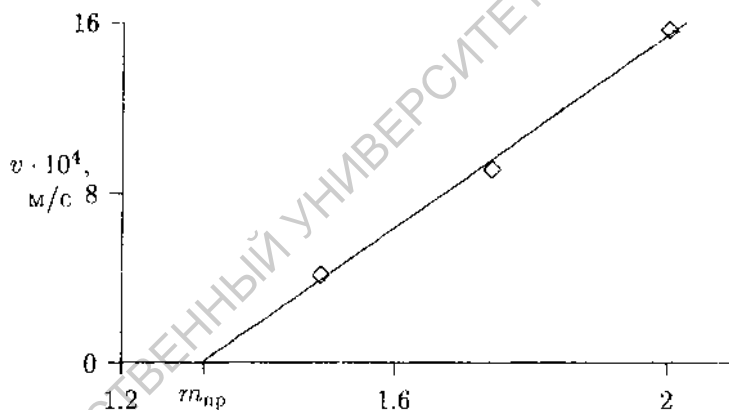


Рис. 4.5. Оценка предельной массы.

Постройте график в координатах $v — m$ (рис. 4.5), проведите через точки прямую и отметьте её пересечение с осью абсцисс. Соответствующее значение $m_{пр}$, пересчитанное в напряжение $\sigma_{пр}$ (напомним, что $r = 8$ мм, $R = 10$ мм), есть предельное напряжение, начало вязкого течения.

Снимите с графика обратный угловой коэффициент прямой и подставьте полученное значение вместо $(m - m_{пр})/v$ в выражение для оценки вязкости η :

$$\eta \text{ (Па}\cdot\text{с)} \approx 20 \frac{(m - m_{\text{up}}), \text{ кг}}{v, \text{ м/с}}.$$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Литература

1. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1995.
2. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
4. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. Библиотечка «Квант», вып.74. М.: Наука, 1989.
5. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1966.
6. Сёмчиков Ю.Д., Жильцова С.Ф., Катаева В.П. Введение в химию полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
7. Федусенко И.В., Сударушкин Ю.К. Классификация и номенклатура полимеров. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1997.

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| ГЛАВА 1. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ | 3 |
| 1.1 Теоретическая часть | 3 |
| 1.2 Практическая часть. Синтез и изучение свойств пенополивинилформала | 9 |
| 1 Синтез пенопласта | 10 |
| 2 Определение влажности синтезированного пенопласта | 10 |
| 3 Оценка удельной поверхности пенопласта | 11 |
| 4 Оценка удельной поверхности промышленного пенопласта | 13 |
| Работа на фотометре КФК-3 | 13 |
| Работа на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 | 16 |
| ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ | 18 |
| 2.1 Теоретическая часть | 18 |
| 2.2 Практическая часть. Гидролиз ацетата целлюлозы | 25 |
| 1 Растворы для определения ацетильных чисел | 26 |
| 2 Определение ацетильного числа ДАЦ | 26 |
| ГЛАВА 3. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ | 29 |
| 3.1 Температурная зависимость вязкости растворов полимеров | 30 |
| 1 Теоретическая часть | 30 |
| 2 Практическая часть. Оценка энергии активации вязкого течения раствора полимера | 34 |
| 3.2 Концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров | 38 |
| 1 Теоретическая часть | 38 |
| 2 Практическая часть. Изучение полиэлектролитного эффекта в растворе натрий-карбоксиметилцеллюлозы | 42 |
| Работа с вискозиметром Оствальда | 45 |
| ГЛАВА 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ | 48 |
| 4.1 Теоретическая часть | 48 |
| 4.2 Практическая часть. Механические свойства студня | 53 |
| ЛИТЕРАТУРА | 58 |