

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Методические указания к выполнению лабораторных работ

**По дисциплине: Б1.В.03.02 Физико-химические свойства
высокомолекулярных соединений**

**для направления подготовки (специальности): 04.04.01 Химия
направленность "Физическая и коллоидная химия»**

**Квалификация выпускника, уровень подготовки:
магистр**

Кафедра-разработчик: кафедра химии

Составитель - Коновалова Ирина Никандровна, канд. техн. наук, профессор кафедры химии.

Методические указания к выполнению лабораторных работ рассмотрены и одобрены на заседании кафедры-разработчика

Химия

название кафедры

24.06.2019 протокол № 12.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Организационно-методические указания	3
II. Перечень лабораторных работ	3
III. Список рекомендуемой литературы	4
IV. Методические указания к лабораторным работам	4

I. ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Цель дисциплины: является формирование компетенций в соответствии с квалификационной характеристикой магистранта и учебным планом для направления подготовки/специальности 04.04.01 «Химия», направленность «Физическая и коллоидная химия»

Задачи дисциплины: структура и содержание дисциплины построены так, чтобы обучаемый, прошедший полный курс подготовки, в достаточной степени имел представления о физико-химических свойствах высокомолекулярных соединений, был способен использовать полученные знания в научной и практической деятельности.

В результате изучения дисциплины обучающийся должен:

Знать:

строение, физико-химические свойства, основные характеристики высокомолекулярных соединений; методы получения полимеров.

Уметь:

планировать и выполнять экспериментальные исследования по определению основных характеристик высокомолекулярных соединений; использовать основные приемы обработки экспериментальных данных

Владеть:

навыками исследования основных физико-химических свойств высокомолекулярных соединений; сбора информации, ее обработки и анализа.

Содержание разделов дисциплины: общая характеристика высокомолекулярных соединений. Методы получения полимеров. Физико-химические свойства растворов полимеров. Физические состояния полимеров. Поверхностные явления в полимерных системах. Устойчивость и коагуляция дисперсий полимеров. Физико-химические свойства полиэлектролитов.

II. ПЕРЕЧЕНЬ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Темы лабораторных работ	Количество часов
1. Методы получения полимеров. Модификация свойств полимеров реакциями в цепях. Получение поливинилацетата. Определение состава и растворимости полученного сополимера.	4
2. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом	4
3. Изучение кинетики ограниченного набухания полимеров различной природы	4
4. Изучение деструкция линейного алифатического полиэфира в растворе.	4
5. Определение размеров частиц в водных дисперсиях полимеров (фотометрический метод)	4
6. Определение электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала латексных частиц	4
7. Изучение полиэлектролитного набухания полиэлектролита	2
8. Определение изоэлектрической точки раствора желатины по зависимости оптической плотности раствора от pH среды.	2
9. Изучение устойчивости и коагуляции дисперсий полимеров.	8

III СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Николаев, А. И. Высокомолекулярные соединения : учеб. пособие / А. И. Николаев, Г. В. Митрофанова; Федер. агентство по рыболовству, ФГОУ ВПО "Мурман. гос. техн. ун-т". - Мурманск : Изд-во МГТУ, 2011. - 286 с.
2. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. - Москва : Академия, 2005, 2003. - 368 с.
3. Коновалова, И. Н. Практикум по химии высокомолекулярных соединений : учеб. пособие для вузов / И. Н. Коновалова, К. В. Реут, Г. И. Берестова; М-во сел. хоз-ва РФ ; Федер. агентство по рыболовству, Мурман. гос. техн. ун-т. - Мурманск : Изд-во МГТУ, 2005. - 131 с.

Дополнительная литература

1. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Химия, 1989. - 464 с. :
2. Стромберг, А. Г. Физическая химия : учебник для вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. - 5-е изд., испр. - Москва : Высш. шк., 2003. - 527 с.
3. Практикум и задачник по коллоидной химии : поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / [В. В. Назаров и др.] ; под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. - Москва : Академкнига, 2007. - 372 с.

IV. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ

РАБОТА В ЛАБОРАТОРИИ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Порядок работы в лаборатории

1. Предварительно прочитать соответствующие разделы учебника, лекции и ознакомиться с содержанием лабораторной работы.
2. При работе точно соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в инструкции.
3. Сухие реактивы необходимо брать чистым шпателем или стеклянной ложечкой. При наливаннии растворов из склянок следует держать последние таким образом, чтобы этикетка была повернута вверх (во избежание ее загрязнения).
4. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве: сухие вещества – в количестве, закрывающем дно пробирки, а растворы – не более 1/6 объема пробирки.
5. Излишки реактивов запрещается высыпать (выливать) обратно в сосуды, из которых они были взяты.
6. Крышки и пробки от реактивных банок следует класть на стол поверхностью, которая не соприкасается с реактивом. После употребления реактива банку или склянку тотчас же закрыть пробкой и поставить на место.
7. Внимательно следить за ходом опыта, замечать все изменения и отмечать их в лабораторном отчете. После окончания работы привести в порядок рабочее место.

Меры предосторожности при работе в лаборатории

1. Запрещается проводить эксперименты без разрешения преподавателя.
2. При работе с открытым пламенем (спиртовка) или электроплиткой соблюдать осторожность.
3. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов производить только в вытяжном шкафу.

4. Опыты с легко воспламеняющимися веществами необходимо проводить вдали от огня.
5. При работе с металлическим натрием и другими щелочными металлами следует остерегаться воды.
6. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать ее таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено от работающего и его соседей по рабочему столу. Особенно важно соблюдать это в тех случаях, когда нагреваемой жидкостью являются концентрированные кислоты или растворы щелочей. Рекомендуется эти опыты проводить под тягой.
7. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.
8. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе и выделяющие газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Следует легким движением руки направить струю воздуха от отверстия сосуда к себе и осторожно вдохнуть.
9. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать кислоту в воду (небольшими порциями), а не наоборот.
10. Следует помнить, что концентрированная азотная кислота при действии на некоторые органические вещества (скипидар, промасленная бумага, древесная стружка, ветошь и т.д.) вызывает их воспламенение.
11. При возникновении каких-либо неясностей следует работу прекратить и обратиться за разъяснением к преподавателю.
12. При работе с вредными, едкими или токсичными материалами пользуйтесь защитными перчатками.
13. Нагревайте, смешивайте, взбалтывайте, наливайте реактивы, направляя горло сосуда от себя.
14. Запрещается засасывать жидкость в пипетку ртом, для этого следует пользоваться резиновой грушей.
15. Соблюдайте осторожность при работе с сильными кислотами и щелочами, особенно при их нагревании. Не добавляйте воду к концентрированным кислотам и щелочам.
16. С веществами, выделяющими вредные пары, работайте только в вытяжном шкафу.
17. Отработанные реактивы выливайте только в специальные сосуды с надписью "Слив".

Оказание первой помощи в лаборатории

1. При попадании на кожу концентрированных кислот (серной, азотной, уксусной и т.д.) следует немедленно промыть сильной струей воды обожженное место в течение 3 – 5 мин., после чего наложить повязку из ваты, смоченной спиртовым раствором танина или 3-% раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи немедленно обратиться к врачу.
2. При ожоге кожи растворами щелочей промывать обожженный участок кожи до тех пор, пока она не перестанет быть скользкой на ощупь, после чего наложить повязку из спиртового раствора танина или 3-% раствора перманганата калия.
3. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего сейчас же обратиться к врачу.
4. При ожогах горячими предметами (стекло, металлы и т.д.) наложить сначала повязку из спиртового раствора танина или раствора перманганата калия, а затем жирную повязку (мазь от ожогов).
5. В случае загорания одежды гасить пламя следует обертыванием в одеяло, которое должно находиться в строго определенном месте.

Лабораторная работа 1

Методы получения полимеров. Модификация свойств полимеров реакциями в цепях. Получение поливинилацетата. Определение состава и растворимости полученного сополимера

Цель работы: получить поливинилацетат этерификацией поливинилового спирта хлорангидридом уксусной кислоты.

Реактивы: поливиниловый спирт, хлорангидрид уксусной кислоты, ацетат натрия (безводный), 0,5М раствор гидроксида натрия, фенолфталеин, 0,5М раствор соляной кислоты, индикатор метиловый оранжевый, ацетон.

Посуда и оборудование: круглодонная колба емкостью 100 см³, обратный холодильник, стакан емкостью 2000 см³, стеклянная палочка, колба Бунзена, воронка Бюхнера, чашка Петри, стаканы емкостью 100 см³, водяная баня, шпатель, часовое стекло, электроплитка.

Порядок работы:

- 1) проведение реакции этерификации поливинилового спирта хлорангидридом уксусной кислоты.
- 2) определение состава полученного сополимера по содержанию ацетатных групп;
- 3) определение растворимости поливинилового спирта и полученного сополимера.

В круглодонную колбу емкостью 100 см³, снабженную обратным холодильником, помещают 4,5 г поливинилового спирта, 55 мл хлорангидрида уксусной кислоты, 4,5 г ацетата натрия и нагревают в течение 1,5–2 ч на водяной бане, а затем на электрической плитке до полного растворения полимера. Полученный раствор тонкой струйкой при непрерывном помешивании вливают в большой стакан (объемом 2000 см³), наполненный на 2/3 горячей водой. При этом часть полимера выпадает в осадок. Раствор приливают порциями по 5–10 см³. Высаженный полимер переносят в чашку Петри. Затем меняют горячую воду в стакане и выделяют следующие порции полимера описанным способом. Весь осажденный полимер промывают водой на воронке Бюхнера до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому (цвет индикатора должен быть оранжевым). Для полного удаления уксусной кислоты промытый полимер растворяют в небольшом количестве ацетона и осаждают его горячей водой вышеописанным способом. Полученный полимер размельчают и сушат в сушильном шкафу при 50–60⁰С.

Далее определяют растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера и содержание ацетатных групп в сополимере.

Определение растворимости полученного сополимера

Для определения растворимости небольшое количество полимера (0,1–0,2 г) помещают в пробирки и добавляют в каждую пробирку соответствующий растворитель (по 3–5 см³) (см. табл.1). Затем в течение 0,5–1 ч наблюдают за изменениями, происходящими с полимерами. Результаты сводят в табл. 1.

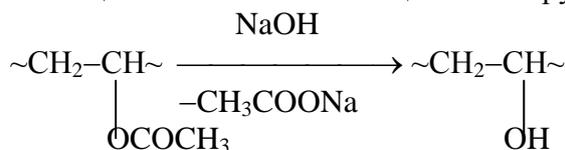
Таблица. Форма записи результатов

Н – нерастворим, М – малорастворим, набухает, Р – растворим

Полимер	Вода	Ацетон	Тетрахлорид углерода

Определение содержания ацетатных групп

Метод основан на щелочном омылении ацетатных групп в полимере



с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой.

В круглодонную колбу помещают 0,3–0,2 г (в зависимости от содержания ацетатных групп) измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г и приливают из бюретки 50 см³ 0,5М раствора гидроксида натрия. К колбе присоединяют

холодильник, закрытый сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5–6 ч. После охлаждения содержимое колбы титруют в присутствии фенолфталеина 0,5М раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение.

Обработка результатов. Содержание ацетатных групп X (в %) находят по формуле

$$X = (V_1 - V_2)f \cdot 0,0295 \cdot 100/g,$$

где V_1 и V_2 – объемы 0,5М раствора соляной кислоты, израсходованные на титрование соответственно контрольной и анализируемой проб, см³; f – поправочный коэффициент 0,5М раствора соляной кислоты; 0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 см³ 0,5М раствора соляной кислоты, г; g – навеска сополимера, г.

По результатам анализа рассчитывают содержание в сополимере винилацетатных звеньев X_1 (в %) по формуле

$$X_1 = (V_1 - V_2)f \cdot 0,043 \cdot 100/g,$$

где 0,043 – количество винилацетата, соответствующее 1 см³ точно 0,5М раствора соляной кислоты, г.

Состав сополимера по содержанию функциональных групп рассчитывают по формуле

$$x_1 = XA_1/A_{ф.г.},$$

где x_1 – содержание мономера M_1 в сополимере, % (масс.); A_1 – молекулярная масса мономера M_1 ; $A_{ф.г.}$ – молекулярная масса функциональной группы; X – содержание функциональных групп, % (масс.).

Например, состав сополимера, содержащего карбоксильные группы, рассчитывают по формулам:

$$X_{МАК} = X \cdot 86,09/45;$$

для метакриловой кислоты

$$X_{АК} = a \cdot 72,06/45$$

для акриловой кислоты

Степень этерификации a (в %) рассчитывают по формуле

$$a = (\Delta m_{эксп.} / \Delta m_{теор.}) \cdot 100,$$

где $\Delta m_{эксп.}$ – изменение массы полимера в результате в результате этерификации, определенное опытным путем; $\Delta m_{теор.}$ – изменение массы полимера при условии полного превращения.

Лабораторная работа 2

Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

Цель работы: определить вязкость растворов полимера при различных его концентрациях, и рассчитать молекулярную массу полимера,

Оборудование, реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 с держателем, градуированные пипетки, секундомер, резиновая груша, шпатель, часовое стекло, полимер и растворитель для него (по указанию преподавателя).

Определение вязкости растворов полимера при различных его концентрациях, расчет молекулярной массы полимера

При вискозиметрическом определении молекулярной массы полимера растворитель выбирают на основании данных таблицы, в которой перечислены полимеры и растворители, а также приведены константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка (значение констант K и α в уравнении $[\eta] = KM^a$):

Полимер	Растворитель	T, °C	K · 10 ⁴	α	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
Полистирол	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
Полиэтилен	Декалин	70	6,80	0,68	До 200

	Ксилол	135 105	4,60 1,76	0,73 0,83	25,0–640 11,2–180
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0–400
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0–125
		25	0,11	1,00	16,6–138
Полиметилакрилат	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
	Этилацетат	30	3,68	0,62	38,1–455
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77	70,0–6300
	Хлороформ	20	0,60	0,79	20,0–8000
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,72	0,75	50,0–300
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,16	0,81	300–2600
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80	10,0–5000
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,92	0,75	28,0–1000
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0–420
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0–860
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50	8,5–1700
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,40	0,66	89,0–285
Полиэтиленоксид	Вода	30	1,25	0,78	100–1000
Поликапроамид	Крезол	25	32,00	0,62	0,5–5,0
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03	11–130

Первоначально измеряют время истечения чистого растворителя. Для этого в чистый сухой вискозиметр наливают 10 см³ предварительно очищенного растворителя, устанавливают вискозиметр вертикально по отвесу. Посредством резиновой груши засасывают растворитель через капилляр в измерительный шарик. Затем измеряют время истечения растворителя между двумя горизонтальными метками на вискозиметре. Операцию повторяют 5 раз и определяют среднее значение. Разброс не должен различаться более чем на 0,2–0,4 с. Время истечения растворителя должно составлять примерно 80–100 с.

Для приготовления раствора полимера взвешивают на аналитических весах 0,25 г пересохшего и высушенного до постоянной массы полимера и растворяют в мерной колбе емкостью 25 см³ в 20 см³ растворителя. После полного растворения полимера растворитель доливают до отметки, тщательно перемешивают и фильтруют через стеклянный фильтр.

Приготавливают серию растворов полимера с различной концентрацией согласно таблице:

Объем исследуемого раствора, мл	0	3	5	7	10
Объем растворителя, мл	10	7	5	3	0
Концентрация раствора, %	0	0,3	0,5	0,7	1

Далее определяют время истечения, начиная с раствора меньшей концентрации. Объем заливаемого в вискозиметр раствора (растворителя) должен быть во всех измерениях постоянным. Результаты измерений вносят в таблицу:

№	Концентрация раствора, с %	t сек.	η/η_0	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/c$	$\ln(\eta/\eta_0/c)$

Для растворителя и каждого раствора полимера определяют среднее значение времени истечения из пяти измерений.

На основании полученных данных вычисляют $\eta/\eta_0 = t_1/t_0$,

$$\eta_{уд} = (t_1 - t_0)/t_0, \eta_{уд}/c \text{ и } \ln(\eta/\eta_0/c)$$

По полученным данным строят графическую зависимость $\eta_{уд}/c$ или $\ln(\eta/\eta_0/c)$ от c . Экстраполяцией прямых к нулевой концентрации отсекают на оси ординат отрезок равный $[\eta]$. Обе прямые должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей нулевой концентрации. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за предельное число вязкости принимают значение, соответствующее средней точке между пересечениями каждой прямой оси ординат. Определив значение $[\eta]$, по известным величинам K и α по уравнению Марка-Куна-Хаувинка определяют средневязкостную молекулярную массу полимера.

Лабораторная работа 3

Изучение кинетики ограниченного набухания полимеров различной природы

Цель работы: изучить кинетику набухания резины на основе различных каучуков в различных растворителях и рассчитать константы скорости набухания.

Оборудование, реактивы: торсионные весы с рабочей шкалой 500 мг, S-образный крючок из тонкой проволоки, секундомер, резина (пластина толщиной 2 мм), растворители: толуол, гептан, ксилол (по указанию преподавателя), бюксы вместимостью 50 см³ (2 шт.), пинцет, ножницы.

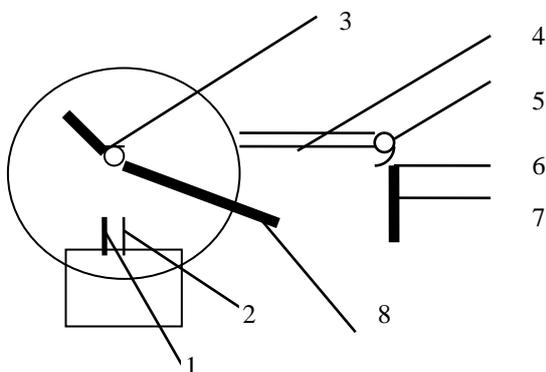


Рис. Схема торсионных весов.

Из резиновой пластины вырежьте две прямоугольные полоски массой от 50 до 80 мг. На коромысле (4) торсионных весов закреплено кольцо (5), на которое наденьте S-образный крючок (6) из тонкой проволоки с образцом резины (7). Включите весы и рычагом (8) стрелку весов (3) передвигайте до тех пор, пока не произойдет смещение стрелки (2) с нулевой риски (1). По шкале определите массу образца m_0 , мг.

После взвешивания крючок с образцом резины помещают в бюкс, содержащий 5 см³ одного из растворителей, одновременно включите секундомер. Бюкс герметично закройте. Образец выдержите в растворителе в течение 5 минут, затем выньте из бюкса пинцетом, излишки растворителя удалите фильтровальной бумагой и взвесьте на торсионных весах. Показание прибора будет соответствовать текущему значению массы образца $m(t = 5 \text{ мин})$. После взвешивания набухший образец снова опустите в бюкс с растворителем и включите секундомер. Время выдержки образца установите 5 минут, и вновь взвесьте образец. В дальнейшем время набухания установите равным 5, 5, 10, 10, 10, 10, 15, 15 минут. Измерения прекратите, когда различия в массах набухшего образца для трех последних измерений не превышает 3 мг.

Аналогичным образом проведите измерения со вторым образцом резины с другим растворителем.

Результаты опытов внесите в таблицу:

Экспериментальные и расчетные данные процесса набухания

Наименование образца _____ Растворитель _____

Начальное показание весов m_0 мг _____

Время набухания t, мин	Масса набухшего образца m(t), мг	$\alpha(t)$	$\alpha_{\max} - \alpha(t)$	$\lg[\alpha_{\max} - \alpha(t)]$
0				
5				
5				
5				
10				
10				
10				
10				
15				
15		$\alpha_{\max} =$		

Обработка экспериментальных данных

Для количественной характеристики набухания рассчитайте степень набухания $\alpha(t)$ для каждого фиксированного значения времени t:

$$\alpha(t) = (m(t) - m_0)/m_0.$$

Рассчитайте $\alpha_{\max} - \alpha(t)$ и $\lg[\alpha_{\max} - \alpha(t)]$. Результаты расчетов запишите в табл. 2.

Константа скорости набухания K связана с текущим значением $\alpha(t)$ соотношением $\lg[\alpha_{\max} - \alpha(t)] = \lg(\alpha_{\max}) - 0,434 Kt$, где α_{\max} – максимальная степень набухания образца, которая соответствует $\alpha(t)$ для последнего измерения.

На одном графике постройте зависимость $\lg[\alpha_{\max} - \alpha(t)]$ от времени t(с) для двух растворителей. По тангесу угла наклона прямой к оси абсцисс определите константу скорости набухания резины в исследованных растворителях. Сделайте вывод.

Постройте кинетические кривые $\alpha(t) = f(t)$ набухания образцов резины в двух растворителях.

Лабораторная работа 4.

Изучение деструкция линейного алифатического полиэфира в растворе

Цель работы: определить изменение молекулярной массы линейного полиэфира в результате гидролитической деструкции.

Оборудование, реактивы: линейный полиэфир, этиловый спирт, 30%-й р-р серной кислоты, 0,1М спиртовой р-р гидроксида калия; колбы емкостью 100 см³ (2 шт.), стаканы емкостью 250 см³ (2 шт.), пипетка на 5 см³, мерный цилиндр на 10 см³, воронка Бюхнера, колба Бунзена, чашка Петри, обратный холодильник, водяная баня, часовые стекла (6 шт.), шпатель.

Порядок выполнения работы: 1) проведение гидролитической деструкции полиэфира; 2) определение кислотных чисел полиэфира в пробах реакционной смеси; 3) определение молекулярной массы полимера в процессе деструкции.

В две колбы емкостью 100 см³ помещают по 10 г линейного полиэфира, добавляют в каждую по 50 см³ этилового спирта и растворяют при комнатной температуре при перемешивании. После растворения полиэфира в одну из колб добавляют 6 мл 30%-го р-ра серной кислоты. Колбы соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при 40 °С, отбирая через каждый час пробы реакционной смеси (по 3 мл). В стаканы с отобранными пробами добавляют по 50 мл воды для осаждения полимера. Выделившийся полимер отфильтровывают, высушивают и по кислотному числу определяют молекулярную массу полимера (см. работу 3). Результаты эксперимента заносят в таблицу 3.

Таблица: Форма записи результатов.

№	Навеска, г			№ пробы в опыте	Время реакции	Кислот- ное число	Молекул. масса полиэфира
	поли- эфир	раство- ритель	катали- лизатор				

На основании полученных данных строят графики изменения молекулярной массы в процессе деструкции в отсутствие и в присутствии катализатора.

Лабораторная работа 5.

Определение размеров частиц в водных дисперсиях полимеров (фотометрический метод)

Цель работы – определение размера частиц водной дисперсии каучуков различной природы фотометрическим методом.

Оборудование, реактивы – спектрофотометр; колбы мерные; пипетки; исследуемые дисперсии: латексы СКН–40, СКС–30, полистирольный (по указанию преподавателя).

Из исходной дисперсии латексов с известной концентрацией дисперсной фазы готовят 5 – 6 разбавленных растворов. Разбавление подбирают таким образом, чтобы оптическая плотность наиболее разбавленного раствора была не менее 0,2, а самого концентрированного – 0,9.

Для каждого разбавленного раствора рассчитывают массовую ($C_{\text{мас}}$, кг/кг) и объемную ($C_{\text{об}}$, м³/м³) концентрации дисперсной фазы ($C_{\text{об}} = C_{\text{мас}}/\rho$, где ρ – плотность частиц дисперсной фазы). Далее измеряют оптическую плотность полученных образцов на фотоэлектроколориметре. По формуле рассчитывают мутность τ . (Латексы и фотометрируют с зеленым светофильтром, используя кюветы длиной 5 см). Строят график в координатах $\tau / C_{\text{об}} - C$. По этому графику находят $\tau / C_{\text{об}}$ при $C_{\text{об}} = 0$. Полученные значения $\tau / C_{\text{об}}$ при $C = 0$ используют для расчета радиуса частиц по формуле

$$r = \left(\frac{3 \cdot \tau \cdot \lambda^4}{4 \cdot \pi \cdot C_{\text{об}} \cdot K} \right)^{\frac{1}{3}}$$

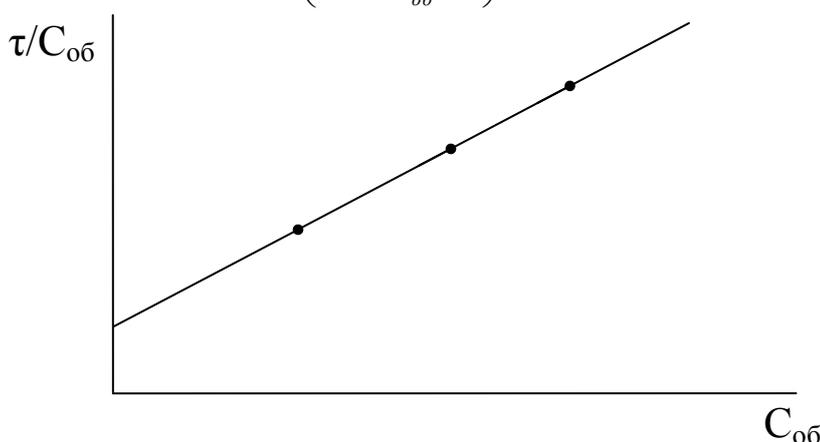


Рис. Зависимость приведенной мутности $\tau / C_{\text{об}}$ от объемной концентрации дисперсии $C_{\text{об}}$

Параметр K рассчитывают из соотношения

$$K = 24 \cdot \pi^3 \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

Данные для расчета параметра K приведены в таблице:

Полимер	Плотность, кг/м ³	Показатель преломления
СКН–40	986	1,5213
СКС–30	930	1,5393
Полистирол	105	1,5930
Вода	100	1,333

Результаты измерений и расчетов сводят в таблицу:

Латекс:

λ , м	n_1	n_2	ρ , кг/м ³	A	$C_{\text{мас}}$, кг/м ³	$C_{\text{об}}$, м ³ /м ³	l, м	τ , м ⁻¹	r, м
---------------	-------	-------	----------------------------	---	--------------------------------------	--	------	--------------------------	------

Лабораторная работа 6

Определение электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала латексных частиц

Цели работы – определение электрофоретической подвижности латексных частиц методом макроэлектрофореза; расчет электрокинетического потенциала латексных частиц; изучение влияния электролитов на электрофоретическую подвижность и ζ – потенциал.

Оборудование, реактивы – ячейка электрофоретическая; источник постоянного тока; вольтметр; амперметр; набор мерных колб и пипеток; латекс, жидкость боковая; электролит KCl.

Синтетические латексы представляют собой водные дисперсии частиц полимера в воде, которые получают в результате полимеризации мономера (или сополимеризации различных мономеров, например бутадиена со стиролом в различных соотношениях) в присутствии стабилизаторов. В качестве стабилизаторов латексных частиц используют поверхностно-активные вещества различной природы (чаще всего анионогенные). Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности полимерных частиц, придавая им агрегативную устойчивость. Если для стабилизации используют ионогенные ПАВ, способные диссоциировать на ионы (например, олеат натрия, алкилсульфонат натрия), то на поверхности латексных частиц возникает двойной электрический слой. Заряд на поверхности частиц соответствует знаку заряда поверхностно-активного иона, а латексные частицы приобретают способность перемещаться под действием приложенного электрического поля.

Таблица

Экспериментальные и расчетные результаты электрофоретических измерений

Золь, каким методом получен, строение мицеллы золя	Разность потенциалов на электродах U, В	Расстояние между электродами (расстояние между концами агаровых мостиков) z, м	Напряженность электрического поля $E = U/z$, В/м	Перемещение границы раздела h, м	Время перемещения границы раздела Δt , с	Линейная скорость перемещения границы раздела $U_v = h/\Delta t$, м/с	Электрофоретическая подвижность	Электрофоретический потенциал

Основным условием измерения электрофоретической подвижности латексных частиц

является близость электропроводности, рН латекса и боковой жидкости. Электрофоретические измерения проводят с латексами, разбавленными до концентрации полимера 1,5 – 2,0 %.

В качестве боковой жидкости используют буферные растворы умеренной ионной силы, разбавленные дистиллированной водой в 3–4 раза. Буферный раствор подбирают так, чтобы его рН совпадал с рН латекса. С этой целью можно использовать, например, нитратно-фосфатный (рН = 2,2 – 8,2), борно-щелочной (рН = 8,2 – 10) буферы. Латекс сначала разбавляют дистиллированной водой до концентрации, вдвое превышающей рабочую, а затем еще раз разбавляют вдвое буферным раствором.

Для изучения влияния концентрации электролитов на электрофоретическую подвижность и ζ -потенциал используют латекс, дополнительно содержащий хлорид калия из расчета 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} и 10^{-6} моль/дм³. В этом случае в боковую жидкость вводят такое же количество электролита для уравнивания электропроводности.

Латекс и боковую жидкость готовят следующим образом. Исходный латекс разбавляют дистиллированной водой до концентрации полимера 4 % масс. Отбирают пипеткой 50 см³ этого латекса и вносят в мерную колбу на 100 см³, туда же вносят рассчитанный объем исходного раствора электролита; затем содержимое колбы доводят до метки буферным раствором, предварительно разбавленным в 3 – 4 раза дистиллированной водой. Для приготовления боковой жидкости в мерную колбу на 100 см³ отмеряют такое же количество электролита и доводят до метки этим же буферным раствором.

Порядок работы на приборе аналогичен описанному в лабораторной работе 3.

Электрофоретическую ячейку заполняют латексом и боковой жидкостью, собирают электрическую цепь, устанавливают границу раздела латекс – боковая жидкость и определяют скорость перемещения границы раздела. Скорость электрофореза для каждого образца латекса измеряют три раза, каждый раз наблюдая за перемещением границы раздела на расстояние 5 мм.

Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу

По результатам электрофоретических измерений строят график зависимости электрокинетического потенциала латексных частиц от концентрации электролита в латексе, делают вывод о влиянии электролита на ζ -потенциал и электрофоретическую подвижность латексных частиц.

Таблица

Экспериментальные и расчетные результаты электрофоретических изменений по результатам изучения влияния электролита на электрокинетический потенциал

Латекс	Концентрация КСl в латексе, моль/дм ³	Разность потенциалов на электродах U, В	Расстояние между электродами z, м	Напряженность электрического поля E = U/z, В/м	Перемещение границы раздела h, м	Время перемещения границы раздела τ , с	Линейная скорость перемещения границы раздела U = h/ τ , м/с	Электрофоретическая подвижность	Электрофоретический потенциал

Лабораторная работа 7

Изучение полиэлектролитного набухания полиэлектролита

Цели работы – изучить влияние низкомолекулярного электролита на приведенную вязкость раствора полимера не электролита и полиэлектролита; определить молекулярную массу полиэлектролита вискозиметрическим методом.

Оборудование, реактивы – вискозиметр капиллярный, колбы, пипетки, цилиндры мерные, секундомер; 1 %-й раствор желатины, 1 %-й раствор поливинилового спирта, 1М NaOH, 1 %-й раствор бромида калия.

Опыт 1. Изучение влияния низкомолекулярного электролита на приведенную вязкость раствора полимера не электролита и полиэлектролита.

В опыте используют растворы желатины и поливинилового спирта.

В первой части опыта для измерения вязкости раствора полимера при различных концентрациях используют заранее приготовленный 1 %-й раствор желатины, величину pH которого доводят раствором NaOH до 9 (для полной ионизации кислотных групп в желатине) и 1 %-й раствор поливинилового спирта (ПВС)

Исследуемые растворы готовят в воде в следующих соотношениях:

Объем исследуемого раствора, см ³	0	5	10	15	20
Объем воды, см ³	20	15	10	5	–
Концентрация раствора, по полимеру, %	–	0,25	0,5	0,75	1,0

Опыт начинают с определения времени истечения дистиллированной воды и затем постепенно переходят к более концентрированным растворам. Отмеренный объем жидкости пипеткой вносят в вискозиметр и выдерживают этот объем жидкости в течение 10 мин. при заданной температуре. После этого жидкость засасывают из нижнего шарика в верхний так, чтобы она поднялась немного выше метки А (заполнение верхнего шарика необходимо проводить осторожно, избегая образования пузырьков воздуха). Затем дают свободно вытекать, отсчитывая по секундомеру время прохождения ее от метки А до метки В. С каждой жидкостью опыт повторяют не менее трех раз, а затем определяют среднее время истечения. Экспериментальные данные заносят в таблицу:

Температура опыта _____

Раствор _____ желатина; ПВС _____

Параметр	H ₂ O	Концентрация раствора полимера, % масс.							
		0,25		0,5		0,75		1,0	
		желатина	ПВС	желатина	ПВС	желатина	ПВС	желатина	ПВС
Время истечения									
τ _{ср} , с:									
1									
2									
3									
τ _{ср} , ср, с									
τ _{ср} , отн									

По времени истечения растворов и воды рассчитывают относительную вязкость по формуле:

$$\eta_{отн} = \eta / \eta_0; \quad \eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где τ – время истечения раствора, с; τ_0 – время истечения воды, с (вискозиметры подбирают таким образом, чтобы время истечения воды составляло 150 – 200 с).

Далее рассчитывают удельную вязкость:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0},$$

Приведенную вязкость в $\text{см}^3/\text{г}$ рассчитывают по формуле:

$$\eta_{прив} = \eta_{уд} / C;$$

По экспериментальным данным строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации полимеров.

Во второй части опыта изучают влияние бромида калия на приведенную вязкость раствора желатины и поливинилового спирта

Исследуемые растворы готовят в 1%-ом растворе КВг в следующих соотношениях:

Объем исследуемого раствора, см^3	0	5	10	15	20
Объем раствора КВг, см^3	20	15	10	5	–
Концентрация раствора по полимеру, %	–	0,25	0,5	0,75	1,0

Опыт начинают с определения времени истечения раствора бромида калия, затем определяют время истечения растворов желатины и ПВС.

Экспериментальные данные заносят в таблицу:

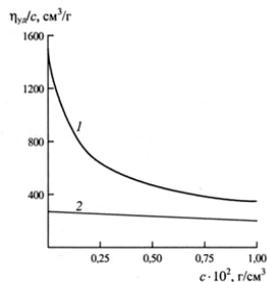
Температура опыта _____

Раствор _____ желатина; ПВС _____

Параметр	раствор КВг	Концентрация раствора полимера, % масс.							
		0,25		0,5		0,75		1,0	
		желатина	ПВС	желатина	ПВС	желатина	ПВС	желатина	ПВС
Время истечения									
$\tau_{ср}, \text{с}$:									
1									
2									
3									
$\tau_{ср}, \text{ср}, \text{с}$									
$\tau_{ср}, \text{отн}$									

По полученным экспериментальным данным рассчитывают приведенную вязкость растворов. Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора полимера. Делают вывод о влиянии низкомолекулярного электролита на зависимость приведенной вязкости раствора желатины от концентрации.

Взаимодействие полииона с низкомолекулярными противоионами приводит к необычному виду зависимости приведенной вязкости раствора полиэлектролита от концентрации. С уменьшением концентрации раствора полиэлектролита его приведенная вязкость увеличивается:



Этот эффект объясняется тем, что разбавление раствора приводит к уменьшению степени экранирования заряда полииона. В результате электростатическое отталкивание зарядов цепи увеличивается, и она разворачивается. Описанный эффект получил название полиэлектролитного набухания. Он может быть устранен добавками электролита, ионы которого вызывают дополнительное экранирование зарядов полииона (на рисунке: кривая 1- без добавки электролита, кривая 2-при добавлении электролита).

Опыт2. Определение молекулярной массы полиэлектролита вискозиметрическим методом

Готовят исходный 1 %-й раствор желатины. Для разбавления исходного раствора желатины водой используют следующие соотношения:

Объем исходного раствора желатины, см ³	0	5	10	15	20
Объем воды, см ³	20	15	10	5	0
Концентрация раствора С, % масс.	0	0,25	0,5	0,75	1,0

Определяют время истечения воды и растворов желатины.

Экспериментальные данные заносят в таблицу:

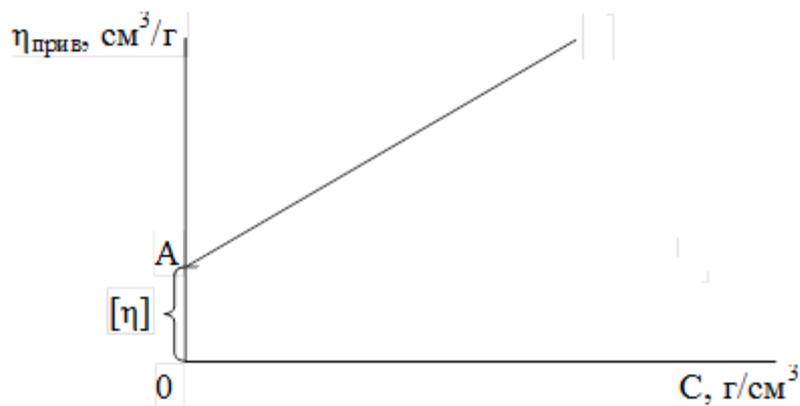
Параметр	H ₂ O	Концентрация раствора, % масс.			
		0,25	0,5	0,75	1,0
Время истечения □ τ _{ср} , с:					
1					
2					
3					
τ _{ср} , с					
τ _{ср} – τ ₀					
η _{уд}					
η _{прив}					

По данным таблицы строят график зависимости η_{прив} – С. Для определения молекулярной массы полимера используют уравнение Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости (характеристическая вязкость); K – постоянная для растворов полимеров данного гомологического ряда в данном растворителе; α – величина, характеризующая форму и плотность клубка макромолекулы в растворе, зависит от гибкости цепей.

График зависимости η_{прив} – С имеет вид:



По отрезку OA, отсекаемому прямой на оси ординат, определяют характеристическую вязкость $[\eta]$. Молекулярную массу желатины рассчитывают по уравнению Марка–Куна–Хаувинка. Для водного раствора желатины в этом уравнении $K=$, $\alpha=$

Лабораторная работа 8

Определение изоэлектрической точки раствора желатины по зависимости оптической плотности раствора от pH среды.

Цель работы: определение изоэлектрической точки раствора желатины по зависимости вязкости и оптической плотности раствора от pH среды.

Реактивы и оборудование: спектрофотометр, кюветы длиной 3 см, универсальный индикатор РКС, конические колбы емкостью 50 мл, пипетки емкостью 10 мл, 1,5%-ый (масс.) раствор желатины, концентрированная и 0,05 М хлороводородная кислота, 0,01М раствор гидроксида калия.

В пронумерованные колбы (1-9) вносят пипеткой по 10 мл отфильтрованного раствора желатины и затем добавляют растворы хлороводородной кислоты, щелочи и воды в следующих объемах:

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем HCl, мл	10	4	1	0,5	–	–	–	–	–
Объем раствора КОН, мл		–	–	–	–	–	3	6	10
Объем воды, мл	–	6	9	9,5	10	9	7	4	–

Определяют величину pH всех приготовленных растворов. Затем определяют оптическую плотность A растворов с помощью спектрофотометра при длине волны $\lambda = 364$ нм. Результаты измерений заносят в таблицу.

Таблица. Результаты измерений pH и оптической плотности растворов желатины для определения изоэлектрической точки.

Номер Колбы	pH раствора	Оптическая плотность D

Растворы из кювет после измерений выливают обратно в колбы. По окончании измерения увеличивают кислотность растворов в колбах 1 и 2, для этого в колбу 1 добавляют одну каплю концентрированной HCl, а в колбу 2 – две капли кислоты и снова измеряют значение pH и D этих растворов.

По данным таблицы строят график зависимости оптической плотности раствора от pH и по максимуму находят изоэлектрическую точку желатины.

Лабораторная работа 9

(работа выполняется как учебно-исследовательская)

Изучение устойчивости и коагуляции дисперсий полимеров.

Цели работы:

- изучить кинетику коагуляции разбавленного латекса (водная дисперсия, содержащая полимеры различной химической природы, по указанию преподавателя)
- определить порог коагуляции методом «минутной мутности»
- изучить коагуляцию концентрированных латексов
- изучить влияние содержания эмульгатора в латексе на его устойчивость.

Задание:

- составить общий план выполнения работы и детальный план выполнения отдельных стадий работы;
- выбрать экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи;
- подобрать необходимые реактивы и оборудование;
- получить экспериментальные данные
- представить расчетные данные и полученные графические зависимости;
- сделать выводы о проделанной работе

Рекомендации по выполнению работы:

Изучение кинетики коагуляции разбавленного латекса.

Пользуясь оптическими методами исследования, приходится сильно разбавлять латекс. Степень разбавления зависит от исходной концентрации каучука и размеров латексных частиц. Так, если исходная концентрация 5 – 40 %, то обычно разбавляют в 10^3 – 10^5 раз. Поэтому необходимо предварительным опытом подобрать разбавление, с тем чтобы оптическая плотность A (мутность τ') имели значение, подходящее для работы на спектрофотометре. Оптическая плотность и мутность связаны соотношением:

$$\tau = \frac{2,3 \cdot A}{l},$$

Где l – толщина измерительной кюветы.

Образец латекса, предназначенный для фотометрических измерений, разбавляют в два приема: в мерную колбу на 100 мл наливают пипеткой некоторый объем исходного латекса, доливают до метки дистиллированной водой или буферным раствором и тщательно перемешивают. Для второго этапа разведения рекомендуется снабдить мерные колбы дополнительными метками. Например, колба имеет метки, соответствующие 99 и 100 мл. В нее помещают 99 мл воды, буферного раствора или раствора электролита (в зависимости от целей эксперимента). Затем вносят 1 мл латекса промежуточного разбавления из первой колбы. После быстрого и тщательного перемешивания содержимое второй колбы переносят в кювету нефелометра и наблюдают за светорассеянием.

Рабочая концентрация латекса не должна быть слишком большой или слишком малой. В первом случае нарушение законов светорассеяния вследствие вторичного рассеяния и поглощения света не позволяет наблюдать истинный ход коагуляционного процесса, во втором – рост мутности в ходе первой стадии коагуляции оказывается незначительным, и закономерности коагуляции плохо выражены. Изменение τ' при коагуляции под действием добавок электролита, близких к пороговой, должно быть не менее $20 \cdot 10^{-3}$ – $30 \cdot 10^{-3}$ единиц мутности.

Исследуемый латекс разбавляют и смешивают с электролитом согласно описанному выше порядку. В момент введения латекса в раствор электролита включают секундомер, дисперсию тщательно и быстро перемешивают, переливают в кювету спектрофотометра и периодически определяют оптическую плотность.

Результаты опыта записывают в таблицу:

Время t от начала коагуляции, мин	A или τ' см^{-1}

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности (или мутности τ') коагулируемой дисперсии от времени (удобно пользоваться логарифмической шкалой времени).

Форма кинетических кривых зависит от состояния латекса. Опыт прекращают, когда τ' системы начинает заметно уменьшаться. Результаты считаются удовлетворительными, если расхождения между параллельными опытами не превышают $\pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ единицы мутности.

Для изучения устойчивости латекса к действию электролитов могут быть рекомендованы следующие концентрации электролитов различной валентности:

Электролит	Пределы концентраций, моль/л
KCl	25 – 1000
MgCl ₂	0,5 – 25
AlCl ₃	0,02 – 0,5

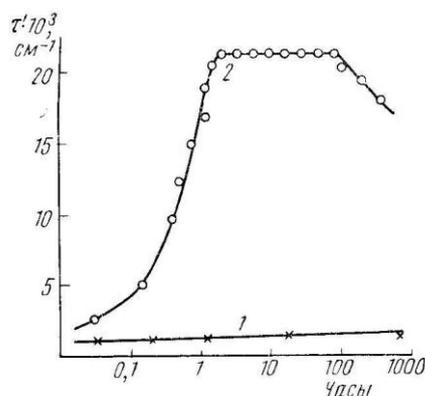


Рис. Кривые коагуляции адсорбционно-ненасыщенного латекса; шкала времени логарифмическая:

1 – без добавления электролита; 2 – коагуляция под влиянием электролита

Предварительно необходимо убедиться, что разбавленный латекс самопроизвольно не коагулирует во время опыта. Для этого готовят «холостую» пробу, не содержащую электролита во второй колбе. Началом опыта считают момент сливания реактивов (дистиллированной воды или буферного раствора и латекса). τ' «холостой» пробы должно оставаться практически постоянным в течение всего времени наблюдения за кинетикой коагуляции латекса электролитом.

Описанным выше способом проводят опыт при нескольких различных концентрациях растворов электролитов. Серия полученных нефелометрических кривых позволяет построить кривую зависимости длительности первой стадии коагуляции от концентрации электролита. Этим методом можно определить порог быстрой коагуляции (ПБК) адсорбционно-ненасыщенного латекса, т.е. ту концентрацию электролита, начиная с которой длительность первой стадии становится постоянной. Из интервала концентраций для какого-либо электролита выбирают шесть концентраций, равномерно распределенных внутри интервала. Снимают для них кинетические кривые коагуляции. При малых добавках электролита достаточно измерять τ' через 5–7 мин. При больших его концентрациях процесс ускоряется, и наблюдения производят чаще. Данные опытов представляют в виде таблицы:

Концентрация электролита С, моль/л	Логарифм концентрации электролита lg С	Длительность t первой стадии коагуляции, мин

Определив из графика область концентраций, где можно ожидать излом на кривой, снимают еще несколько кинетических кривых при концентрациях, лежащих в пределах этой области. Зависимость длительности первой стадии коагуляции от концентрации электролита изображают в виде кривых $t = f(C)$ или $t = f(\lg C)$. Находят на них точку излома. Концентрация электролита, соответствующая этой точке, есть ПБК. То же самое проделывают для электролитов с другой валентностью коагулирующего иона. Далее устанавливают соотношение ПБК под влиянием ионов различной валентности и сравнивают его с известным правилом Шульце–Гарди. Как известно, это соотношение является следствием современной физической теории устойчивости лиофобных коллоидов и формулируется как правило обратной пропорциональности коагулирующих концентраций электролитов шестой степени их валентности:

$$C_I : C_{II} : C_{III} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 64 : 1 : 0,09.$$

Определение порога коагуляции методом «минутной мутности»

Ускоренное определение порога быстрой коагуляции основано на том, что светорассеяние τ' коагулируемой системы через определенный промежуток времени после введения электролита в латекс зависит от концентрации коагулирующего электролита. Пусть, например, τ' коагулируемого латекса измеряется через 1 мин после введения электролита. Назовем эту величину «минутной мутностью» и обозначим ее $\tau'_{\text{мин}}$. На рисунке представлены экспериментальные кривые кинетики коагуляции латекса при различных концентрациях электролита. Если провести сечение по времени, соответствующему одной минуте после начала коагуляции (прямая АВ), то кинетические кривые отсекают на прямой отрезки, определяющие значение $\tau'_{\text{мин}}$ для каждой концентрации коагулирующего электролита. Как видно на рисунке с увеличением концентрации электролита-коагулянта $\tau'_{\text{мин}}$ сначала растет, но по достижении некоторой концентрации последнего практически остается постоянной.

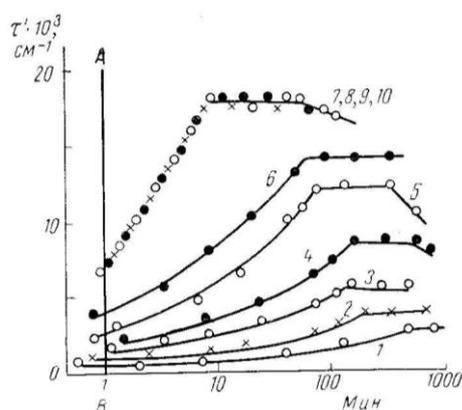
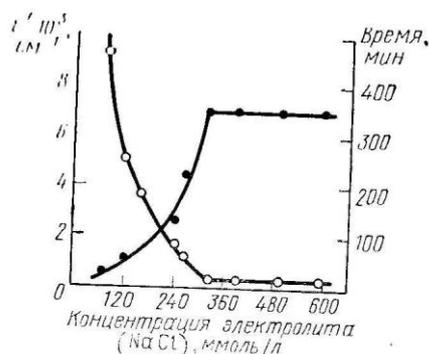


Рисунок: кривые коагуляции латекса СКС-30АР (эмульгатор – некаль, коагулянт NaCl, моль/л): 1 – 70; 2 – 120; 3 – 170; 4 – 180; 5 – 240; 6 – 265; 7 – 320; 8 – 400; 9 – 500; 10 – 600

Пороги быстрой коагуляции латекса электролитом по времени первой стадии коагуляции и по методу «минутной мутности» приведены на рисунке:



Кривая 2 на этом рисунке выражает зависимость $\tau'_{\text{мин}}$ от концентрации электролита, кривая 1 показывает длительность первой стадии коагуляции того же латекса. Как видно на рисунке, излом обеих кривых происходит при одной и той же концентрации электролита, соответствующей порогу быстрой коагуляции.

Таким образом, чтобы определить порог быстрой коагуляции ускоренным методом, в латекс вводят различные количества электролита и определяют $\tau'_{\text{мин}}$ через 1 мин после этого. Строят кривую $\tau'_{\text{мин}} = f(C)$ и по ней находят порог быстрой коагуляции. При таком методе отпадает необходимость строить полные кривые кинетики коагуляции, поэтому время, затраченное на определение, значительно сокращается.

Подбирают рабочую концентрацию латекса. Критерием служит наибольшая τ' , которую может достичь система в ходе коагуляции.

Разведение в 10000 раз следует осуществлять в два приема следующим образом: 1) 1 мл – в колбу 1 на 100 мл; 2) отсюда 1 мл – в колбу 2 на 100 мл).

Следует, однако, помнить, что ПБК зависит от концентрации каучука в латексе. В связи с этим, выполняя серию опытов с одним и тем же образцом латекса, не следует изменять раз принятого разбавления. Рекомендуемый оптимальный прирост светорассеяния $\Delta\tau'$ при определении ПБК ускоренным методом должен быть не меньше $20 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

В колбу, снабженную двумя метками, вносят рассчитанный объем электролита-коагулянта. Доливают водой до метки 99 мл и перемешивают. Пипеткой вносят 1 мл латекса промежуточного разведения и в этот момент включают секундомер. Содержимое колбы после выливания латекса из пипетки еще раз перемешивают и небольшим его количеством споласкивают кювету спектрофотометра. Латекс из колбы, где идет коагуляция, наливают в кювету, помещают ее в камеру спектрофотометра. Все операции должны быть закончены за 30 – 45 сек. Через 45 – 50 сек после начала коагуляции включают нефелометр и точно через минуту определяют $\tau'_{\text{мин}}$ коагулируемого латекса.

Подобным образом измеряют светорассеяние латекса $\tau'_{\text{мин}}$ при всех других концентрациях электролита. Результаты измерений помещают в таблицу:

Количество электролита, мл	Концентрация электролита C , ммоль/л	$\tau' \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$

По этим данным строят график зависимости в координатах « τ' – концентрация электролита-коагулянта» (можно строить график в полулогарифмических координатах « $\tau'_{\text{мин}}$ – логарифм концентрации электролита-коагулянта»).

Следует подчеркнуть, что, определяя ПБК ускоренным методом, все операции при смешении электролита с латексом (интенсивность и время перемешивания, способ вливания) необходимо строго стандартизировать.

Получив ПБК описанным методом для электролитов с разной валентностью проверяют подчинение первой стадии коагуляции адсорбционно ненасыщенного латекса правилу Шульце-Гарди.

Изучение коагуляции концентрированных латексов

Для работы используют 2 – 10 %-ный латекс и электролиты- KCl и MgCl₂.

В сухую колбу вносят пипеткой 5 мл исходного латекса. Перемешивая, добавляют 5 мл электролита. Включают секундомер. Таким образом, коагуляция происходит при концентрации каучука вдвое меньше исходной. Через определенные промежутки времени (1 – 3 мин) из колбы, в которой идет коагуляция, отбирают пипеткой 0,1 мл латекса, вносят в мерную колбу на 50 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и определяют оптическую плотность. В момент разведения водой коагуляция останавливается, так как концентрация электролита-коагулянта падает в несколько сот раз и становится весьма малой. А, определенная с помощью спектрофотометра, характеризует систему в момент разведения взятой из нее пробы. Опыт прекращают, когда А (или τ') начинает падать. Таким образом строят кинетические кривые коагуляции латекса при различных концентрациях электролита, начиная с самой большой, когда процесс пройдет за минимальное время (5 – 7 мин).

Для каждого опыта строят кинетические кривые в координатах $\tau' = f(lgt)$. Определив по кривым время первой стадии коагуляции, строят график $t = f(C)$ зависимости времени первой стадии от концентрации коагулянта, по которому определяют порог быстрой коагуляции концентрированного латекса. Получив значения ПБК для KCl и MgCl₂, можно, как и в предыдущих опытах, проверить подчинение первой стадии коагуляции латекса правилу Шульце-Гарди.

Влияние содержания эмульгатора в латексе на его устойчивость.

В качестве исходного рекомендуется брать латекс с невысокой адсорбционной насыщенностью.

Готовят серию образцов латекса с разной адсорбционной насыщенностью, добавляя в исходный латекс олеат калия из расчета 20-50% на сухое вещество латекса. Определяют ПБК образцов электролитом MgCl₂. Строят график зависимости ПБК от содержания эмульгатора (в % на каучук). Рабочая концентрация латекса должна быть одинаковой во всех определениях. Можно проследить влияние содержания эмульгатора на длительность первой стадии коагуляции, строя кинетические кривые для приготовленных образцов при одной и той же концентрации коагулянта. Результаты представляют графически в координатах «время первой стадии – содержание эмульгатора в % на каучук».

Примерный перечень вопросов для защиты лабораторных работ

Лабораторная работа 1. Методы получения полимеров. Модификация свойств полимеров реакциями в цепях. Получение поливинилацетата. Определение состава и растворимости полученного сополимера.

1. Какими методами получают синтетические полимеры?
2. По каким механизмам протекают процессы полимеризации? Приведите примеры получения полимеров по механизму радикальной, катионной и анионной полимеризации.
3. Приведите количественную характеристику стадии инициирования
4. Каковы закономерности начальной стадии радикальной полимеризации?
5. Что называют сополимеризацией? Приведите выражение для скорости расхода мономеров.
6. Что называют константой сополимеризации?
7. В чем состоит сущность получения полимеров методом поликонденсации. Приведите примеры.

Лабораторная работа 2. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

1. Что называют относительной, удельной, приведенной вязкостью? Приведите формулы для их расчета.
2. Объясните принцип действия капиллярного вискозиметра и вискозиметра Геплера.
3. Как зависит вязкость растворов полимеров от их молекулярной массы, формы

- макромолекул? Напишите уравнение Штаудингера. Для каких систем используют это уравнение?
4. Каким образом определяют предельное число вязкости (характеристическую вязкость)?
 5. Каким образом с помощью уравнения Марка–Куна–Хаувинка определяют молекулярную массу полимера?
 6. Поясните физический смысл констант в уравнении Марка–Куна–Хаувинка
 7. Перечислите методы определения вязкости

Лабораторная работа 3. Исследование кинетики ограниченного набухания полимеров

1. Перечислите специфические свойства растворов высокомолекулярных соединений
2. От каких факторов зависят термодинамические параметры растворения полимеров?
3. При каких условиях возможно самопроизвольное растворение полимеров?
4. Дайте определение понятиям ограниченное и неограниченное набухание
5. Какие стадии включает процесс набухания и каковы их особенности?
6. Приведите формулы для расчета скорости набухания и константы скорости набухания
7. Каким образом рассчитывают степень набухания?

Лабораторная работа 4. Изучение деструкция линейного алифатического полиэфира в растворе.

1. От каких факторов зависят свойства растворов полимеров?
2. Какие растворы считаются разбавленными, полуразбавленными, высококонцентрированными?
3. Изложите основные положения теории Флори-Хаггинса
4. Что характеризует параметр взаимодействия Флори-Хаггинса
5. Осмотическое давление. Второй вириальный коэффициент. Связь второго вириального коэффициента и параметра взаимодействия.
6. Поясните термины: хороший растворитель, плохой растворитель, идеальный растворитель.

Лабораторная работа 5. Определение размеров частиц в водных дисперсиях полимеров (фотометрический метод)

1. Какие оптические методы исследования применяются для определения размера частиц дисперсной фазы?
2. Назовите основные положения теории светорассеяния Рэлея.
3. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах?
4. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея?
5. Что называют мутностью системы?
6. Какова зависимость между мутностью и оптической плотностью?
7. Каким образом с помощью фотометрического метода определяют размеры частиц?
8. Как определяют размер частиц дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Рэлея?

Лабораторная работа 6. Определение электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала латексных частиц

1. Каковы причины возникновения двойного электрического слоя на поверхности

частиц?

2. Что такое электрокинетический потенциал? В каком случае он совпадает с потенциалом Штерна?

6. Какие факторы влияют на величину электрокинетического потенциала?

7. Что понимают под толщиной диффузной части двойного электрического слоя? Чем определяется толщина плотной и диффузной частей двойного электрического слоя?

8. Какими уравнениями пользуются для расчета электрокинетического потенциала?

9. Как определяют электрофоретическую подвижность?

10. В чем состоит сущность метода макроэлектрофореза?

Лабораторная работа 7. Изучение полиэлектролитного набухания полиэлектролита

1. Какие полимеры относятся к полиэлектролитам?

2. Чем обусловлен эффект полиэлектролитного набухания полимеров?

3. Приведите график зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера-полиэлектролита.

4. Каким образом можно устранить полиэлектролитное набухание?

5. Объясните принцип действия капиллярного вискозиметра

6. Каким образом определяют предельное число вязкости (характеристическую вязкость)?

7. Каким образом с помощью уравнения Марка–Куна–Хаувинка определяют молекулярную массу полимера?

8. Поясните физический смысл констант в уравнении Марка–Куна–Хаувинка

Лабораторная работа 8. Определение изоэлектрической точки раствора желатины по зависимости оптической плотности раствора от pH среды.

1. Приведите классификацию полиэлектролитов

2. Какие полимеры являются полиэлектролитами?

3. В чем заключаются особенности белков как полиамфолитов?

4. Какие внутримолекулярные взаимодействия влияют на конформацию макромолекулы полиэлектролита?

5. В чем заключается сущность явления полиэлектролитного набухания?

6. Как зависит вязкость раствора полиамфолита от величины pH?

7. Что называется изоэлектрической и изоионной точкой полиамфолита?

8. Какими методами определяют изоэлектрическую точку полиамфолита?

9. Приведите примеры природных полимеров, охарактеризуйте области их применения

Учебно-исследовательская лабораторная работа 9. Изучение устойчивости и коагуляции дисперсий полимеров.

1. Какие экспериментальные и расчетно-теоретические методы были использованы при изучении устойчивости и коагуляции водной дисперсии полимера?

2. Опишите теоретические основы выбранного физико-химического метода нарушения агрегативной устойчивости водной дисперсии полимера.

3. Опишите теоретические основы выбранного физико-химического метода повышения агрегативной устойчивости водной дисперсии полимера.

4. Сопоставьте полученные результаты с имеющимися в литературе данными по агрегативной устойчивости латексов.

5. Охарактеризуйте современные разработки, приведенные в патентной литературе по повышению агрегативной устойчивости водных дисперсий каучуков.

6. Охарактеризуйте современные разработки, приведенные в патентной литературе по коагуляции латексов электролитами для выделения из них каучуков.

7. Каковы перспективы и возможности использования коагуляции как метода получения каучуков в производственных условиях?