

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ
«ХІМІЯ І ФІЗИКА ВМС»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІІІ КУРСУ ДЕННОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ
ТА ІV КУРСУ ЗАОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ
НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ 6.051301 «ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»
«РЕАКЦІЇ ТА ОСНОВИ ФІЗИКОХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ»

Затверджено на засіданні
кафедри ХТВМС
Протокол № 11 від 30.05.2013

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Хімія і фізика ВМС» для студентів III курсу денної форми навчання та IV курсу заочної форми навчання напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія». «Реакції та основи фізикохімії полімерів» / Укл.: Черваков О.В., Варлан К.Є., Андріянова М.В. – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2014. – 40 с.

Укладачі: О.В. Черваков, д-р техн. наук

К.Є. Варлан, канд. хім. наук

М.В. Андріянова, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск М.Я. Кузьменко, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Хімія і фізика ВМС» для студентів III курсу денної форми навчання та IV курсу заочної форми навчання напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія». «Реакції та основи фізикохімії полімерів»

Укладачі: ЧЕРВАКОВ Олег Вікторович

ВАРЛАН Костянтин Єлисейович

АНДРІЯНОВА Марина Володимирівна

Редактор Л.М. Тонкошкур

Коректор В.П. Синицька

Підписано до друку 20.03.14. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов. друк. арк. 1,82. Обл.-вид. арк. 1,90. Тираж 100 прим. Зам. № 166. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ, 5, просп. Гагаріна, 8

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

Загальні вимоги до оформлення звіту про виконання роботи.....	4
Лабораторна робота 1. Вивчення полімераналогічних перетворень на прикладі іонообмінних процесів у синтетичних іонітах.....	5
Лабораторна робота 2. Вивчення релаксаційних процесів у деформованих еластомерах.....	9
Лабораторна робота 3. Вивчення закономірностей процесу набрякання структурованого полімеру.....	13
Лабораторна робота 4. Визначення молекулярної маси полімерів віскозиметричним методом.....	18
Лабораторна робота 5. Дослідження віскозиметричних властивостей розчинів іоногенних полімерів.....	25
Лабораторна робота 6. Потенціометричне дослідження розведеного розчину поліамфоліту. Визначення ізоелектричної точки желатину.....	27
Лабораторна робота 7. Синтез і полімераналогічне перетворення стіромалю. Визначення молекулярної маси стіромалю. Віскозиметричні і потенціометричні дослідження поліелектролітів на основі стіромалю. Визначення ізоелектричної точки синтетичного поліамфоліту.....	31
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	39

Загальні вимоги до оформлення звіту про виконання роботи

Звіт слід оформляти з дотриманням основних вимог до технічних текстових документів щодо виконання тексту, таблиць, рисунків, формул і розрахунків.

Звіт повинен містити: назву роботи мету її виконання, короткий опис методики експериментальної і розрахункової частин роботи, таблиці, графіки, розрахунки, висновки.

Всі експериментальні та розрахункові дані надають у вигляді таблиць з дотриманням єдності системи вимірювань для всіх розмірностей.

Розрахунки приводять з необхідними поясненнями і зазначенням розмірностей використовуваних і розрахованих величин . При виконанні розрахунків рекомендується використовувати програми MathCad і Excel.

Графіки рекомендується виконувати з використанням програми Excel.

У висновках слід дати стислу характеристику результатами спостережень і розрахунків, а також зробити висновок про характер і особливості досліджуваного процесу і об'єктів.

Увага! На оцінку впливає, крім дотримання основних вимог до звіту:

– акуратність, розбірливість, орфографія і лексика викладу текстової частини;

– вдалість komponування звіту, вибору формату і масштабу (наочність) таблиць і графіків;

– чіткість і неординарність формулювань висновків.

Лабораторна робота 1

ВИВЧЕННЯ ПОЛІМЕРАНАЛОГІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ НА ПРИКЛАДІ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ У СИНТЕТИЧНИХ ІОНІТАХ

Мета

Ознайомитися з основними властивостями синтетичних іонітів і прийомами роботи з ними. Отримати уявлення про характерні особливості протікання іонообмінних процесів в синтетичних полімерних іонітах. Побудувати вихідну криву сорбції.

Реактиви та матеріали:

хлорид міді гідрат – 1 г (у перерахунку на безводний продукт);
тринатрійфосфат 12-водний – 4 г (у перерахунку на 100% -й продукт);
кислота соляна 3,5%-а, чда – 150 мл;
гідроокис натрію, 4%-й водний розчин, чда – 150 мл;
0,1 N водний розчин HCl – 0,5 л;
0,1 N водний розчин NaOH – 0,5 л;
індикатор фенолфталеїн;
індикатор метилоранж;
вода дистильована – 5 л;
сульфокатіоніт КУ 2-8 – 25 см³;
аніоніт АВ-17 – 25 см³.

Посуд та інструменти:

колонка іонообмінна в збірці (див. рис.) – 2 шт.;
ємності скляні на 50 мл – 10 шт.;
бюретка на 25 мл – 2 шт.;
піпетка мірна на 10 мл – 2 шт.;
конус на 50–150 мл – 2 шт.;
циліндр мірний на 50 мл – 2 шт.;
циліндр мірний на 500 мл – 1 шт.;
склянка хімічна або мензурка на 500 мл – 2 шт.;
колба мірна на 250 мл – 2 шт.;
лійка з широким носиком – 2 шт.,
лійка Бюхнера або Шотта – 1 шт.;
вакуумний насос (водоструменевий або Комовського) – 1 шт.;
колба Бунзена – 1 шт.;
шпатель;
прут з нержавіючої сталі Ø 1,5–2 мм і довжиною 50 мм – 2 шт.

Прилади та обладнання:

штангенциркуль – 1 шт.;
лінійка вимірювальна – 1 шт.;
ваги з різновагами;
секундомір або годинник.

Порядок виконання роботи

1. Кондиціювання

Перед використанням всі товарні форми іонітів підлягають підготовці – кондиціюванню. Кондиціювання необхідно проводити безпосередньо у колонці, в якій іоніт буде експлуатуватися.

Сульфокатіоніт КУ 2-8. Для переводу катіоніту в Н-форму через його шар пропускають 3,5%-й водний розчин HCl у кількості 3 об'єми шару (ОШ) зі швидкістю 2–4 ОШ/год. Потім шар відмивають пропусканням дистильованої води: спочатку повільним – 3–4 ОШ протягом години, потім швидким – 3–6 ОШ протягом 10–15 хв.

Аніоніт АВ-17. Для переводу аніоніту в ОН-форму через його шар пропускають 4%-й водний розчин NaOH у кількості 4 ОШ зі швидкістю 2–4 ОШ/год. Режим відмивання аналогічний режиму для сульфокатіоніту.

2. Підготовка лабораторної установки до роботи

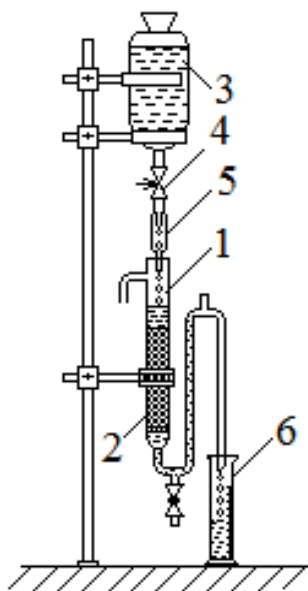


Рис. 1.1.

Установка для проведення роботи, наведена на рис. 1.1, складається з іонообмінної колонки 1, заповненої іонітом 2, напірної ємності для елюенту 3, регулювального гвинтового затиску 4, дозатора 5 і мірного циліндра-приймача елюанту 6.

Попередньо кондиційований іоніт у кількості близько до 20 см^3 відокремлюють від поверхневої вологи на лійці Бюхнера (Шотта) за допомогою насоса протягом 5–7 хв. Потім іоніт переносять у склянку. Мірним циліндром відміряють точну кількість дистильованої води (200–500 мл) і доливають частинами до іоніту. Обсяг разової заливки води в склянку з іонітом повинен забезпечувати можливість отримання водно-іонітної пульпи.

Завантаження іоніту в колонку здійснюють у кілька прийомів у вигляді водяної пульпи через лійку з широким носиком, попередньо взмучуючи шар іоніту. При цьому вода, що вливається, повинна проходити через фільтруючу перегородку, а шар рідини над іонітом не повинен доходити до бічного переливу. Воду, що пройшла через колонку, кількісно збирають для подальшого визначення вільної води в шарі. При необхідності її повторно використовують для кількісного перенесення іоніту в колонку. Порожнечі і нерівності, що утворилися в шарі, видаляють з поверхні шару за допомогою металевого прута. З метою необхідного ущільнення іоніту, при заливці пульпи в колонку бажано злегка постукувати пальцями або прогумованою паличкою по стінках колонки.

Для уточнення об'єму шару іоніту його висоту вимірюють лінійкою з точністю до міліметра, а внутрішній діаметр колонки (для визначення площі

перерізу) вимірюють штангенциркулем. Верхній рівень шару іоніту відзначають маркером.

Об'єм вільної рідини в колонці визначають за різницею попередньо відміряного і кількісно зібраного після завантаження іоніту об'єму води.

3. Приготування робочих розчинів (елюентів)

Для роботи з КУ 2-8 готують 250 мл 0,05 N водного розчину хлориду міді. Для цього наважку 0,84 г (у перерахунку на безводний CuCl_2) переносять у мірну колбу на 250 мл, розчиняють дистильованою водою і доводять об'єм до мітки.

Для роботи з АВ 17-8 готують 250 мл 0,1 N водного розчину тринатрійфосфату. Для цього наважку 3,17 г (у перерахунку на 100%-й $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) переносять у мірну колбу на 250 мл, розчиняють і доводять об'єм до мітки.

4. Виконання експерименту

Для встановлення середньої швидкості елюювання 6 ОШ/год попередньо калібрують дозатор. Для цього через нього відміряють точну кількість елюенту (4–5 мл), рахуючи при цьому краплі. Визначають співвідношення між кількістю крапель і об'ємом розчину, а також необхідну кількість крапель за певний час (15, 30 або 60 с), яке відповідає заданій швидкості подачі елюенту. (Наприклад, якщо за результатами замірів 4 мл розчину відповідає 120 краплям, то при ОШ 20 см^3 для середньої швидкості подачі елюенту 6 ОШ/год (тобто – $120 \text{ см}^3/\text{год}$) необхідно дозувати 60 крапель/хв). Необхідну швидкість подачі розчину регулюють за допомогою гвинтового затиску.

Після встановлення необхідної швидкості подачі елюенту, в мірний циліндр-приймач збирають порції елюанту і переливають кожну в окрему скляну ємність. Об'єм першої порції дорівнює кількості вільної рідини в колонці. Наступні порції збирають в кількості 20–40 мл. Об'єм кожної порції записують. Від кожної порції відбирають аліквоту 10 мл для подальшого аналізу титруванням.

При роботі з сульфокатіонітом КУ 2-8 аліквоту титрують 0,1 N NaOH в присутності індикатора метилоранжу до переходу забарвлення з червоного в жовто-помаранчевий, і далі в присутності фенолфталеїну до зафарбування розчину в рожевий колір. Записують кількість титранту до точок еквівалентності в присутності метилоранжу і фенолфталеїну. Останні проби бажано контролювати на присутність іонів міді якісною реакцією.

При роботі з аніонітом АВ 17-8 аліквоту титрують 0,1 N HCl: спочатку в присутності фенолфталеїну до знебарвлення, і далі – у присутності метилоранжу до переходу забарвлення від жовто-помаранчевого до червоного. Записують кількість титранту до точок еквівалентності в присутності фенолфталеїну і метилоранжу.

У процесі елюювання спостерігають за шаром іоніту і відзначають зміни об'єму, забарвлення, утворення і переміщення фронту сорбції. Характер змін з прив'язкою їх до кількості пропущеного через колонку елюенту фіксують.

Обробка результатів

За отриманими результатами титрування визначають концентрацію $[C]$ кислоти (сульфокатіоніт) або основи (аніоніт) (м-екв/см³) у пробах елюенту:

$$[C] = \frac{NV}{V_{al}} .$$

де N – нормальність титранту; V – об'єм титранту до точки еквівалентності; V_{al} – об'єм аліквоти.

Якщо при аналізі проб знайдено дві точки еквівалентності, то розрахунок роблять для кожної.

Будують так звану вихідну криву – графічну залежність концентрації аналізованого в елюенті іона від об'єму, що пройшов через колонку розчину. Концентрація в першій пробі відповідає нульовому об'єму, і її значення відкладають на осі ординат. Оскільки всі наступні розраховані концентрації є середніми значеннями, то на графіку їх величини слід прив'язувати до середин ділянок відповідних порцій на осі абсцис. Для наочності на графік наносять пряму, що відповідає концентрації елюенту.

Оформлення звіту

Крім загальних вимог до змісту та оформлення, звіт повинен містити короткий опис спостережень за змінами, що відбуваються з іонітом, в процесі роботи.

У висновках необхідно дати пояснення змінам, що спостерігалися, а також формі вихідної кривої і наявності двох точок еквівалентності.

Контрольні питання

1. За якими основними ознаками класифікують іоніти?
2. Якими основними показниками характеризують іоніти?
3. Які основні фізичні і хімічні властивості притаманні іонітам?
4. У чому полягає принципова відмінність катіонітів, аніонітів і амфолітів?
5. Які основні методи отримання катіонітів і аніонітів відомі?
6. У яких галузях, і яким чином застосовуються іоніти?

Лабораторна робота 2

ВИВЧЕННЯ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ДЕФОРМОВАНИХ ЕЛАСТОМЕРАХ

Мета

Вивчити залежності часів релаксації напруження і деформації в високоеластичних полімерних тілах від характеру механічного навантаження. Ознайомитися з методами кількісної оцінки характеристик структури рідкозшитих еластомерів за значеннями рівноважних деформації і напруження.

Реактиви та матеріали:

Зразки еластомерів у вигляді стрічок, джгутів або трубок з постійним поперечним перерізом товщиною 1–2 мм – 3 шт.;

Прилади та обладнання:

штатив заввишки не менше 1 м з трьома лапами і гачком;
ваги електронні з діапазоном вимірювань від 0 до 5000 г;
секундомір або таймер;
лінійка вимірювальна на 50–60 см;
штангенциркуль;
затискач з гачком – 2 шт.;

вантаж з гачками для підвішування масою 1,5–4 кг – 3 шт.

Порядок виконання роботи

Загальний вигляд установки для вивчення релаксації напруги і деформації представлений на рис. 2.1.

А. Вивчення релаксації напруження

Установка являє собою штатив 1, на якому за допомогою перемішувального фіксатора закріплюють лапу 2 з гачком для кріплення зразків, і дві лапи для фіксації вимірювальної лінійки 3. Під лапою 2 на загальній опорі зі штативом встановлюють електронні ваги 4. Зразок 5 за допомогою гачка одного з гвинтових затискачів 6 на кінцях зразка закріплюють на лапі 2, а на гачок іншого затиску підвішують вантаж 7, який, деформуючи зразок, встановлюють на чаші електронних ваг.

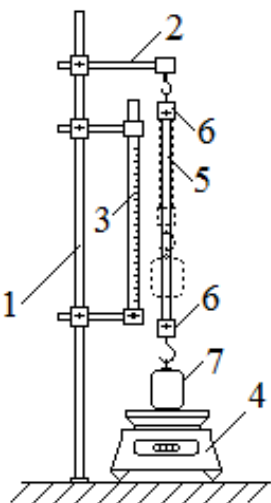


Рис. 2.1.

1. На кінцях зразка довжиною 200–250 мм закріплюють гвинтові затиски. У середній частині зразка розмічають робочу ділянку довжиною l_0 100 мм. Вимірюють штангенциркулем розміри поперечного перерізу робочого ділянки не менше

ніж у трьох місцях і записують значення для мінімальної площі поперечного перерізу S_0 .

2. Лапу для кріплення зразка фіксують на штативі так, щоб відносна деформація зразка ε становила 100–300%. За допомогою гачків на лапі та фіксаторі закріплюють зразок. Під зразком встановлюють терези так, щоб центр тяжіння вантажу, підвішеного до нижнього затискача зразка, відповідав центру чаші ваг.

3. Обраний для експерименту вантаж зважують з точністю до 1 г, величину маси вантажу m_0 записують. Потім вантаж підвішують до нижнього затискача зразка і встановлюють його по центру чаші ваг, одночасно включаючи секундомір. Через певні проміжки часу записують показання терезів m_t , де t – час з моменту накладення деформації до виміру. Показання ваг знімають: впродовж першої хвилини – через кожні 15 с, протягом наступних 5 хвилин – кожну хвилину і далі – кожні 2 хвилини. Вимірювання закінчують, коли показання ваг практично не змінюються.

Увага! Деякі моделі електронних ваг запрограмовані на автоматичне виключення, якщо навантаження на них не змінюється протягом деякого часу. Тому, коли показання ваг змінюються повільно, слід кожну хвилину обнуляти їх, враховуючи це при визначенні істинного значення m_i .

4. Не знімаючи зразка, заміряють і записують рівноважну довжину робочої ділянки деформованого зразка $l_{\max}$.

5. Аналогічно, залежно від попереднього завдання викладача, досліджують інші зразки при незмінному положенні лапи 2 на штативі, або той же зразок при інших значеннях відносної деформації.

Б. Вивчення релаксації деформації

При вивченні релаксації деформації, на відміну від вивчення релаксації напруження, ваги за непотрібністю прибирають з опори штатива і використовують тільки для попереднього зважування вантажів.

1. Лапу 2 установки закріплюють в максимально можливому верхньому положенні. Далі виконують процедури відповідно до п. 1 розділу А, за винятком того, що довжина зразка 100–150 мм, а довжина робочої ділянки l_0 становить 50 мм.

2. Зразок закріплюють на лапі штативу, вимірну лінійку встановлюють відносно зразка таким чином, щоб при деформації зразка робоча ділянка припадала на інтервал вимірювання. До нижнього кінця зразка підвішують попередньо зважений з точністю до 1 г вантаж, і, притримуючи, по можливості швидко переводять його у вільно висяче положення. Одночасно з деформацією включають секундомір.

3. Через 15 с фіксують довжину робочої ділянки l_t . План виконання замірів у часі може бути прийнятий відповідно до п. 3 розділу А.

4. Аналогічно, залежно від попереднього завдання викладача, досліджують інші зразки з одним вантажем, або той же зразок з різними вантажами.

Обробка результатів

Розділ А. Величину напруження у зразку в кожен момент часу σ_t визначають як

$$\sigma_t = \frac{F_{el(t)}}{S_0}, \quad (1)$$

де $F_{el(t)}$ – еластична сила, протидіюча деформації зразка в момент часу t ; S_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка.

$$F_{el(t)} = (m_0 - m_t)g, \quad (2)$$

де g – прискорення вільного падіння.

За розрахованими значеннями будують графічну залежність σ_t від t . Екстраполюючи криву на вісь ординат, знаходять значення σ_0 – напруги в зразку в момент часу $t = 0$. Екстраполяцією кривої на її уявну горизонтальну ділянку знаходять значення рівноважної напруги у зразку σ_∞ .

За отриманими експериментальними даними знаходять час релаксації за допомогою рівняння Максвелла :

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3)$$

де σ_0 і σ_t – відповідно напруження в початковий момент часу і в момент часу t ; τ – ефективний час релаксації (час з моменту накладення на зразок постійної деформації, за яке напруга в ньому зменшується в e разів).

Для цього вираз (3) логарифмують і будують графічну залежність $\ln \sigma_t$ від t . Значення τ знаходять за тангенсом кута нахилу прямої, рівним $1/\tau$.

За рівноважним значенням напруги і деформації в області малих і середніх деформацій можна розрахувати такі кількісні характеристики структури рідкозшитих еластомерів, як об'ємна щільність міжвузлових відрізків макромолекулярних ланцюгів і середня маса ділянок макромолекулярних ланцюгів між вузлами зшивання. Для цього використовують формули Уолла:

$$\sigma_\infty = \bar{N}kT \left(\lambda_\infty - \frac{1}{\lambda_\infty^2} \right), \quad (4)$$

де σ_∞ – рівноважне напруження в зразку, Па; $\bar{N}$ – об'ємна щільність міжвузлових відрізків макромолекулярних ланцюгів (кількість відрізків ланцюгів між двома вузлами тривимірної сітки в одиниці об'єму еластомеру), (м^{-3}); k – постійна Больцмана $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, К; λ_∞ – відносна довжина деформованого зразка в рівноважному стані: $\lambda_\infty = l_{\text{max}}/l_0$.

$$\sigma_\infty = \frac{\rho RT}{\bar{M}} \left(\lambda_\infty - \frac{1}{\lambda_\infty^2} \right), \quad (5)$$

де M – середня маса міжвузлової ділянки макромолекулярної ланцюга, кг/моль; R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/(моль·К); ρ – густина еластомеру, кг/м³.

Розділ Б. За отриманими значеннями будують графічну залежність l_t від t . Екстраполюючи криву на вісь ординат і на уявну горизонтальну ділянку кривої, визначають відповідно l_t у момент часу $t = 0$, і рівноважне значення довжини робочої ділянки l_∞ .

За результатами вимірювань розраховують значення відносної деформації:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} 100; \quad (6)$$

де ε_t – відносна деформація в момент часу t , %.

Для визначення часу релаксації деформації можна скористатися рівнянням, аналогічним рівнянню Максвелла, замінивши в ньому напруження на відповідні деформації. З урахуванням того, що використовують дані випробувань зразків під навантаженням, а не після її зняття, варто зробити застереження, що в даному випадку під часом релаксації деформації розуміють час переходу зразка з початкового миттєво-деформованого стану в стан рівноважної деформації. У цьому випадку вираз слід використовувати в такому вигляді:

$$\varepsilon_t - \varepsilon_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad 7)$$

де ε_0 – відносна деформація при $t = 0$; ε_∞ – рівноважна відносна деформація.

Після логарифмування і нескладного перетворення вираз набуває вигляду, що дозволяє знайти час релаксації шляхом побудови графічної залежності $\ln[(\varepsilon_t - \varepsilon_0)/(\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)]$ від t . Тангенс кута нахилу прямої дорівнює зворотній величині часу релаксації τ .

Оформлення звіту

Вимоги до змісту та оформлення звіту – загальні.

Контрольні питання

1. Які фізичні та фазові стану характерні для полімерів?
2. У чому полягає принципова відмінність фазових і фізичних станів полімерів?
3. Які внутрішні і зовнішні чинники впливають на фізичний стан полімерів?
4. Як можна визначити перехід полімеру з одного фізичного стану в інший?

5. Які основні відмінні ознаки високоеластичного стану від інших фізичних станів полімерів?

6. Якими факторами обумовлений прояв високоеластичних властивостей в полімерах?

7. Як змінюються термодинамічні властивості еластомерів при їх деформуванні?

8. Які види механічних релаксаційних явищ мають місце у високоеластичних полімерах і в чому їх суть?

9. Від чого може залежати величина механічного напруження в полімері при фіксованій величині деформації?

Лабораторна робота 3

ВИВЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ НАБРЯКАННЯ СТРУКТУРОВАНОГО ПОЛІМЕРУ

Мета

Вивчити кінетичні закономірності набрякання вулканізованого каучуку в органічному розчиннику. Розрахувати середню масу ділянок макромолекулярних ланцюгів між вузлами зшивання.

Реактиви та матеріали:

розчинник: бензин (ізооктан), етилацетат або дихлоретан – 20 см³;
зразок вулканізованого каучуку – до 1 г;
шматок тонкого мідного дроту – 6–7 см;
фільтрувальний папір.

Посуд та інструменти:

бюкси з притертими кришками на 25 мл – 2 шт;
якісно загострений ніж;
пінцет.

Прилади та обладнання:

секундомір;
мікрометр;
ваги аналітичні.

Порядок виконання роботи

1. Зразок у вигляді прямокутника попередньо вирізають з плоского шматка гуми товщиною 2–3 мм, ретельно вимірюють розміри і розраховують об'єм зразка V_0 .

2. На аналітичних вагах визначають початкову масу зразка m_0 . Потім зразок закріплюють на дроті, вільному кінцю якого надають форму напівкільця-підставки, поміщають в бюксу для зважування, бюксу закривають кришкою і визначають початкову масу зразка з дротом і бюксою m'_0 .

3. Розчинник, вказаний викладачем, заливають у бюксу для набрякання. Туди ж за допомогою пінцету розміщують зразок дротяною підставкою вниз так, щоб зразок був повністю занурений в рідину та не торкався до стінок і дна бюкси. Відразу ж включають секундомір і бюксу закривають.

4. Через 5 хв після занурення зразок виймають з розчинника, видаляють залишки рідини з поверхні зразка фільтрувальним папером, одночасно зупинивши секундомір, відразу ж зразок поміщають в бюксу для зважування і щільно закривають, після чого бюксу зважують на аналітичних вагах, визначаючи масу набряклого зразка з дротом і бюксою m'_1 .

5. Після зважування зразок з дротяною підставкою повертають у бюксу з розчинником, як це робилося спочатку експерименту, і включають секундомір. Процедури по п. 4 повторюють i разів, де i – кількість зважувань. Причому тривалості між i -ю та $(i+1)$ -ю витримками слід встановити 10, 15, 20, 30, 30, 30 і т.д. хв, щоб час набрякання зразка до кожного виміру t_i становив відповідно 5, 15, 30, 50, 80, 110 і т.д. хв. Вимірювання закінчують, коли значення $m'_{1,2-3}$ замірів практично не змінюються.

Обробка результатів

За отриманими результатами розраховують ступінь набрякання полімеру α_i (в мас.%) в момент часу t_i :

$$\alpha_i = \frac{m'_i - m'_0}{m_0} 100, \quad 1)$$

і будують графічну залежність ступеня набрякання від часу, знаходять значення максимального ступеня набрякання $\alpha_{\max}$. За знайденими даними графічним способом знаходять константу набухання K , використовуючи вираз:

$$\frac{\alpha_{\max} - \alpha_i}{\alpha_{\max}} = e^{-Kt_i}, \quad 2)$$

Для цього (2) представляють в більш зручному для графічної інтерпретації логарифмічному вигляді і будують графічну залежність $\lg(\alpha_{\max} - \alpha_i)/\alpha_{\max}$ від t_i , а K знаходять за тангенсом кута нахилу прямої, що дорівнює $0,434K$.

За Флорі, середньочислову масу ділянок макромолекулярних ланцюгів між вузлами зшивання M , г/моль, можна розрахувати за формулою:

$$\bar{M} = - \frac{\rho_2 \bar{V}_1 \left(\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi_2}{f} \right)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2}; \quad (3)$$

де ρ_2 – густина полімеру, г/см³; φ_2 – об'ємна частка полімеру; V_1 – парціальний мольний об'єм розчинника, см³/моль; f – функціональність сітки (у випадку вулканізованих каучуків $f = 2$); χ_1 – константа Хагінса (параметр взаємодії розчинника з полімером).

Величину φ_2 можна розрахувати за формулою:

$$\varphi_2 = \frac{\frac{m_0}{\rho_2}}{\frac{m_0}{\rho_2} + \frac{m_{\max} - m_0}{\rho_1}}, \quad (4)$$

де $m_{\max}$ – маса максимально набряклого зразка полімеру, г; ρ_1 – густина розчинника, г/см³.

Відповідно до теорії Флорі-Хагінса величину χ_1 можна розрахувати за допомогою виразу:

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1}{RT}, \quad (5)$$

де δ_1 і δ_2 – відповідно параметри розчинності розчинника і полімеру (за Гільдебрандом, $\delta_i = (\Delta E_i^0/V_i)^{0.5}$, де $\Delta E_i^0/V_i$ – густина енергії когезії i -го компонента суміші).

Для різних систем розчинник – полімер значення χ_1 і δ_i можна знайти в спеціальній літературі (див. додатки), або розрахувати. Параметр розчинності рідин можна знайти через приховану теплоту пароутворення:

$$\delta_1 = \left(\frac{I - RT}{V_1} \right)^{0.5}, \quad (6)$$

де I і V_1 – відповідно ентальпія випаровування і мольний об'єм рідини.

Для розрахунку параметра розчинності полімерів найбільш поширеним є метод Смолла, відповідно до якого:

$$\delta_2 = \frac{\rho_2}{M_2} \sum F_j, \quad (7)$$

де $\sum F_j$ – сума мольних констант взаємодії атомних угруповань, що входять до складової повторної ланки полімеру, (МДж/м³)^{0.5}; ρ_2 – густина полімеру, кг/м³; M_2 – еквівалентна маса полімеру (маса складової повторної ланки в кг/моль). Приклад розрахунку δ_1 і δ_2 наведений у додатку.

Розрахувавши M і розділивши отримане значення на M_2 , отримують середню ступінь полімеризації ділянок макромолекулярних ланцюгів між вузлами зшивання.

Оформлення звіту

Вимоги до оформлення звіту – загальні.

Контрольні питання

1. У чому полягають особливості та основні відмінності розчинення полімерів від їх низькомолекулярних аналогів?
2. У чому полягають основні особливості процесів розчинення і набрякання полімерів?
3. Які фактори впливають на ступінь набрякання полімерів?
4. Якими термодинамічними параметрами можна охарактеризувати сумісність розчинника і полімеру?
5. Якими кількісними характеристиками і як можна оцінити якість розчинника відносно до полімеру?
6. Що таке перший і другий віріальні коефіцієнти відповідно до теорії розчинності Флорі-Хаггінса, їх практичне значення?
7. Що таке константа Хаггінса. У чому полягає її практичне значення?
8. Що таке параметр розчинності і густина енергії когезії, їх фізичний зміст?

ДОДАТОК

Таблиця 3.1 – Параметри розчинності деяких розчинників та полімерів

Розчинник	δ (Мдж/м ³) ^{0,5}	Полімер	δ (Мдж/м ³) ^{0,5}
<i>n</i> -Гексан	14,6	Політетрафторетилен	12,5
Діетиловий ефір	14,8	Полісилоксан	14,6
<i>n</i> -Октан	15,1	Поліізобутилен	15,8
<i>n</i> -Пропилбензол	17,3	Поліетилен	15,9
Етилацетан	18,2	Поліізопрен	16,3
Бензол	18,3	Полібутилметакрилат	17,6
Хлороформ	18,6	Полістирол	18,2
Дихлоретан	19,6	Поліметилметакрилат	18,6
Тетрагідрофуран	19,8	Полівінілацетат	18,8
Нітробензол	20,0	Полівінілхлорид	19,1
Ацетон	20,2	Поліетилентерефталат	20,2
Диметилформамід	24,2	Епоксидна смола	21,8
Етанол	25,4	Поліоксиметилен	22,0
Метанол	29,0	Полігексаметиленадипінат	27,2
Вода	46,4	Поліакрилонітрил	30,8

Таблиця 3.2 – Залежність χ_1 для розчинів поліізобутилену в *n*-пентані від об'ємної долі полімеру (φ_2) та температури

25°C		55°C	
φ_2	χ_1	φ_2	χ_1
0,297	0,550	0,381	0,576
0,364	0,566	0,495	0,634
0,380	0,575	0,613	0,627
0,496	0,687	0,748	0,633
0,612	0,627		
0,744	0,630		

Таблиця 3.3 – Залежність χ_1 для розчинів полістиролу в дихлоретані від молекулярної маси

$M \cdot 10^4$	χ_1	$M \cdot 10^4$	χ_1
2,37	0,434	161,0	0,457
13,8	0,454	178,0	0,478
50,7	0,468		

Таблиця 3.4 – Константи молекулярного притягіння за Смоллом при 25°C

Група	F (Мдж·м ³) ^{1/2} /моль [(кал·см ³) ^{1/2} /моль]	Група	F (Мдж·м ³) ^{1/2} /моль [(кал·см ³) ^{1/2} /моль]
>C<	- 190 (- 93)	феніл	1503 (735)
>CH ₂ <	231 (135)	фенілен	1345 (658)
CH	57 (28)	6-членний цикл	195-215 (95-105)
-CH ₃	438 (214)	5-членний цикл	215-235 (105-115)
=CH ₂	388 (190)	нафтіл	2312 (1146)
-CH=	227 (11)	-H (у різних варіантах)	164-205 (80-100)
-(CH)CH ₃	-	-Si- (силікони)	- 78 (38)
-C≡C-	454 (222)	-S-	460 (225)
-C≡CH	583 (285)	-SH	460 (225)
спряження	40-60 (20-30)	-CN	838 (410)
-CF ₂	307 (150)	-ONO ₂	~900 (~440)
-CF ₃	560 (274)	-ON ₂	~900 (~440)
-Cl	510-550 (250-270)	-C(O)NH-	~900 (~440)
-Br	695 (340)	-C(O)NH ₂	~900 (~440)
-J	869 (425)	-OC(O)NH-	~900 (~440)
-O-	143 (70)	-CH(OH)-	~900 (~440)
простий ефір >C=O	562 (275)	-CH(COOCH ₃)-	~900 (~440)
кетон -C(O)-O-	634 (310)	-CH(OCOCH ₃)-	~900 (~440)
складний ефір -C≡N	838 (410)	≡PO ₄	~1020 (~500)

Задача. Перевірити розрахунком можливість розчинення поліакрилонітрилу у диметилформаміді.

Рішення. Молекулярна маса елементарного ланцюга поліакрилонітрилу – CH₂–CHCN– $M_0 = 53$, а густина $\rho_n = 1,15$ г/см³. Диметилформамід HCON(CH₃)₂ має $M_0 = 73$ та $\rho_p = 0,9443$ г/см³.

Прихована теплота його пароутворення $L_e = 11370$ кал/моль.

Розрахуємо параметр розчинності полі акрилонітрилу. Відповідно до табл. даними $\gamma(-CH_2-) = 133$; $\gamma(=CH-) = 28$; $\gamma(-C\equiv N) = 410$.

Тому $\Sigma\gamma_i = 133 + 28 + 410 = 571$.

Відповідно до рівнянням (2.19) можна записати:

$$\delta_n = 571 \cdot 1,15 / 53 = 12,4 \text{ (кал/см}^3)^{0,5} = 24,8 \cdot 10^3 \text{ (Дж/м}^3)^{0,5}.$$

Розрахуємо параметр розчинності диметилформаміду. Відповідно до формули (2.16) маємо:

$$\delta_p = ((11370 - 1,987 \cdot 298) / (73 / 0,9443))^{1/2} = 11,8 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}.$$

Порівнюємо величини δ_n та δ_p .

$\delta_n - \delta_p = 0,6 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$, що суттєво менше $2,0 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$. Тобто, поліакрилонітрил розчиняється у диметилформаміді. Це підтверджується експериментально.

Лабораторна робота 4

ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРІВ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета

Отримати навички роботи з віскозиметром витікання. Освоїти віскозиметричний метод дослідження розведених розчинів полімерів на прикладі визначення молекулярної маси.

Реактиви та матеріали:

водорозчинний полімер (полівініловий спирт, поліоксіетилен, карбоксиметилцелюлоза, поліакриламід, поліакрилова кислота тощо) – 2–3 г;

вода дистильована – 1 л;

трубки гумові Ø 5–8 мм:

– довжиною 30–40 см – 2 шт.,

– довжиною 4–6 см – 3 шт.;

фільтр паперовий – 1 шт.

Посуд і інструменти:

колба мірна на 50–250 мл – 1 шт.;

промивна склянка – 1 шт.;

піпетка на 5 мл – 2 шт.;

піпетка 20 або 25 мл – 1 шт.;

калька або годинникове скло – 1 шт.;

лійка скляна з вузьким носиком – 1 шт.;

лійка Шотта з великопористим фільтром – 1 шт.;

лійка скляна з широким носиком – 1 шт.;

стакан на 50 мл – 2 шт.;

віскозиметр Уббелодє з діаметром капіляра 0,5–0,8 мм – 1 шт.;

шпатель – 1 шт.;

груша гумова – 1 шт.;

шприц одноразовий на 20 мл – 2 шт.

Прилади та обладнання:

водяна баня – 1 шт.;
електроплитка – 1 шт.;
ваги аналітичні з важками;
секундомір – 1 шт.

Порядок виконання роботи

1. Опис установки

Основною частиною установки є віскозиметр Уббелодє (на рисунку 4.1 затемнений). Він складається з циліндричного резервуара 1 для досліджуваної рідини, який верхньою частиною з'єднаний з широкою трубкою 2 для заливу і відбору рідини. Нижньою частиною резервуар через U-подібне коліно з'єднаний з трубкою 3 для вирівнювання тиску над коліном з атмосферним, трубкою 4, що представляє собою калібрований капіляр, з'єднаний верхнім кінцем послідовно з двома шароподібними резервуарами: вимірювальним 5, і допоміжним 6. Між шароподібними резервуарами, а також між вимірювальним резервуаром і входом у капіляр нанесені риски *a* і *б* для виконання замірів .

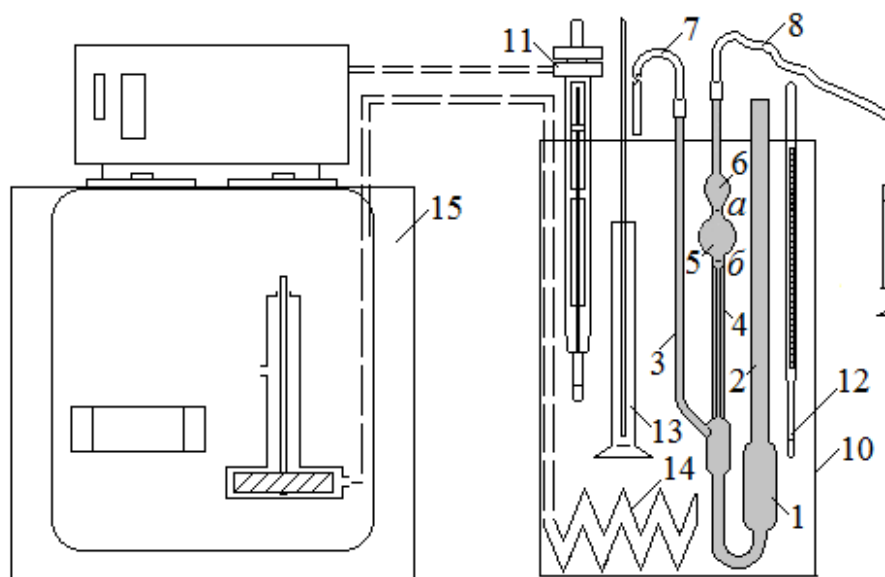


Рис. 4.1

До верхніх кінців трубок 3 і 4 приєднані еластичні гумові трубки 7 і 8. Вільні кінці гумових трубок з'єднуються зі шприцом, що легко від'єднується: трубка 7 – для пневматичного перемішування рідини в резервуарі 1, трубка 8 – для затягування рідини в резервуари 5 і 6.

Віскозиметр повинен бути розташований у скляній циліндричній ємності 10 з гладкими стінками (як правило, це ємність для паперової хроматографії), заливаний водою, що термостатується. Ємність обладнана контактним термометром 11, підключеним до блоку керування термостата, контрольним термометром 12, пристроєм, що перемішує 13 і термостатуючим пристроєм 14, з'єднаним із зовнішнім контуром ультратермостату 15.

2. Підготовка до виконання експерименту

Віскозиметр і мірна колба для приготування розчину полімеру повинні бути сухими.

Включення термостата і перемішуючого пристрою, як правило, виконує лаборант або викладач перед початком занять.

Відповідно до встановленого викладачем завдання, готують розчин полімеру концентрацією 1–2 г/дл. Наважку полімеру зважують на лабораторних вагах з точністю до 0,05 г і висипають у суху мірну колбу. Залишки полімеру на кальці і стінках мірної колби змивають струменем розчинника з промивної склянки. До полімеру, постійно перемішуючи колбу круговими рухами, додають близько 30–50 мл розчинника, намагаючись запобігти прилипання частинок полімеру до стінок колби, і, не припиняючи перемішування, нагрівають вміст колби на водяній бані, встановленій на включеній електроплитці, при 40–70°C (температура уточнюється викладачем залежно від типу полімеру і розчинника).

Увага! Не можна припиняти перемішування набряклого полімеру аж до його повного розчинення, тому що велика ймовірність злипання частинок полімеру, що значно утруднить процес розчинення. Також небажано допускати прилипання набряклих частинок полімеру до стінок колби.

Після повного розчинення полімеру вміст колби охолоджують до кімнатної температури, і доводять до мітки додаванням розчинника. Розчин гомогенізують багаторазовим перевертанням щільно закритої колби.

Для віскозиметричних досліджень розчини полімерів піддають обов'язковому фільтруванню. Близько 25–30 мл розчину фільтрують через щільний фільтр (лійку Шотта). Розчинник для проведення лабораторної роботи в кількості 50–100 мл фільтрують через лійку зі складчастим фільтром.

Увага! Результати вимірювань можуть бути неправильними у випадку потрапляння в капіляр нерозчинених частинок і газоподібних включень. Відсутність включень у розчині залежить від якості підготовки до роботи віскозиметра, фільтрування розчину і розчинника.

Віскозиметр встановлюють строго вертикально.

Резервуари 1, 5, 6 і капіляр 4 повинні мати однакову температуру.

3. Виконання експерименту

3.1. Мірною піпеткою на 20–25 мл за допомогою гумової груші відбирають відфільтрований розчин полімеру і заливають у віскозиметр через широку трубку 2. Розчин слід виливати з піпетки по стінці трубки щоб уникнути небажаного піноутворення. Перед подальшими процедурами вміст резервуара 1 термостатують не менше 5 хв.

3.2. Вільний кінець трубки 8 натягують на сопло шприца так, щоб з'єднання було герметичним, але його можна було легко роз'єднувати великим пальцем руки, у якій тримають шприц. Вільний кінець трубки 7 згинають, відсікаючи контакт трубки 3 із зовнішньою атмосферою. Згин разом зі

шприцом тримають в одній руці. Плавню висуваючи вільною рукою шток шприца, заповнюють розчином трубку 4 до верху резервуара 6. Потім від'єднують гумову трубку 8 з сопла шприца, після чого відпускають згин трубки 7.

Увага! Слід дотримуватися зазначеного порядку відновлення контакту трубок з зовнішньою атмосферою щоб уникнути проскакування бульбашок повітря в капіляр, що буде призводити до неправильних результатів вимірювань.

Потім попередньо підготовленим секундоміром вимірюють час витікання розчину, тобто час проходження меніска між ризиками *a* і *b*.

Маніпуляції та заміри за п. 3.2 повторюють не менше 5 разів. Значення замірів записують. Прийнятними слід вважати результати зі збіжністю $\pm 0,2$ с.

3.3. Піпеткою на 5 мл, на широкий кінець якої надіті коротка гумова трубка і шприц, відбирають з резервуара 1 віскозиметра точно 5 мл розчину. Іншою піпеткою в віскозиметр додають точно 5 мл розчинника, знижуючи тим самим концентрацію розчину полімеру.

З'єднавши шприц з трубкою 7, і затиснувши вигин трубки 8, плавно продувають повітря зі шприца через U-подібне коліно і резервуар, тим самим перемішуючи розчин для вирівнювання концентрації у всьому об'єму. Не слід допускати піноутворення. Виконують не менше 5 продувань.

Отриманий в резервуарі 1 розчин термостатують не менше 5 хв, і виконують операції з п. 3.2.

3.4. Потім всі процедури з п. 3.3 виконують не мене 3-х разів (тобто кількість концентрацій, для яких виконують вимірювання, повинна бути не менше 5). Відбір розчину і додавання розчинника виконують різними піпетками! Після цього віскозиметр звільняють від розчину, ретельно промивають спочатку звичайним, а потім – фільтрованим розчинником, і встановлюють відповідно до п.2.

Увага! При виконанні процедур за п. 3.4 стежать за тим, щоб рідина не потрапила в трубки 7 і 8, що призведе до неправильних результатів. В іншому випадку рідину з трубок потрібно видалити.

3.5. У віскозиметр заливають 20–25 мл фільтрованого розчинника, витримують не мене 5 хв і повторюють процедури за п. 3.2, визначаючи час витікання чистого розчинника.

Обробка результатів

Для кожної концентрації розчину і дистильованої води знаходять час витікання як середнє арифметичне здійснених вимірів, відкинувши значення, що явно випадають.

За середнім значенням часів витікання для кожної концентрації полімеру розраховують зведену в'язкість :

$$\eta_{зв_i} = \left(\frac{\tau_{pi}}{\tau_0} - 1 \right) \frac{1}{C_i}, \quad (1)$$

де $\eta_{зв\dot{i}}$ – зведена в'язкість i -го розчину, дл/г; τ_{pi} – час витікання i -го розчину; τ_0 – час витікання розчинника; C_i – концентрація i -го розчину, г/дл.

Будують графічну залежність від C_i , усереднюючи її прямою лінією (це краще виконати за допомогою програм Excel, Maple або Mathcad). По ординаті прямої, що відповідає $C_i = 0$ знаходять величину характеристичної в'язкості $[\eta]$, де

$$[\eta] = \lim_{C_i \rightarrow 0} \eta_{пр\dot{i}}. \quad (2)$$

Середнев'язкісну молекулярну масу лінійних полімерів визначають за допомогою емпіричного рівняння Марка-Куна-Хувінка:

$$[\eta] = K \bar{M}_\eta^\alpha, \quad (3)$$

де K і α – константи, що характеризують систему полімер–розчинник у конкретних умовах. Значення констант можна знайти у довідковій літературі, наприклад у [2].

Підставивши $[\eta]$, K і α в (3), знаходять значення $\bar{M}_\eta$.

Оформлення звіту

Додатково до загальних вимог у висновках дати трактування причин залежності наведеної в'язкості від концентрації розчинів полімерів.

Контрольні питання

1. Описати будову віскозиметра Уббелодє, порівняти з конструкцією віскозиметра Оствальда і дати аргументовану оцінку переваг і недоліків.
2. Чим відрізняються розведені і концентровані розчини полімерів?
3. Якими несистемними величинами і одиницями вимірювань характеризують в'язкість при дослідженні розведених розчинів полімерів, як їх визначають?
4. Що таке характеристична в'язкість, який її фізичний зміст і чим обумовлена необхідність її введення при дослідженні розчинів полімерів?
5. Що характеризують константи в рівнянні Марка-Куна-Хувінка, від чого вони залежать і які значення приймають?
6. Чим обумовлена правомірність визначення в'язкості розведених розчинів полімерів за часом витікання?
7. За яких умов використання віскозиметрів витікання правомірно?
8. Які методи визначення молекулярної маси полімерів відомі?

Таблиця 4.1 – Значення констант K і α у рівнянні $[\eta]=K \cdot M^\alpha$

Полімер	Розчинник	T, °C	$K \cdot 10^4$	α	$\cdot 10^{-3}$
Полістирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2 – 540
		25	2,70	0,66	1,0 – 2000
	Толуол	25	1,70	0,69	3,0 – 1700
Поліетилен	Декалін	70	6,80	0,68	До 200
		135	4,60	0,73	25,0 – 640
	Ксилол	105	1,76	0,83	11,2 – 180
Поліпропілен	Декалін	135	1,58	0,77	20,0 – 400
Полівінілхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0 – 125
		25	0,11	1,00	16,6 – 138
Поліметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70,0 – 1600
	Толуол	30	3,11	0,58	51,5 – 473
	Хлороформ	30	3,22	0,68	51,5 – 473
	Етилацетат	30	3,68	0,62	38,1 – 455
Поліметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77	70,0 – 6300
	Хлороформ	20	0,60	0,79	20,0 – 8000
Полібутилакрилат	Ацетон	25	0,72	0,75	50,0 – 300
Полібутилметакрилат	Метилетилкетон	23	0,16	0,81	300-2600
Поліакриламід	Вода	25	0,63	0,80	10,0 – 5000
Поліакрилонітрил	Диметилформамід	25	3,92	0,75	28,0 – 1000
Полівінілацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0 – 420
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0 – 860
Полівініловий спирт	Вода	25	3,00	0,50	8,5 – 1700
Поліформальдегід	Диметилформамід	150	4,40	0,66	89,0 – 285
Поліетиленоксид	Вода	30	1,25	0,78	100-1000
Полікапроамід	Крезол	25	32,00	0,62	0,5 – 5,0
Ацетат целюлози	Ацетон	25	0,19	1,03	11 – 130

Таблиця 4.2 – Константи K_η і α в рівнянні Марка-Хаувінка-Флорі

Полімер	Розчинник	t, °C	$K_\eta \cdot 10^4$, дл/г	α
1	2	3	4	5
Поліетилен високої густини	Декалін	135	4,60	0,73
	o-Ксилол	105	1,76	0,83
	Тетралін	80	8,80	0,64
	α -Хлорнафталін	125	1,84	0,78
Поліпропілен ізотактичний	n-Ксилол	85	9,60	0,63
	Декалін	135	1,04	0,80
	Тетралін	135	0,80	0,80
	Толуол	85	9,60	0,63
	α -Хлорнафталін	145	0,49	0,80
Полістирол	Бензол	25	4,17	0,60
	Толуол	25	1,18	0,72
	Хлороформ	25	1,12	0,73
Полівінілхлорид	Циклогексанон	25	0,14	1,00
	Тетрагідрофуран	25	4,98	0,69
	Диметилформамід	25	2,07	0,79
Полівініловий спирт	Вода	25	5,95	0,63
	Диметилсульфоксид	30	0,26	0,79

Полівінілацетат	Етилацетат	25	1,95	0,68
	Ацетон	25	1,88	0,69
	Хлороформ	25	2,03	0,72
Поліакрилонітрил	Диметилформамід	20	3,07	0,76
	Диметилсульфоксид	20	3,21	0,75
	Етиленкарбонат	20	2,95	0,72
Поліформальдегід	Диметилформамід	150	4,40	0,66
Поліетиленоксид	Метиловий спирт	20	1,61	0,76
	Вода	35	0,64	0,82
	0,45 М К ₂ SO ₄	35	13,00	0,50
	0,35 М MgSO ₄	45	10,00	0,51
Поліетилентерефталат	Фенол	50	5,52	0,71
	Фенол:дихлоретан [40:60 (об.)]	20	0,92	0,85
	Фенол:тетрахлоретан [40:60 (об.)]	25	14,10	0,64
	Фенол:тетрахлоретан [50:50 (об.)]	25	2,10	0,82
	о-Хлорфенол	25	6,56	0,73
	Гексафторізопропанол	25	4,63	0,78
	Тетрахлоретан	50	1,38	0,87
	Дихлороцтова кислота	25	57,00	0,50
Полікапроамід	о, м, п-Крезол	25	32,00	0,62
	Мурашина кислота 85%-на	20	7,50	0,70
	Сірчана кислота 40%-на	20	24,00	0,51
	Сірчана кислота 95%-на	20	12,00	0,67
	Гексафторізопропанол	20	34,00	0,56
Полігексаметиленадипамід	Мурашина кислота 85%-на	20	6,70	0,72
	о, м, п-Крезол	20	38,00	0,55
	Сірчана кислота 95%-на	25	23,30	0,65
Целюлоза	Реактив Швейцера	25	1,96	0,68
	Кадоксен	25	3,86	0,76
	Натрійзалізовиннокислий комплекс	25	0,85	0,81
Карбоксиметилцелюлоза, γ = 75	Водний розчин NaCl:			
	2%-ний	25	0,23	1,28
	6%-ний	25	7,30	0,93
Вторинна ацетилцелюлоза, γ = 225	Ацетон	25	1,56	0,83
	Диметилформамід	25	17,36	0,62
	Циклогексанон	25	19,54	0,61
Первинна ацетилцелюлоза, γ = 296	Хлороформ	25	2,51	1,02
	Метиленхлорид	25	3,80	0,74
	Метиленхлорид:етанол [80:20 (об.)]	25	5,62	0,83
Амілоза	Диметилсульфоксид	25	1,51	0,70
	0,15 н. водний розчин NaOH	25	0,84	0,77
Полігідрозидтерефталат	Диметилсульфоксид	25	3,83	0,87
Поліоксибензоат	Сірчана кислота 95%-на	25	0,94	0,98
Полі-п-фенілен-терефталамід	Сірчана кислота 95%-на	25	0,02	1,36
Полі-м-фенілен-терефталамід	Диметилформамід, 3%-ний розчин LiCl	20	84,20	0,86

Лабораторна робота 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ ІОНОГЕННИХ ПОЛІМЕРІВ

Мета

Закріпити навички віскозиметричних досліджень розчинів полімерів. Ознайомитися з аномаліями віскозиметричної поведінки водних розчинів іоногенних полімерів – поліелектролітів.

Реактиви

Іоногенний полімер – поліелектроліт (поліакрилова кислота, полі(диметилдіалліламмоній) хлорид, полімерні четвертинні амонієві солі, натрієва сіль карбоксиметилцелюлози та ін) – 2–3 г;

Решта реактивів, матеріали, посуд, інструменти, прилади, обладнання – ті ж, що і в Лабораторній роботі 4.

Загальні зауваження

На відміну від неіоногенних полімерів, розчини поліелектролітів характеризуються нелінійною залежністю зведеної в'язкості від концентрації з чітко вираженим максимумом в області малих концентрацій. Для надання цієї залежності лінійного виду, як у випадку неіоногенних полімерів, експеримент слід проводити в умовах, що забезпечують сталість ступеня дисоціації при зміні концентрації, наприклад при постійній іонній силі або рН розчинів. Але в цьому випадку характеристична в'язкість залежить від величини значень останніх. Тому для характеристики поведінки макромолекул поліелектролітів необхідно мати кілька значень $[\eta]$, щонайменше, два крайніх: в умовах повної дисоціації, і в умовах повного пригнічення дисоціації макромолекул поліелектроліту.

У практиці дослідження поліелектролітів використовують емпіричні рівняння, графічна інтерпретація яких дозволяє знайти характеристичні в'язкості повністю іонізованого і неіонізованого поліелектроліту.

Наприклад, рівняння Фуосса:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}}, \quad (5.1)$$

де A – міра ефективного об'єму макромолекули, пропорційна молекулярній масі; B/A – міра величини взаємодії полііону з протиіонами, дозволяє шляхом його графічної інтерпретації знайти $[\eta]_0$ – в'язкість поліелектроліту при концентрації розчину, яка прагне до 0, тобто при максимальному ступені іонізації макромолекул, і, отже, при максимальному гідродинамічному об'ємі макромолекули.

Рівняння Ліберті-Стівала:

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta]_{\infty}(1 + KC^{-0,5}), \quad (5.2)$$

де K – міра електростатичних взаємодій, дозволяє знайти $[\eta]_{\infty}$ –характеристичну в'язкість розчину при концентрації, яка прагне в нескінченність, або при нескінченно великій іонній силі розчину, при якій дисоціація макромолекул повністю пригнічена і вони приймають незбуджені конформації.

Величина:

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{[\eta]_0}{[\eta]_{\infty}}} \quad (5.3)$$

є кількісною мірою зміни лінійних розмірів клубків поліелектролітних макромолекул при переході з незбудженого в максимально розгорнутий стан. Цей показник називають коефіцієнт набрякання клубка макромолекули.

Порядок виконання роботи

Методика виконання роботи аналогічна методиці до Лабораторної роботи 4.

Обробка результатів

Розрахунок зведеної в'язкості для кожної концентрації розчину досліджуваного іоногенного полімеру і побудову залежності $\eta_{\text{пр}} - C$ виконують згідно з вказівками до Лабораторної роботи 4.

За експериментальними даними будують графічні залежності, що описані рівняннями (5.1) і (5.2), перетворені для зручності в лінійні рівняння:

– рівняння Фуосса:

$$\frac{1}{\eta_{\text{пр}}} = \frac{1}{[\eta]_0} + \frac{B}{A} \sqrt{C}; \quad (5.3)$$

– рівняння Ліберті-Стівалла:

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta]_{\infty} + K [\eta]_{\infty} \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (5.4)$$

Як впливає з (5.3) і (5.4), $[\eta]_0$ визначають за графічної залежності $1/[\eta]_{\text{зв}} - \sqrt{C}$ як величину, зворотну значенню ординати при $\sqrt{C} = 0$, а $[\eta]_{\infty}$ – за залежністю $[\eta]_{\text{зв}} - 1/\sqrt{C}$ як величину, рівну значенню ординати при $1/\sqrt{C} = 0$.

За знайденим значенням характеристичних в'язкостей розраховують коефіцієнт набрякання клубка поліелектролітної макромолекули.

Оформлення звіту

Додатково до загальних вимог у висновках дати трактування причин спостережуваних аномалій залежності зведеної в'язкості від концентрації розчину поліелектроліту. Порівняти знайдене значення α з величинами параметрів жорсткості різних неіоногенних полімерів і сформулювати висновки щодо гнучкості ланцюгів макромолекул поліелектролітів у водних розчинах.

Контрольні питання

1. За якими ознаками і як класифікують іоногенні полімери?
2. Які відомі основні методи синтезу іоногенних полімерів; приклади?
3. Які основні відмінності віскозиметричної поведінки поліелектролітів і неіоногенних полімерів?
4. Що таке ефект поліелектролітного набрякання, його причини?
5. Які відомі практичні області та форми застосування поліелектролітів, приклади?

Лабораторна робота 6

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗВЕДЕНОГО РОЗЧИНУ ПОЛІАМФОЛІТУ. ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНУ

Мета

Отримати навички потенціометричних досліджень поліелектролітів і уявлення про характер потенціометричної кривої поліамфолітів. На прикладі желатину вивчити залежність віскозиметричних характеристик від кислотності водних розчинів амфолітів.

Реактиви та матеріали:

желатин – 1,5-2,5 г;
вода дистильована – до 1 л;
0,1 N р-н HCl – 50 мл;
0,1 N р-н NaOH – 50 мл;
буферні розчини – не менше двох;
калька або годинникове скло – 1 шт.;

Посуд і інструменти:

колба мірна на 100-200 мл – 1 шт.;
бюретка на 25 мл – 2 шт.;
піпетка на 20 мл – 1 шт.;
піпетка на 10 мл – 1 шт.;
піпетка на 5 мл – 1 шт.;
лійка скляна з вузьким носиком – 1 шт.;
лійка Шотта з великопористим фільтром – 1 шт.;

стакан або конус на 100 мл – 1 шт.;
комірка для потенціометричних вимірювань – 1 шт.;
віскозиметр Уббелодє з діаметром капіляра 0,5-0,8 мм – 1 шт.;
шпатель – 1 шт.;
груша гумова – 1 шт.;
шприц на 20 мл з гумовим патрубком – 1 шт.

Прилади та обладнання:

водяна баня – 1 шт.;
електроплитка – 1 шт.;
ваги аналітичні з важками ;
секундомір – 1 шт.
іономер ЕВ -74 – 1 шт.;
електрод вимірювальний скляний – 1 шт.;
електрод порівняння хлорсрібний – 1 шт.

Порядок виконання роботи

Лабораторна робота умовно ділиться на дві незалежні частини:

- зняття потенціометричної кривої водного розчину желатину;
- визначення ізоелектричної точки віскозиметричним методом.

1. Опис установки

Установка, представлена на рис. 6.1, складається з двох модулів: титрування та віскозиметрії.

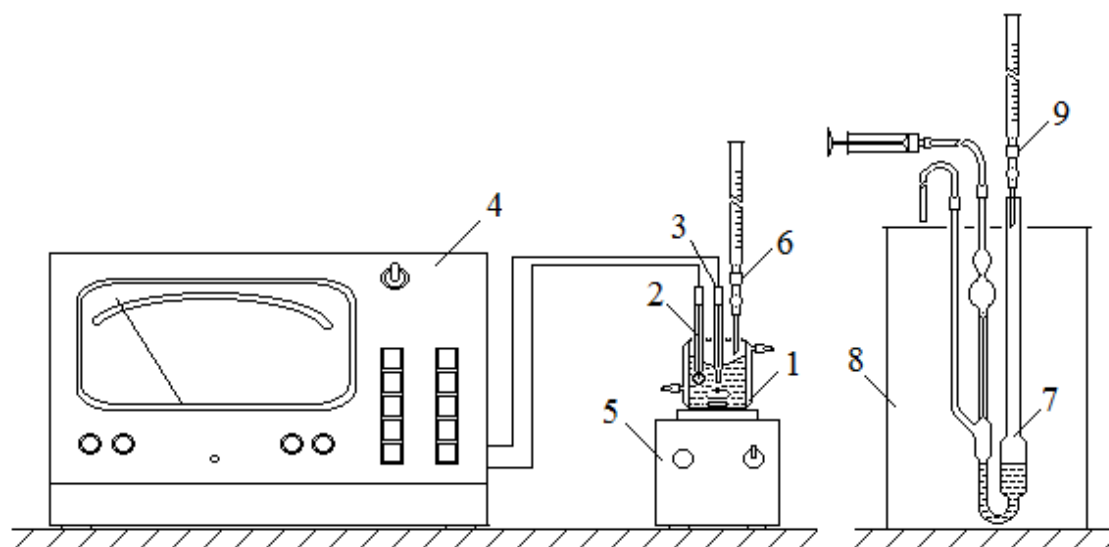


Рис. 6.1

Перший модуль призначений для зняття потенціометричної кривої водного розчину желатину і знаходження залежності значення рН від кількості доданого титранту. Він складається з комірки 1 із закріпленими електродами: вимірювального – скляного 2 і порівняння – хлорсрібного 3. Електроди

підключені до іономіру 4. Комірка встановлена на магнітній мішалці 5. У комірку введений носик бюретки 6.

Другий модуль призначений для визначення ізоелектричної точки віскозиметричним методом. Він складається з віскозиметра Уббелодє 7 і термостатованої ємності 8 (зображена на рисунку 6.1 без оснащення, яке детально описано в лабораторній роботі 4, там же докладно описано конструкцію і оснащення віскозиметру). Над широкою трубкою віскозиметра встановлено бюретку 9.

2. Підготовка до виконання експерименту

2.1. Іономер необхідно включити за 30 хв. до початку вимірювань. Перед вимірами необхідно налагодити прилад за буферними розчинами у відповідності до керівництва з експлуатації.

Увага! Всі маніпуляції з установкою, що супроводжуються розмиканням вимірювального ланцюга, слід проводити при втопленій кнопці термокомпенсації (чорна нижня кнопка в правому ряду з позначенням «t°»). Це здійснюється з метою уникнення виходу з ладу підсилювача приладу.

2.2. Готують водний розчин желатину з концентрацією 1 г/дл. При цьому слідують вказівкам, викладеним у п.2 відповідного розділу лабораторної роботи 4. Для розчинення желатину достатньо температури в бані 40°C.

2.3. Для подальшої роботи, за допомогою лійки Шотта слід відфільтрувати 70–80 мл розчину.

2.4. Збирають модуль для титрування.

3. Виконання експерименту

3.1. Зняття потенціометричної кривої

За допомогою піпетки на 20 мл і гумової груші в комірку заливають точно 40 мл розчину, і туди ж за допомогою піпетки на 10 мл додають точно 10 мл 0,1 N розчину HCl.

Суміш титрують 0,1 N розчином NaOH. Значення рН вимірюють у відповідності до керівництва з експлуатації приладу. До рН 2,5–3 додають по 0,5 мл титранту, до рН 3,5 – по 0,25 мл, і далі – по 0,2 мл. Кожне виміряне значення записують.

Потім титрують холосту пробу, в якій замість розчину желатину використовують ідентичну кількість дистильованої води.

За результатами вимірювань будують залежність рН від об'єму титранту для розчину і холостої проби. За кривою для розчину складають градувальну таблицю відповідності значень кислотності з певною кількістю титранту. Значення рН вибирають в інтервалі значень 3–8 з кроком в 0,5–1 одиниць рН. При цьому відповідні значення об'ємів титранту потрібно зменшити в 2 рази (!).

3.2. Визначення ізоелектричної точки

У віскозиметр, попередньо встановлений в ємності, за допомогою піпетки на 20 мл і гумової груші заливають точно 20 мл розчину желатину, а за допомогою піпетки на 5 мл – точно 5 мл 0,1 N розчину HCl.

Відповідно до градувальної таблиці, до розчину в віскозиметрі додають певну кількість 0,1 N розчину NaOH для створення необхідного значення рН. Всі процедури для гомогенізації і визначення часу витікання розчину виконують згідно з п.3.2 Лабораторної роботи 4. Час витікання розчину визначають для всіх обраних значень рН. Результати записують.

Після визначення часів витікання розчину при всіх вибраних значеннях рН віскозиметр звільняють від розчину, ретельно промивають і визначають час витікання дистильованої води при тій же температурі, при якій проводили експеримент.

Обробка результатів

Для кожного значення рН знаходять середній час закінчення розчину желатину і розраховують значення зведеної в'язкості розчину при різних рН:

$$\eta_{зв_i} = \left(\frac{\tau_i}{\tau_0} - 1 \right) \frac{1}{C} \left(1 + \frac{V_k + V_{л_i}}{V_G} \right), \quad (1)$$

де $\eta_{зв_i}$ – приведена в'язкість розчину при поточному значенні рН, дл/г; τ_i – час витікання розчину при поточному значенні рН, с; τ_0 – час витікання води, с; C – концентрація вихідного розчину желатину, г/дл; V_k – об'єм доданої в віскозиметр кислоти, мл; $V_{л_i}$ – об'єм доданого у віскозиметр луку для створення поточного значення рН; V_G – об'єм введеного у віскозиметр вихідного розчину желатину, мл.

Будують графічну залежність $\eta_{зв_i}$ від рН. Точку мінімуму на отриманій графічній залежності проектують на вісь рН. Знайдене таким чином значення показника кислотності розчину відповідає ізоелектричній точці рІ поліамфоліту – желатину.

За результатами потенціометричного титрування поліелектроліту і холостої проби в умовах вищеописаного експерименту можна якісно і кількісно оцінити вміст у поліелектроліті іоногенних груп основного і кислотного характеру. Для цього використовують рівняння Гендерсона-Гассельбаха:

$$pK = pH \pm \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (2)$$

де pK – показник іонізації іоногенних груп; α – ступінь дисоціації поліелектроліту; знак «+» для полікислот, знак «-» для поліоснов. Не важко показати, що замість ступеня дисоціації в рівнянні (2) можна використовувати відповідні значення об'ємів титранту:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{V_i^0 - V_i}{V_i - V}, \quad (3)$$

де V_i^0 і V_i – об'єми титранту, яким відповідають однакові поточні значення рН відповідно в холостій пробі і в розчині поліелектроліту; V – об'єм титранту, що відповідає початку зниження повної дисоціації, або досягненню

повної дисоціації іоногенних груп тієї чи іншої природи в макромолекулах поліелектроліту. Два значення V необхідні для визначення показників іонізації основних і кислотних груп. Їх знаходять відповідно на нижній і верхній гілках потенціометричної кривої розчину за характерними змінами кривизни, у порівнянні з кривою холостої проби.

Будують графічну залежність рН від $\lg[(V_i^0 - V_i)/(V_i - V)]$, яка являє собою ламану лінію. Екстраполяцією прямих ділянок на вісь рН, що перетинає вісь абсцис в точці 0, знаходять значення pK для функціональних груп макромолекул поліелектроліту. Використовуючи довідкові дані, відносять отримані на графічній залежності окремі ділянки до конкретних функціональних груп, а порівнявши значення рН, що відповідають точкам перетину на напівлогарифмічній залежності, з відповідними значеннями V_i і на потенціометричній кривій, визначають мольну частку функціональних груп як $(V_{i+1} - V_i)/(V_i^0 - V)$.

Оформлення звіту

Додатково до загальних вимог порівняти форми потенціометричних кривих підкисленого розчину желатину і холостої проби; у висновках дати пояснення причин відмінностей, що спостерігалися.

Контрольні питання

1. Що таке поліелектролітне набрякання полімеру і чим воно обумовлено?
2. У чому полягають особливості віскозиметричної поведінки розчинів поліамфолітів в залежності від величини рН?
3. Що таке ізоелектрична точка поліамфолітів і чим вона обумовлена?
4. Який відомий прямий метод визначення pI і на чому він заснований?
5. Чим обумовлена коректність визначення pI віскозиметричним методом?
6. Які причини обумовлюють наявність трьох екстремумів на кривій залежності в'язкості від рН розчину желатину?

Лабораторна робота 7

**СИНТЕЗ І ПОЛІМЕРАНАЛОГІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ СТИРОМАЛЮ.
ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ СТИРОМАЛЮ.
ВІСКОЗИМЕТРИЧНІ І ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ СТИРОМАЛЮ. ВИЗНАЧЕННЯ
ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ СИНТЕТИЧНОГО ПОЛІАМФОЛІТУ**

Мета

Ознайомитися зі способом радикальної полімеризації в розчині на прикладі синтезу співполімеру з регулярним чергуванням мономерних ланок стиролу і малеїнового ангідриду.

Отримати уявлення про зміну властивостей полімеру в результаті полімераналогічних перетворень: синтезувати полікатіон і поліамфоліт.

Закріпити навички віскозиметричних і потенціометричних досліджень поліелектролітів. Визначити залежність в'язкості від кислотності водного розчину синтетичного поліамфоліту.

Дана комплексна лабораторна робота складається з п'яти умовно незалежних частин:

- синтез співполімеру стиролу і малеїнового ангідриду – стиромалю;
- полімераналогічні перетворення (гідроліз, омилення, аміноліз) стиромалю;
- визначення молекулярної маси стиромалю віскозиметричним методом;
- потенціометричне дослідження водних розчинів полімераналогів стиромалю;
- визначення ізоелектричної точки синтетичного поліамфоліту віскозиметричним методом.

Частина I. Синтез стиромалю

Реактиви та матеріали:

стирол нестабілізований – 5,2 г (0,05 моль);
малеїновий ангідрид – 4,9 г (0,05 моль);
перекис бензоїлу – 0,05–0,1г;
бензол перегнаний – 100–150 мл;
фільтрувальний папір

Посуд і інструменти:

колба тригорла на 250–500 мл з мішалкою, гідрозатвором, зворотним холодильником і термометром – 1 збірка;
циліндр мірний або мензурка на 100–200 мл – 1 шт.;
циліндр мірний або піпетка на 10 мл – 1 шт.;
лійка скляна з широким носиком – 1 шт.;
лійка Бюхнера – 1 шт.;
шпатель – 1 шт.;
ємність скляна з щільно підігнаною пробкою на 150 мл – 1 шт.

Прилади та обладнання:

водяна баня – 1 шт.;
електроплитка – 1 шт.;
ваги лабораторні з важками;
вакуум-насос.

Порядок виконання роботи

Збирають установку для полімеризації. Установка являє собою електроплитку з водяною банею та тригорлою колбою, що оснащена мішалкою, термометром і зворотним холодильником. Після її збірки і перевірки працездатності (правильність фіксації колби і холодильника, центрівка і регульованість обертання мішалки) бокове горло під термометр звільняють, і через нього за допомогою лійки вводять реагенти в наступній послідовності.

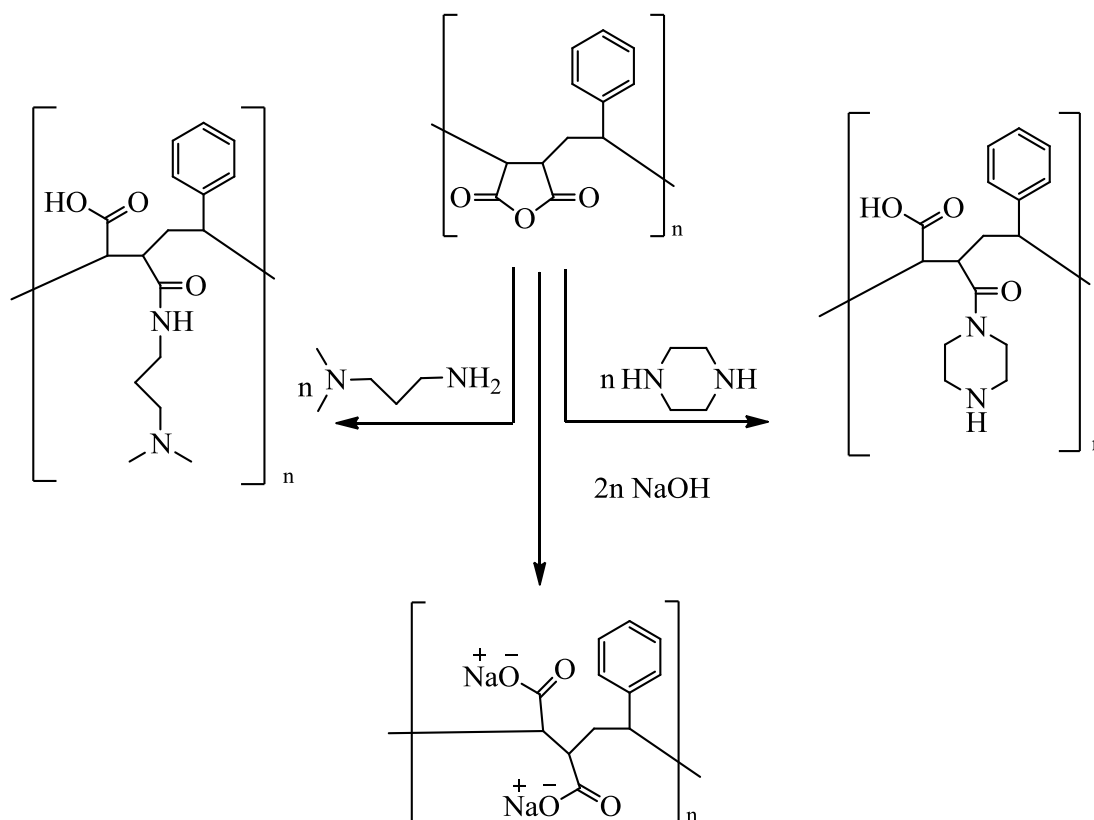
Завантажують 4,9 г малеїнового ангідриду, потім – 5,2 г (5,75 мл) стиролу. Залишки мономерів зі стінок лійки змивають в колбу 75–85 мл бензолу. Завантажують наважку перекису бензоїлу і також змивають зі стінок в колбу залишками від 100 мл бензолу. Реакційну масу перемішують без нагрівання до отримання прозорого розчину. При необхідності до суміші додають 20–50 мл бензолу.

Реакційну масу нагрівають на водяній бані при перемішуванні до кипіння розчинника і підтримують у такому стані протягом 1–1,5 ч. При цьому спостерігається утворення білого осаду полімеру. Потім вміст колби охолоджують і фільтрують на лійці Бюхнера. Маточник переносять в ємність і щільно закривають. Продукт сушать тонким шаром на аркуші фільтрувального паперу: спочатку під витяжкою, а потім у термошафі при 60°C до постійної маси. Визначають вихід.

Отриманий стиромаль зберігають у герметичній упаковці до використання. Подальше використання синтезованого продукту передбачає отримання його полімераналогів: співполімеру стиролу з малеїною кислотою – реакцією лужного гідролізу (омилення), поліамфоліту – реакцією амінолізу, а також визначення молекулярної маси стиромалю методом віскозиметрії.

Частина II. Полімераналогічне перетворення стиромалю

У зв'язку з високою реакційною здатністю ангідридного циклу, стиромаль здатний легко вступати в полімераналогічні реакції з різними нуклеофільними агентами. Найчастіше для цієї мети використовують луги та аміни:



А. Омилення стиромалю

Реактиви та матеріали:

стиромаль – 2 г;

гідроокис натрію – 4 г;

вода дистильована – 50 мл;

2 N водний розчин сильної кислоти* – 200 мл;

спирт етиловий – 40 мл;

лід – 500 г;

папір фільтрувальний.

* – Вид сильної кислоти вказує викладач.

Посуд і інструменти:

колба круглодонна або конічна на 100 мл, обладнана повітряним холодильником – 1 шт.;

циліндр мірний на 100-200 мл – 1 шт.;

стакан або колба плоскодонна на 300 мл – 1 шт.;

лійка Бюхнера – 1 шт.;

шпатель – 1 шт.

Прилади та обладнання:

водяна баня – 1 шт.;

електроплитка – 1 шт.;

ваги лабораторні з важками;

вакуум-насос.

Порядок виконання роботи

У одnogорлуку колбу, що обладнана повітряним холодильником, поміщають 50 мл води, при перемішуванні порціями додають 4 г (0,1 моль) NaOH. Після утворення розчину до нього додають 2 г (0,01 екв.) стиромалю. Суміш нагрівають на водяній бані, періодично перемішуючи, до повного розчинення осаду. Реакційну масу охолоджують і змішують із 200 мл охолодженого на водно-крижаній бані 2 N водного розчину сильної кислоти. Осад, що випав, відокремлюють фільтруванням, промивають двічі 20 мл спирту, і сушать на повітрі.

Б. Аміноліз стиромалю

Для отримання поліамфоліту – полімеру, що містить функціональні групи кислотного та основного характеру, аміноліз слід проводити діамінами. При цьому необхідно створити умови, які виключають утворення сітчастих структур: значний надлишок діаміну, або використання діамінів з однією третинною аміногрупою.

Увага! Перед роботою з органічними амінами звернути увагу на особливості їх дії на людину, а також такі властивості, як здатність активно поглинати з повітря вологу і вуглекислий газ.

Роботу проводять у витяжній шафі.

Аміноліз піперазином

Реактиви та матеріали:

стиромаль – 2 г;

піперазин – 1,7 г;

вода дистильована – 100 мл;

розчинник апротонний, що змішується з водою* – 100 мл;

спирт етиловий – 100 мл;

папір фільтрувальний.

* – Тип розчинника вказує викладач.

Посуд і інструменти:

колба тригорла на 250-300 мл з мішалкою, термометром і краплинною лійкою – 1 збірка;

циліндр мірний на 50 мл – 1 шт;

лійка скляна – 1 шт.;

стакан на 50-100 мл – 1 шт.;

чашка випарна на 300 мл – 1 шт.;

лійка Шотта або Бюхнера – 1 шт.;

шпатель – 1 шт.

Прилади та обладнання:

водяна баня – 1 шт.;

електроплитка – 1 шт.;

ваги лабораторні з важками;

вакуум-насос;

термошафа.

Порядок виконання роботи

Збирають установку і перевіряють якість збірки, як описано в Частині I даної методики. У колбу завантажують 1,7 г (0,02 моль) піперазину і 25 мл розчинника і перемішують до утворення розчину. Одночасно з розчиненням піперазину, у склянці готують розчин 2 г (0,01 екв.) стиромалю в 30 мл того ж розчинника. Після повного розчинення реагентів розчин зі склянки переносять у крапельну лійку, і при перемішуванні по краплях додають до розчину піперазину протягом 10–15 хв. Спостерігається випадіння осаду. Залишки розчину на стінках крапельної лійки змивають 5 мл розчинника в реакційну масу.

Реакційну масу нагрівають при перемішуванні до 40–45°C і через крапельну лійку по краплях до неї додають дистильовану воду до розчинення осаду.

Розчин переміщують у випарну чашу і упарюють, не доводячи до кипіння, до залишкового об'єму 30–40 мл, і осаджують полімер додаванням спирту або розчинника в кілька прийомів, щоразу декантуючи з маси, що

осаджується, розчин і ретельно промиваючи осад після додавання чергової порції осадника. Після того, як осад приймає розсипчасту консистенцію, залишки рідини видаляють фільтруванням під вакуумом, і сушать на фільтрувальному папері у термошафі при 60°C до постійної маси. Визначають вихід.

Зберігають у герметичній упаковці.

Аміноліз 3-диметиламінопропіламіном (ДМАПА)

Реактиви та матеріали, посуд і інструменти, прилади та обладнання – ті ж, що і для амінолізу піперазином. Виняток – замість піперазину використовують 1,12 г (1,36 мл, 0,011 моль) ДМАПА. Наважку ДМАПА доцільно відбирати піпеткою градуйованою на 2 мл.

Порядок виконання роботи аналогічний вищеописаному.

Частина III. Визначення молекулярної маси стиромалю віскозиметричним методом

Реактиви та матеріали:

стиромаль – 0,5–1 г;
2-оксопропан – 100 мл;
калька або годинникове скло – 1 шт.;
трубки гумові Ø 5–8 мм:
– довжиною 30–40 см – 2 шт.,
– довжиною 4–6 см – 3 шт.;
фільтр паперовий – 1 шт.

Посуд і інструменти:

колба мірна на 50 мл – 1 шт.;
піпетка на 5 мл – 2 шт.;
піпетка 20 або 25 мл – 1 шт.;
калька або годинникове скло – 1 шт.;
лійка скляна з вузьким носиком – 1 шт.;
лійка Шотта з великопористим фільтром – 1 шт.;
бюкси (або скляні ємності з щільною пробкою) на 50 мл – 2 шт.;
віскозиметр Уббелодє з діаметром капіляра 0,5–0,8 мм – 1 шт.;
шпатель – 1 шт.;
груша гумова – 1 шт.;
шприц одноразовий на 20 мл – 2 шт.

Прилади та обладнання:

водяна баня – 1 шт.;
електроплитка – 1 шт.;
ваги аналітичні з важками;

секундомір – 1 шт.;
установка, що включає ультратермостат і термостатовану скляну баню з оснащенням – 1 збірка.

Порядок виконання роботи

1. Опис установки – дивитися Лабораторну роботу 4.

2. Підготовка до виконання експерименту

Підготовку до виконання експерименту виконують аналогічно опису до Лабораторної роботи 4 з деякими відмінностями, викладеними нижче.

Увага! Всі маніпуляції, пов'язані з використанням розчинника, виконують у витяжній шафі.

Готують 50 мл розчину стиромалю в 2-оксопропані (розчиннику) концентрацією 1,00 г/дл. Для цього 0,5 г полімеру зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,01 г і висипають у суху мірну колбу. Залишки полімеру на кальці і стінках мірної колби змивають струменем розчинника з піпетки.

Розчинник для проведення лабораторної роботи фільтрувати не обов'язково.

3. Виконання експерименту – дивитися Лабораторну роботу 4.
Відмінність – експеримент проводять у витяжній шафі.

Обробка результатів

Обробку результатів виконують відповідно до вказівок в описі до Лабораторної роботи 4.

Значення констант рівняння Марка-Куна-Хаувінка для системи стиромаль – 2-оксопропан: $K = 8,69 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,74$.

Частина IV. Потенціометричне дослідження водних розчинів полімераналогів стиромалю

Реактиви та матеріали:

полімераналогі стиромалю:

продукт гідролізу – 0,2 г;

продукт амінолізу – 0,5 г;

вода дистильована – до 1 л;

0,1 N р-н HCl – 50 мл;

0,1 N р-н NaOH – 50 мл;

буферні розчини – не менше двох;

калька або годинникове скло – 1 шт.;

фільтрувальний папір.

Посуд і інструменти:

колба мірна на 100 мл – 2 шт.;

бюретка на 25 мл – 2 шт.;

піпетка на 20 мл – 1 шт.;

піпетка на 10 мл – 1 шт.;

піпетка на 5 мл – 1 шт.;

лійка скляна з вузьким носиком – 1 шт.;

лійка Шотта з великопористим фільтром або лійка Бюхнера – 1 шт.;

стакан або колба плоскодонна на 100 мл – 2 шт.;

шпатель – 1 шт.

Прилади та обладнання:

водяна баня – 1 шт.;

електроплитка – 1 шт.;

ваги лабораторні з важками;

установка для потенціометричного титрування у збірці (іономер ЕВ-74, електроди, вимірювальна комірка) – 1 збірка.

Порядок виконання роботи

Опис установки і вказівки з підготовки до виконання експерименту наведені в описі до Лабораторної роботи 6. На відміну від вищевказаної роботи, в даному випадку готують розчини таких концентрацій: продукт гідролізу стиромалю – 0,2 г/дл; продукти амінолізу стиромалю – 0,5 г/дл. Наважки полімерів слід зважувати на аналітичних вагах з точністю до 0,001 г.

Потенціометричні титрування продуктів амінолізу стиромалю проводять відповідно до розділу 3.1 в описі до Лабораторної роботи 6. Дослідження продукту гідролізу стиромалю проводять аналогічно, але з дотриманням наступних відмінностей: до 40 мл його розчину додають 10 мл 0,1 N розчину NaOH, а титрують 0,1 N розчином HCl; до рН 11 додають по 0,5 мл титранту, потім до рН 2,5–3 – по 0,2 мл.

Холостими пробами є:

– для продукту гідролізу стиромалю – 10 мл 0,1 N розчину NaOH, розчинених у точно 40 мл H₂O;

– для продуктів амінолізу стиромалю – 10 мл 0,1 N розчину HCl, розчинених у точно 40 мл H₂O.

Частина V. Визначення ізоелектричної точки синтетичного поліамфоліту віскозиметричним методом

Цю частину роботи виконують згідно з розділом 3.2. в описі до Лабораторної роботи 6. Дослідження продуктів амінолізу стиромалю, що представляють собою поліамфоліти, проводять у повній відповідності до дослідження желатину – штучного поліамфоліту тваринного походження.

За цією ж методикою можна провести дослідження продукту гідролізу стиромалю – полікислоти. У цьому випадку отримана залежність в'язкості від рН розчину слабкокислотного поліелектроліту буде характеризувати зміну ефективного гідродинамічного об'єму макромолекул із зміною кислотності середовища.

Інтерпретацію потенціометричних кривих у координатах рівняння Гендерсона-Гассельбаха з отриманням значень рК іоногенних груп бажано виконати для всіх досліджуваних полімераналогів стиромалю.

Оформлення звіту та захист роботи

При оформленні звіту та підготовці до захисту роботи керуються вимогами і контрольними питаннями, зазначеними в описах лабораторних робіт, на які є посилання у вищенаведеному тексті.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

№ п.п.	Джерела	Лабораторні роботи					
		1	2	3	4	5	6
1	Выдрина Т.С. Химия и физика полимеров. Методич. указания для выполнения лаб. практикума по дисциплине «Химия и физика полимеров» / Т.С. Выдрина. – Екатеринбург, 2002. – 54 с.		+	+	+		
2	Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для вузов [Текст] / Б.Э. Геллер – М.: Химия, 1996. – 432 с.		+	+	+		
3	Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Перевод с нем. [Текст] / Ф. Гельферих – М.: Изд-во иностранной лит., 1962. – 492 с.	+					
4	Грошева Л.П. Химическая технология: Сборник лабораторных работ [Текст] / Л.П. Грошева – Новгородский государственный ун-т, 2007. – 76 с.	+					
5	Кочнев А.М. Физикохимия полимеров [Текст] / А.М. Кочнев, А.Е. Заикин, С.С. Галибеев и др. – Казань: Изд-во «ФЭН», 2003. – 512 с.		+				
6	Лебедев К.Б. Иониты в цветной металлургии [Текст] / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов и др. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.	+					

7	Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд. [Текст] / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. – Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. – 304 с.		+	+			+
8	Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х частях. Пер. с англ. [Текст] / Я. Рабек. – М.: Мир, 1983.			+	+		
9	Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов [Текст] / Ю.Д. Семчиков. – Нижн. Новгород: Изд-во НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2003. – 368 с.						+
10	Сутягин В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие [Текст] / В.М. Сутягин, А.А. Ляпиков. – Томск: Изд-во Томского политехнич. ун-та, 2008. – 130 с.				+		
11	Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и дополн. [Текст] – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.		+	+	+		
12	Тугов И.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов [Текст] / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432с.			+			
13	Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров [Текст] / Ч. Тенфорд – М.: Химия, 1965. – 772 с.						+
14	Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник для ун-тов. 3-е изд., перераб. и доп. [Текст] / А.М. Шур – Высш. шк., 1981. – 656 с.					+	+
15	Варлан К.Е. Синтез и свойства ионенов на основе ω -галогенациламидов: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. / Варлан Константин Елисеевич. – Д., 1983. – 158 с.					+	