

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька

**ФІЗИКА І ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

**Методичні рекомендації**

до виконання лабораторних робіт з дисципліни студентами  
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Дніпро  
НТУ «ДП»  
2020

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**



**ФАКУЛЬТЕТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК ТА ТЕХНОЛОГІЙ**  
*Кафедра хімії*

О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька

**ФІЗИКА І ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

**Методичні рекомендації**

до виконання практичних робіт з дисципліни студентами  
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Дніпро  
НТУ «ДП»  
2020

Фізика і хімія високомолекулярних сполук. Методичні рекомендації до виконання практичних робіт з дисципліни студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія / О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Дніпро : НТУ «ДП», 2020. – 50 с.

Автори:

О.Ю. Светкіна, д-р техн. наук, проф.;

С.М. Лисицька, канд. с.-г. наук, доц.

Затверджено методичною комісією зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» (протокол № від 2021) за поданням кафедри хімії (протокол №. 2021).

У методичних рекомендаціях подано теоретичні відомості й практичні завдання з дисципліни «Фізика і хімія високомолекулярних сполук» як розділу хімічної науки. Видання має на меті допомогти студентам засвоїти особливості хімічної будови й властивості ВМС, зрозуміти загальні принципи технології синтезу ВМС та полімерів для набуття професійної освіти на основі компетентнісного підходу та сформувати здатність вмілого виконання технічних завдань у хімічній галузі.

Відповідальна за випуск завідувач кафедри хімії, проф., д-р техн. наук,  
О.Ю. Светкіна.

## ПЕРЕДМОВА

Пропоновані методичні рекомендації мають на меті допомогти студентам у вивченні спеціальної дисципліни “ Фізика і хімія високомолекулярних сполук”, положення якої слугують теоретичною основою засвоєння інших дисциплін, зокрема хімії (органічної, неорганічної, аналітичної), механохімії, фізики, матеріалознавства, кристалохімії. Вивчення матеріалу дисципліни передбачено освітньою програмою підготовки студентів 3-го курсу за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Засвоєння особливостей будови та технології ВМС дозволяє студентам набути уявлення про найважливіші типові процеси хімічної технології, зокрема на спрямованість синтезу полімерних матеріалів та інших органічних речовин.

Опанування теоретичних основ і практичних навичок для визначення властивостей ВМС, їх активності, сорбційної місткості, термостабільності, механічної міцності, характеру пористої структури та їхнього фазового складу, дозволить майбутньому інженеру-технологу хімічної промисловості встановлювати взаємозв'язок між кінетичними особливостями та механізмом їхньої хімічної переробки, а також оцінювати здатність успішно здійснювати хімічний синтез матеріалів, необхідних для вдосконалення наявних і створення новітніх технологій.

Усі перелічені аспекти сприяють формуванню в здобувачів освіти усвідомлення процесів і чіткого уявлення про об'єкти інженерної діяльності, про будову та властивості речовин.

Методичні матеріали включають тематику й зміст практичних робіт, контрольні завдання, виконання яких допомагає засвоїти теоретичні основи дисципліни, а також доповнюють і пояснюють її матеріал, дають поради до вивчення спеціальної літератури.

Для виконання лабораторних робіт студентам необхідно опрацювати матеріал лекційного курсу й літературних джерел. Для контролю набутих знань вони мають виконувати тестові завдання, складати аналітичні таблиці, схеми, підготувати індивідуальний презентаційний матеріал про властивості та технологію ВМС, написати модульну контрольну роботу.

Завдання студенти виконують у робочих зошитах. До кожної лабораторної роботи додано перелік питань з теоретичного курсу, завдання у вигляді аналітичних таблиць, презентацій для перевірки набутих знань та самоконтролю.

## **1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ДЛЯ РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ**

1. Під час проведення дослідів хімічні реактиви, необхідні для роботи, розміщують на столах, а реактиви загального користування – у витяжній шафі.
2. Після цільового використання будь-якого розчину склянку з його залишком закривають і ставлять на місце.
3. Заборонено зливати невикористаний реактив у ту саму склянку.
4. Під час виконання дослідів необхідно стежити, щоб хімічні реактиви не потрапляли на обличчя, руки, одяг.
5. Належить обережно поводитись зі скляним хімічним посудом, у тому числі з предметними та покривними стеклами, якими можна легко порізатись.
6. Робоче місце слід підтримувати в чистоті, не захаращуючи його зайвими речами.
7. Кожний студент повинен працювати на закріпленому за ним робочому місці; не допускається перехід на інше місце без дозволу викладача.
8. Забороняється працювати в лабораторії без нагляду викладача або лаборанта, а також у невстановлений час без їхнього дозволу.
9. Виконання практичної роботи студенти можуть розпочати тільки після отримання інструктажу з техніки безпеки і протипожежні засоби та дозволу викладача.
10. Перед початком роботи необхідно усвідомити методику її виконання та звернути особливу увагу на правила безпеки щодо користування нагрівальними приладами, реактивами, скляним посудом.
11. Виконувати роботу потрібно акуратно, уважно, чітко дотримуватись методичних рекомендацій, раціонально використовувати відведений для дослідів час.

## 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФІЗИКИ І ХІМІЇ ВМС

### 2.1. Загальні відомості про ВМС та полімери

**Високомолекулярні сполуки (ВМС)** – це хімічні речовини, що мають молекулярну масу від декількох тисяч до кількох мільйонів а.о.м. Оскільки молекули ВМС мають великі розміри (довжину), їх називають *макромолекулами*. Термін "високомолекулярна сполука" застосовують, як правило, щоб підкреслити надзвичайно високу молекулярну масу.

Основну частину ВМС складають полімери. Окрім них достатньо велику молекулярну масу мають і деякі речовини неpolімерної природи, наприклад, таніни, білки, полісахариди, нуклеїнові кислоти та ін.

**Полімери** – це високомолекулярні хімічні сполуки – макромолекули, які зосереджують у собі елементарні ланки (мономери), з'єднані між собою міцними хімічними зв'язками, внаслідок чого утворюється група однакових атомів.

Макромолекули *полімерів* являють собою довгі ланцюгові структури з мономерів, міцно зв'язаних ковалентними зв'язками, що забезпечує їм більшу гнучкість.

Схематично формула всякого полімеру має такий вигляд:

$[M]_n$ , де  $M$  – хімічна будова мономера;  $n$  – показник ступеня полімеризації (-полі-).

Мономери – це низькомолекулярні сполуки з певною групою атомів та наявністю однієї або кількох подвійних зв'язків (наприклад, етени: етилен  $CH_2=CH_2$ , арени: стирол  $C_6H_5-CH=CH_2$ , та їх похідні: вінілхлорид  $CH_2=CH-Cl$ , тетрафторетилен  $CF_2=CF_2$ ).

Між молекулами полімерів діють більш слабкі фізичні сили (міжмолекулярні, водневі зв'язки).

Молекулярна маса макромолекул полімерів може становити від 5 тис. до 1 млн.

З огляду на великі розміри макромолекул, властивості полімерів зумовлені не тільки хімічним складом, а й будовою молекул, їх взаємним просторовим розміщенням.

**Фізико-хімічна характеристика полімерних матеріалів** є критерієм їхньої якості та експлуатаційної здатності.

Основними способами синтезу полімерів є *полімеризація* та *поліконденсація*.

*Полімеризація* – це процес хімічного з'єднання мономерів одного типу в одну макромолекулу, що не веде до зміни їх складу.

*Поліконденсація* – це процес утворення полімеру з молекул одного чи кількох мономерів унаслідок хімічних реакцій, у яких беруть участь функціональні групи ( $-COH$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ) з виділенням вторинних низькомолекулярних сполук ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  тощо).

Залежно від будови мономерів, задіяних у процесі поліконденсації, розрізняють такі типи реакцій:

а) за участю одного мономера, молекули якого містять дві різні функціональні групи, наприклад,  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти:



б) з наявністю двох різних мономерів, молекули кожного з яких включають певну функціональну групу  $-\text{OH}$ , наприклад, утворення фенолформальдегідної смоли, котре шляхом конденсації відбувається в два етапи: спочатку фенол ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ ) з'єднується з формальдегідом ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ), утворюючи оксибензиловий спирт, а далі, конденсуючись з молекулою фенолу, перетворюється після відщеплення молекули води на термопластичну смолу;

в) які передбачають взаємодію двох різних за будовою мономерів, молекули кожного з яких містять по дві однотипні функціональні групи, наприклад, гексаметилендіамін  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$  та адипінову (дикарбонову) кислоту  $-\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ .

**Полімери прийнято класифікувати за такими ознаками:**

- походженням;
- складом;
- формою макромолекул;
- з огляду на вплив нагрівання;
- з огляду на вплив електричного поля.

**1. За походженням** полімери бувають *природні органічні* (рослинні: каучук, бавовна, шовк і тваринні – шкіра, шерсть); *природні мінеральні* (азбест, графіт, алмаз, слюда); а також *синтетичні*, котрі виготовляють шляхом хімічного синтезу з продуктів хімічної переробки нафти, природного газу та кам'яного вугілля.

**2. За складом** полімери поділяють на такі групи:

- органічні;
- елементарноорганічні;
- неорганічні.

*Органічні полімери*, у свою чергу, поділяються на *карбололанцюгові*, їхні молекулярні ланцюги формуються тільки з вуглецевих атомів, та *гетероланцюгові*, коли, крім вуглецю, у макромолекулі наявні атоми інших елементів, що суттєво змінює їхні властивості (див. табл. 1).

Наприклад, наявність *атомів кисню* веде до підвищення гнучкості ланцюга; *атомів сірки* – до збільшення газопроникності; *атомів хлору і фосфору* – до створення вогнестійкості; *атомів фтору* – хімічної стійкості.

*Карбололанцюгові полімери* (поліетилен, полівінілхлорид, полістирол та ін.) синтезують шляхом полімеризації вуглецевих атомів мономерів у макроланцюг.

*Гетероланцюгові полімери* (наприклад, фенолформальдегідні смоли) синтезують реакціями поліконденсації.

### 3. ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ

#### Лабораторна робота № 1

**Тема:** Ідентифікація органічних полімерних матеріалів під впливом нагрівання

**Мета роботи:** ознайомитись з методами визначення природи полімеру, з якого виготовлені дослідні матеріали за такими ознаками: характером горіння, за кольором полум'я у зоні горіння і запахом продуктів піролізу.

**Матеріали та реактиви:** набір зразків полімерних матеріалів, лакмусовий папірець.

**Прилади та обладнання:** технічні ваги, спиртівка, пробірка з термостійкого скла із шліфом та пробкою, мідний дріт.

#### Теоретичні положення

На практиці перед технологом може постати завдання визначення природи полімеру, з якого виготовлений покривний матеріал, пластиковий виріб та ін. Не дивлячись на те, що це дуже непросте завдання навіть для хіміка-аналітика, в першому наближенні для найбільш поширених полімерних матеріалів можна досить швидко вирішити це питання щодо його поведінки в зоні нагрівання і за виглядом та запахом продуктів піролізу. Так, наприклад, полімери і сополімери вінілхлориду унаслідок перебігу термічного процесу виділяють газоподібний гідроген хлорид; нітроефіри целюлози дуже інтенсивно горять з виділенням оксидів азоту; ацетати целюлози, згоряючи мають запах паленого паперу тощо.

Зміна стану полімерів під час нагрівання відбуваються завдяки тому, що підвищення температури збільшує запас середньої теплової енергії їх макромолекул, а це сприяє підвищенню їхньої рухливості. Враховуючи те, що макромолекули полімерів дуже сильно пов'язані одна з одною, то при нагріванні вони не відокремлюються повністю і не можуть незалежно рухатися. Повний розрив з'єднаних макромолекул полімеру по усій довжині ланцюга можливий тільки під дією такої кількості енергії, яка більше енергії хімічних зв'язків основного ланцюга. Це означає, що відірвати молекули полімеру одну від одної можливо тільки при повній деструкції хімічних зв'язків, тобто в умовах високої температури. Проте, на допомогу для переміщення макромолекул приходять така їх властивість як гнучкість, яка обумовлюється великою довжиною.

За реакцією полімерів на вплив нагрівання виділяють термопластичні (термопласти) й термореактивні (реактопласти).

*Термопласти* – це полімери, що внаслідок дії температур, зазнають зворотної термічної деструкції. Власне під впливом високої температури вони здатні багато разів переходити у в'язкоплинний стан, а значить, можливе багатократне повторення термообробки цих матеріалів. Наприклад, до таких відносяться лінійні поліаміди (капрон, нейлон) і фторорганічні полімери (фторопласт, тефлон).



До практичних переваг використання *термопластів* належать такі: удароміцність; вібропоглинальні властивості; хімічна стійкість до лугів, органічних розчинників; низький коефіцієнт тертя (антифрикційність), що дозволяє виготовляти з них деталі для вузлів тертя, зокрема підшипників, вкладишів.

*Реактопласти* (фенолформальдегідні та епоксидні смоли) в умовах впливу високих температур зазнають термічної деструкції без переходу в рідкий стан, далі незворотно твердіють і не можуть підлягати повторній термообробці.

В багатьох процесах хімічної технології застосовується високотемпературне перетворення матеріалів в інертній атмосфері, так званий, *піроліз*. Піроліз використовують як для утилізації відходів, так і для отримання цінних продуктів.

Піроліз – це комплекс хімічних реакцій розкладання, що протікають при високих температурах (без доступу кисню). Полімери розкладаються повністю при температурах понад 650 °С. На відміну від простого спалювання на повітрі, при горінні в вищеозначених умовах не утворюються небезпечні гази (наприклад, діоксин) і навколишня атмосфера не піддається забрудненню.

Піроліз полімерів здійснюється їх нагріванням в межах температур 1100 – 1400 °С без доступу повітря і дозволяє отримати висококалорійне паливо, сировину й напівпродукти, які можна використовувати у різних технологічних процесах, а також утворюються мономери для можливого синтезу полімерів. Наприклад, внаслідок піролізу відходів поліетилену утворюються наступні цінні продукти, %: етилен – 25, метан – 16, бензол – 12, пропілен – 10. Піроліз полімеру найкраще проводити в умовах вакууму та високої температури. Для ідентифікації продуктів, що утворюються, можна використати ті ж самі методи, які застосовують при аналізі органічних речовин. Корисним є поєднання піролізу з подальшим газо-хроматографічним, мас-спектрометричним або ІК-спектрометричним аналізами.

### ***Методика дослідження***

Нагрівання обраних зразків полімерного матеріалу проводять двома способами, а саме спалюють у полум'ї спиртівки і шляхом піролізу. За характером горіння і по запаху і зовнішньому вигляду продуктів піролізу визначають природу полімеру, з якого виготовлені зразки.

Під час піролізу зразка полімеру індикацію реакції продуктів розкладу можна проводити за допомогою вологого лакмусового папірця.

Слабокислі пари утворюються при розкладанні похідних целюлози, сильно кислі – з полівінілхлориду і його сополімерів. Лужне середовище характерне для азотовмісних полімерів (поліамідів, полиуретанов). Нейтральні продукти розкладання виділяються при піролізі поліолефінів, каучуків, поліефірів.

В табл. 1. наведені дані про характер горіння та зовнішні ознаки продуктів піролізу ряду найбільш поширених полімерів.

Таблиця 1

**Ідентифікація полімерів за реакцією на вплив нагрівання**

Полімер	Поведінка в зоні полум'я	Характеристика полум'я	Характер горіння	Поведінка при піролізі	Запах продуктів термічної деструкції
Поліетилен	Горить і після видалення з полум'я	Світне, голубого кольору з жовтою верхівкою	Невелика кількість кіптяви, розплав капає	Плавиться, на стінках пробірки конденсується рідина, яка застиває при охолодженні	Парафіну, що горить
Поліпропілен	Аналогічна	Аналогічна	Подібний	Аналогічна	Парафіну, що горить, але більш ароматичний
Полівініл-ацетат	Аналогічна	Жовте з іскрами	Невелика кількість кіптяви	Розкладається з утворенням рідких продуктів	Оцтової кислоти
Полістирол	Аналогічна	Світне, оранжево-жовте	Багато кіптяви, при підпалюванні вспалахує, горить легко	Плавиться, на стінках конденсується рідина	Цветочный (стирола)
Поліметил-метакрилат	Аналогічна	Синє	Невелика кількість кіптяви, горить з потріскуванням	Плавиться, пузириться при розкладанні	Сильний квітково-плодовий
Триацетат целюлози	Аналогічна	Жовте	Легкий дим, горить легко	Плавиться з виділенням білого диму, кипить й обуглюється	Оцтової кислоти
Целюлоза целофан	Аналогічна	Аналогічна	Подібний	Розкладається	Горілого паперу
Нітрат целюлози	Аналогічна	Що яскраво світиться	Спалахує, горить швидко, розбрикуванням іскр, без диму і кіптяви	Розкладається з виділенням бурих оксидів азоту	Оксидів азоту
Поліуретан	Аналогічна	Синювате з жовтими краями	Легкий дим	Розкладається	Гострий
Полімери і сополімер вінілхлориду	Горить, але при видаленні полум'я гасне	Зелене с голубою верхівкою	Немного білого дима	Розм'якшується, розкладається з виділенням білого диму	Дуже різкий (гідроген хлориду)

**Порядок виконання роботи**

На кінці очищеного і заздалегідь прожареного мідного дроту роблять петлю, в якій закріплюють зразок аналізованої полімерної плівки або пластика

(вагою до 0,1 г) і вносять його в середню безбарвну частину полум'я пальника або спиртівки. Якщо зразок запалюється і горить, то виводять зразок на дроті з полум'я і продовжують спостереження. Відмічають характер горіння (горить, не горить або самозатухає), колір полум'я, його форму, наявність диму, кіптяви, зольного залишку. Спостереження порівнюють з даними табл. 1.

Для проведення піролізу полімерний зразок (вагою до 0,02 г) поміщають на дно пробірки з термостійкого скла з шліфом і нагрівають в середній частині полум'я спиртівки впродовж 5 хв. Під час цієї процедури полімер починає розкладатися і леткі продукти, що утворюються, заповнюють об'єм пробірки.

Перед визначенням запаху продуктів розкладання отвір пробірки закривають пробкою і перевертають пробірку догори дном. Це полегшує визначення запаху у разі утворення невеликої кількості пари. Через 1–2 хв. пробку відкривають і обережно вдихають запах продуктів розкладання. Власні спостереження порівнюють з даними табл. 1 і роблять висновок про природу наявних зразків полімерів.

### **Завдання:**

1. Ідентифікувати полімер за реакцією на вплив різних умов нагрівання (полум'я спиртівки і піроліз) за даними табл. 1 і зробити відповідний висновок про його природу.

2. Написати структурну формулу кожного ідентифікованого полімеру, назвати його за номенклатурою ІЮПАК та вказати до якого класу органічних сполук він відноситься.

### **Оформлення звіту**

Звіт повинен містити короткий опис спостережень за змінами, що відбуваються в процесі роботи.

У висновках необхідно дати пояснення змінам стану полімерів під час нагрівання, що спостерігаються.

### **Контрольні питання**

1. Яким чином впливають температурні умови на стан полімерів?
2. Як практично використовують процес нагрівання полімерів?
3. Що являє собою піроліз полімерів?
4. Які речовини-продукти утворюються внаслідок піролізу полімерів і від чого залежить їх склад?
5. Як класифікують полімери за реакцією на вплив нагрівання?
6. За якими параметрами характеризують полімери залежно від впливу умов нагрівання?
7. Чому у зоні нагрівання застосовують мідний дрот як носій фіксації полімеру?
8. Чому поведінка багатьох полімерів у зоні полум'я подібна?
9. Яка природа кіптяви, що утворюється під час горіння полімерів?
10. З якими аналітичними методами можна використовувати піроліз і чому?

## Лабораторна робота 2

### **Тема: Вивчення полімераналогічних перетворень на прикладі іонообмінних процесів у синтетичних іонітах**

**Мета роботи:** ознайомитись 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.

#### **Матеріали та реактиви:**

міді гідроксохлорид – 1 г (в перерахунку на безводний продукт);  
тринатрійфосфат 12-ти водний – 4 г (в перерахунку на 100%-ий продукт);  
3,5%-ий розчин хлоридної кислоти (чда) – 150 мл;  
4%-ий водний розчин натрію гідрооксиду (чда) – 150 мл;  
0,1 Н водний розчин HCl – 0,5 л;  
0,1 Н водний розчин NaOH – 0,5 л;  
індикатор фенолфталеїн;  
індикатор метилоранж;  
багатофункціональна смола сульфокатіоніт "КУ 2-8" – 25 см<sup>3</sup>;  
аніоніт "АВ-17" – 25 см<sup>3</sup>;  
вода дистильована.

#### **Посуд та інструменти:**

колонка іонообмінна у збірці (див. рис.) – 2 шт.; скляні ємності 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.; мензурка на 500 мл – 2 шт.; колба мірна на 250 мл – 2 шт.; лійка з широким носиком – 2 шт.; воронка Бюхнера – 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:**

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

## Теоретичні положення

*Іонний обмін* – це зворотна хімічна реакція, під час якої відбувається обмін іонами між твердою речовиною (іонітом) і розчином електроліту. *Іонний обмін* може відбуватися як в гомогенному середовищі (в істинному розчині електроліту), так і в гетерогенному, в якому один з електролітів є твердим (при контакті розчину електроліту з іонітом та ін.). Окремим випадком іонного є катіонний обмін, під яким в хімії розуміють зворотний процес стехіометричного обміну іонами між двома контактуючими фазами.

Основні принципи іонного обміну базуються на використанні високомолекулярних іонітних матеріалів (*іонітів*), зокрема катіонообмінних смол – синтетичних органічних іонітів.

*Іонітами* називають нерозчинні високомолекулярні речовини та сітчасті полімери різного ступеню зшивання, що мають нерухому мікро- або

макропористу структуру – матрицю, ковалентно пов'язану з іоногенними групами. Завдяки наявності в каркасі іонітів спеціальних функціональних груп, вони здатні до реакцій іонного обміну. Іншими словами, *іоніти* здатні поглинати з розчину позитивні або негативні іони в обмін на еквівалентні кількості інших іонів, що містяться в *іоніті* і мають заряд того ж знаку. Іонітні матеріали за знаком заряду іонів, які обмінюються, поділяють на *катіоніти* (вони містять катіони водню  $H^+$  або металів) й *аніоніти* (в яких наявні іони гідроксилу  $OH^-$  або кислотні залишки). Здатність іонітів до обміну іонами з розчином визначається їх будовою.

Так, кислотний тип іоногенних груп  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-PO_4H_2$  визначає заряд іоніту та характер обмінюваних іонів як катіонів.

Кінетика іонного обміну визначається швидкістю протікання іонообмінної реакції. На швидкість іонообмінного процесу впливають такі чинники:

- доступність фіксованих іонів усередині каркасу іоніту;
- розмір гранул іоніту;
- температура в системі;
- концентрація розчину і т. д.

Загальна швидкість процесу іонного обміну може бути розглянута як сукупність процесів, що відбуваються у розчині (дифузія протиіонів до зерна та від зерна іоніту) і в іоніті (дифузія протиіонів від поверхні до центру зерна іоніту та в зворотному напрямі; а також обмін протиіонів іоніту на протиіони з розчину).

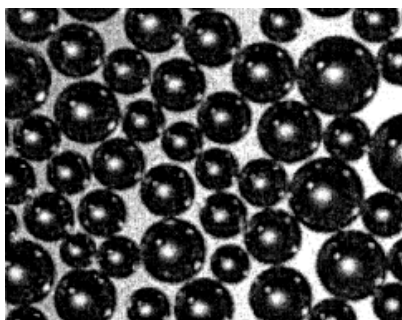


Рис. 1. Зерна матриці іоніту

Отриману матрицю обробляють хімічними реагентами, прищеплюючи до неї спеціальні функціональні групи, що заміщають у бензенових циклах іони водню і які здатні до дисоціації у розчинах (див. рис. 2).

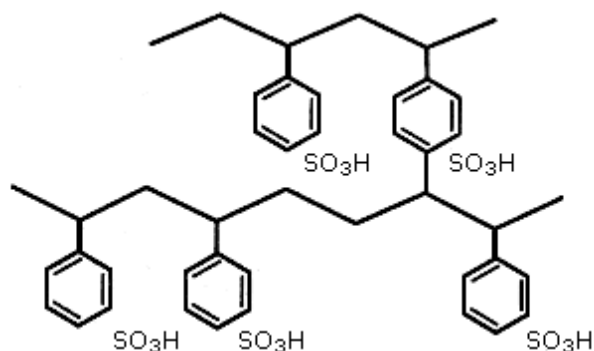


Рис. 2. Структура матриці іоніту з прищепленими функціональними сульфогрупами на бензенових циклах

Фіксований на матриці іон (частина функціональної групи) визначає виникнення заряду і носить назву потенціалотвірного. Заряд каркасу матриці

компенсується зарядом іонів протилежного знаку, що звуться протиіонами (див. рис. 3).

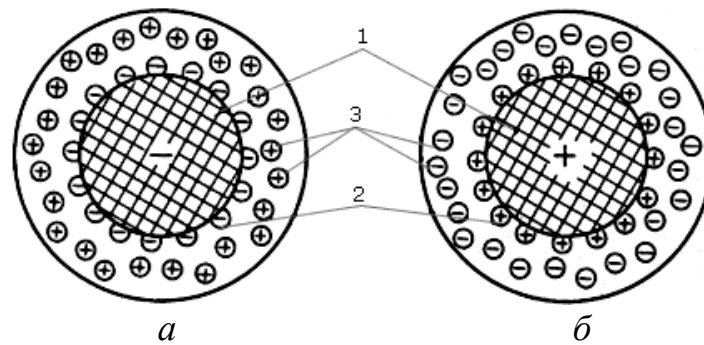
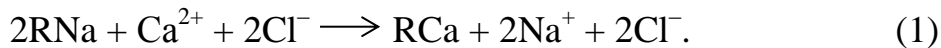


Рис. 3. Структура об'ємного елемента (зерна) іонітів:  
а – катіоніту; б – аніоніту; 1 – матриця; 2 – потенціалообразующие фиксированные ионы; 3 – ионы диффузного слоя

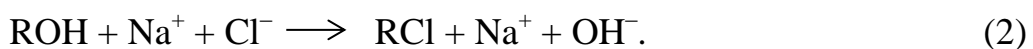
Протиіони утворюють дифузний шар, вони рухливі навколо матриці і можуть бути замінені іншими іонами із зарядом того ж знаку. Поява потенціалотвірних іонів і протиіонів може відбуватися не лише за рахунок дисоціації функціональних груп (наприклад,  $-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow -\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$ ), але й завдяки адсорбції з розчину функціональними групами іонів якого-небудь заряду (наприклад,  $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$ ). Зазвичай матрицю з фіксованими іонами позначають символом R, а протиіон – хімічним символом, наприклад,  $R\text{Na}$  – катіоніт з обмінним іоном (протиіоном) натрію, а  $RO\text{H}$  – аніоніт з обмінною гідроксильною групою. З використанням таких символів типова реакція катіонного обміну записується так:



Зворотність процесів обміну іонів дозволяє багаторазово використовувати дорогі іоніти в технології обробки води, що можна показати на прикладі катіонообмінної реакції (1). Після заміни катіонів  $\text{Na}^+$  в катіоніті іонами  $\text{Ca}^{2+}$  (пряма реакція) зазвичай здійснюють зворотний процес – регенерацію, що призводить до відновлення здатності катіоніту витягати з оброблюваної води іони  $\text{Ca}^{2+}$ .

Реакція (1) відбувається, наприклад, при з'якшуванні води за допомогою катіоніту. В початковій натрієвій формі катіоніт поглинає з розчину іони накипу кальцію в обмін на іони  $\text{Na}^+$ .

Аналогічно можна записати реакцію обміну аніонами на аніоніті, наприклад за таким рівнянням:



З огляду на викладене, іоніт можна представити як твердий електроліт, нерухомий каркас якого являє собою одну його частину, а рухливі проти іони – іншу. Отже, реакція іонного обміну відповідає правилам, що діють для реакцій звичайних електролітів, а саме, принципам еквівалентності обміну іонів і зворотності цього процесу. Крім того, в іонообмінній технології велику роль

відіграє здатність до переважної адсорбції одних іонів у порівнянні з іншими, що має назву селективності (вибірковості), а швидкість встановлення іонообмінної рівноваги відповідає кінетиці іонного обміну.

Дифузія крізь плівку і в зерні іоніту відбувається при різних швидкостях, тому визначити швидкість обміну можуть ці два процеси: дифузія іонів усередині зерна та дифузія у плівці (рис.4).



Рис. 4. Схема дифузії іонів крізь плівку і усередині зерна

*Основні галузі використання іонітів:*

- для зм'якшення і знесолення води у водопідготовці;
- для розділення і виділення кольорових та рідкісних металів в гідрометалургії;
- в процесах очищення та демінералізації стічних вод;
- для розділення й очищення різних речовин в хімічній промисловості;
- в каталітичних процесах.

### **Порядок виконання роботи**

Виконання лабораторної роботи включає декілька стадій.

**1. Кондиціювання.** Перед використанням іонітів всі їхні товарні форми підлягають підготовці, а саме кондиціюванню. Кондиціювання необхідно проводити безпосередньо у колонці, в якій іоніт буде експлуатуватися.

Для переведу *сульфокатіоніту КУ 2-8* в  $H^+$ -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.

Для переведу *аніоніту АВ-17* в  $OH^-$ -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 лабораторного приладу для проведення роботи** (див. рис. 5). Вона складається з іонообмінної колонки 1, заповненої іонітом 2, напірної ємності для елюенту 3, регульовального гвинтового затиску 4, дозатора 5 і мірного циліндра-приймача елюенту 6. Попередньо кондиційований іоніт у кількості близько до  $20\text{ см}^3$  відокремлюють від поверхневої вологи на лійці Бюхнера 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.

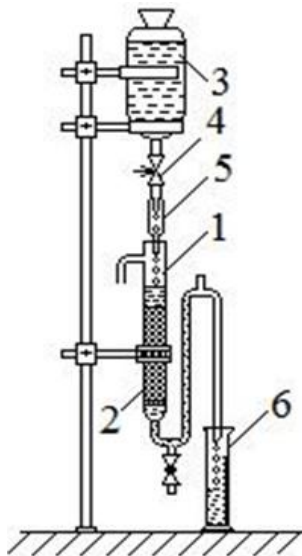


Рис. 5. Прилад для проведення іонообмінних процесів:

Завантаження іоніту в колонку здійснюють за 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 мм, 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 об'єму води, попередньо відміряного і кількісно зібраного після завантаження іоніту.

### 3. Приготування робочих розчинів (елюентів).

Для роботи з катіонітом *КУ 2-8* готують 250 мл 0,05 Н водного розчину міді (II) хлориду. Для цього наважку 0,84 г (у перерахунку на безводний  $\text{CuCl}_2$ ) переносять у мірну колбу на 250 мл, розчиняють дистильованою водою і доводять об'єм до мітки.

Для роботи з аніонітом *АВ 17-8* готують 250 мл 0,1 Н водного розчину тринатрійфосфату. Для цього наважку 3,17 г (у перерахунку на 100%-ий  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 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  $20 \text{ см}^3$  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 *KV 2-8* аліквоту титрують 0,1 Н NaOH з наявності індикатора метилоранжу до переходу забарвлення з червоного у жовто-помаранчевий, і далі з додаванням 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 *AB 17-8* аліквоту титрують 0,1 Н HCl: спочатку в присутності фенолфталеїну до знебарвлення, і далі – у присутності метилоранжу до зміни забарвлення жовто-помаранчевого на червоне. Записують кількість кислоти (титранту) до точок еквівалентності за наявності фенолфталеїну і метилоранжу.

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

### Обробка результатів

За результатами титрування у пробах елюенту визначають концентрацію *C* кислоти (сульфокатіоніт) або основи (аніоніт) ( $\text{м-екв}/\text{см}^3$ ) за формулою:

$$[C] = \frac{N \cdot V}{V_{al}},$$

де *N* – нормальність титранту екв/л; *V* – об'єм титранту до точки еквівалентності, мл; *V<sub>al</sub>* – об'єм аліквоти, мл.

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

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 дати характеристику формі вихідної кривої та наявності двох точок еквівалентності.

## Контрольні питання

1. Які речовини називають іонітами?
2. На які групи і за якими критеріями класифікують іоніти?
3. Поясніть, що являють собою реакції іонного обміну.
4. Назвіть чинники, які впливають на швидкість іонообмінного процесу.
5. Які фізичні і хімічні властивості, характерні для іонітів?
6. Назвіть найбільш поширені методи отримання катіонітів і аніонітів.
7. У чому полягає принципова відмінність катіонітів, аніонітів і амфолітів?
8. За якими показниками можна характеризувати іоніти?
9. У яких галузях, застосовуються синтетичні іонітні смоли?
10. Які існують методи аналізу іонітів?

### Лабораторна робота № 3

#### Тема: Дослідження релаксаційних і деформованих процесів в полімерах

**Мета роботи:** вивчити залежності тривалості процесів релаксації напруження і деформації в високоеластичних полімерних тілах від характеру механічного навантаження та ознайомитись з методами кількісної оцінки характеристик структури рідкозшитих еластомерів за значеннями рівноважних показників деформації і напруження.

**Матеріали та реактиви:** зразки еластомерів у вигляді стрічок, джгутів або трубок з постійним поперечним перерізом товщиною 1–2 мм – 3 шт.;

**Обладнання, прилади:** штатив (не менше 1 м) з трьома лапами й гачком; ваги електронні з діапазоном вимірювань від 0 до 5000 г; секундомір; лінійка вимірювальна на 50–60 см; штангенциркуль; затискач з гачком – 2 шт.; вантажі з гачками для підвішування масою 1,5–4 кг – 3 шт.

#### Теоретичні положення

**Фізико-механічні властивості полімерів** називають *релаксаційними*. Вони залежать від часу дії та швидкості навантаження. Це обумовлено особливостями будови макромолекул полімерів.

*Релаксаційні властивості полімерів* характеризуються тим, що внаслідок дії сили напруження змінюється їх просторова форма (може відбуватися як розпрямлення, так і розкручування ланцюгів макромолекул), переміщення молекулярних пачок або інших надмолекулярних структур. Усі ці динамічні зміни відбуваються за певним часом. При цьому відновлення рівноваги, тобто *релаксація*, досягається не швидко. Практичне значення мають варіанти *релаксації* під час дії незмінного відносного розтягування аморфного еластичного матеріалу, а також коли його повзучість має місце при постійному навантаженні у статичних умовах. Отже, якщо еластичний матеріал миттєво довести до стану деформації ( $\epsilon$ ), і останню постійно підтримувати, то унаслідок перебудови структури матеріалу спостерігається поступове падіння пружної сили ( $\sigma$ ), тоді має місце явище *релаксації напруження* (рис. 6, а, графіки 1, 2).

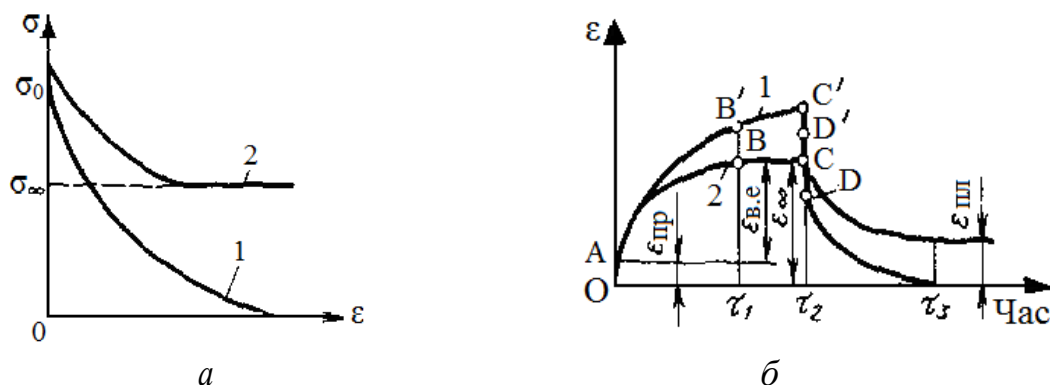


Рис. 6. Релаксація напруження (а) і залежність деформації від часу (б) для розтягнутих полімерів лінійного (1) й сітчастого (2)

Для лінійного полімеру в умовах дії зовнішньої сили напруження відбувається переміщення макромолекул один ланцюг відносно другого. Напруження поступово знижується і прагне до нульового значення (рис. 6, а, графік 1).

У сітчастих полімерах процес релаксації не може порушити міжмолекулярні хімічні зв'язки, тому напруження прагне не до нуля, а до якогось рівноважного значення ( $\sigma_{\infty}$ ). Величина  $\sigma_{\infty}$  залежить від щільності хімічно зшитих ланцюгів сітчастого полімеру (рис. 6, а, графік 2).

Процес *релаксації* при постійному напруженні, який обумовлює повзучість, показано на рис. 1, б. Деформація змінюється за часом як для лінійного, так і для сітчастого полімерів (спочатку миттєво розвивається пружна деформація – ділянка ОА). Потім від точки А в обох зразках поступово розвивається рівноважна високоеластична деформація. Для лінійного полімеру сумарна деформація ( $\epsilon = \epsilon_{пр} + \epsilon_{в.е} + \epsilon_{пл}$ ) є більш високою. Через час  $\tau_1$  вона продовжує зростати (процес течії), а в сітчастому полімері встановлюється рівноважна високоеластична деформація  $\epsilon = \infty$  (пластична деформація відсутня).

Після зняття напруження (час  $\tau_2$ ) пружна деформація (СD, С'D', ОА) зникає миттєво, а високоеластична деформація у сітчастому полімері поступово релаксує до нуля, в той же час у лінійному деформація залишається пластичною. Для усіх полімерів характерно підвищення межі міцності зі збільшенням швидкості напруження (рис. 7).

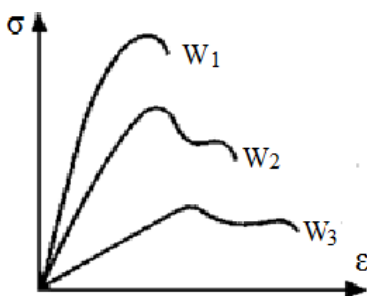


Рис. 7. Вплив швидкості додаткового напруження  $W$  на характер кривих розтягування ( $W_1 > W_2 > W_3$ )

При цьому зменшується вплив непружних деформацій. Зменшення швидкості навантаження призводить до зростання непружних деформацій.

### ***Порядок виконання роботи***

Загальний вигляд приладу для вивчення релаксаційних і деформаційних процесів представлений на рис. 8.

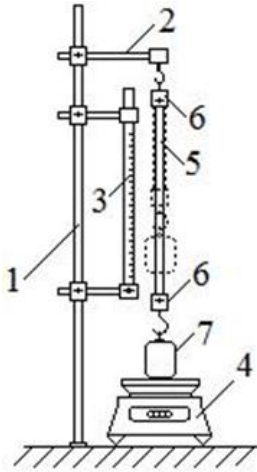


Рис. 8. Прилад для вивчення релаксації напруги і деформації

**I. Вивчення релаксації напруження.** Установа являє собою штатив 1, на якому за допомогою переміщеного 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 вагів.

1. На кінцях зразка довжиною 200–250 мм закріплюють гвинтові затиски. У середній частині зразка розмічають робочу ділянку довжиною  $l_0$  100 мм. За допомогою штангенциркулю визначають 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  $\varepsilon$  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.

Слід зазначити, що 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  $m_t$ .

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.

**II. Вивчення релаксації деформації.** При вивченні релаксації деформації на відміну від релаксації напруження ваги за непотрібністю прибирають з опори штатива і використовують тільки для попереднього зважування вантажу.

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

2. Зразок закріплюють на лапі штативу, вимірвальну 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 вантажу, і, притримуючи, по можливості швидко переводять його у вільно висяче положення. Одночасно з деформацією включають секундомір.

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

3. Аналогічно досліджують інші зразки з одним вантажем або той же зразок з різними вантажами.

### Обробка результатів

**Розділ I.** Величину напруження у зразку в кожен момент часу  $\sigma_t$  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  $\sigma_t$  від  $t$ . Екстраполюючи криву на вісь ординат, знаходять значення  $\sigma_0$  – напругу у зразку в момент часу  $t = 0$ . Екстраполяцією кривої на її уявну горизонтальну ділянку знаходять значення рівноважної напруги у зразку  $\sigma_\infty$ .

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

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

де  $\sigma_0$  і  $\sigma_t$  – відповідно напруження в початковий момент часу і в момент часу  $t$ ;  $\tau$  – 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  $\tau$  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:

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

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

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

де  $M$  – середня маса міжвузлової ділянки макромолекулярної ланцюга, кг/моль;  $R$  – універсальна газова стала, 8,31 Дж/(моль·К);  $\rho$  – густина еластомеру,  $\text{кг/м}^3$ .

**Розділ II.** 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  $l_{\infty}$ .

За результатами вимірювань розраховують значення відносної деформації:

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

де  $\varepsilon_t$  – 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  $\varepsilon_0$  – відносна деформація при  $t = 0$ ;  $\varepsilon_\infty$  – 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  $\tau$ .

### Оформлення звіту

Звіт повинен містити короткий опис спостережень за змінами, що відбуваються в процесі роботи.

У висновках необхідно дати пояснення деформаційним змінам, що спостерігалися у ході дослідження.

### Контрольні питання

1. Які фізичні та фазові стани 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. За якими ознаками 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. Що являє собою релаксація полімерних матеріалів і для яких видів полімерів це явище має практичне значення?
9. Які види механічних релаксаційних явищ мають місце у високоеластичних полімерах і в чому їх суть?
10. Від чого може залежати величина механічного напруження в полімері при фіксованій величині деформації?



## Лабораторна робота 4

### Тема: 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:** набір розчинників: бензин (ізооктан), етилацетат або дихлоретан – по 20 мл; 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.

### Теоретичні положення

Взаємодія полімерів з розчинником розпочинається з **набрякання**. **Набряканням** називають збільшення об'єму і маси високомолекулярної сполуки (ВМС) за рахунок поглинання низькомолекулярної рідини (розчинника) або її пари. Причиною набрякання служить відмінність властивостей двох компонентів – ВМС і низькомолекулярній рідині, молекули яких розрізняються за своїми розмірами в тисячі разів, а також по рухливості. В результаті цього процесу розчинення полімеру завжди передує його набрякання. **Набрякання** – це процес одностороннього змішення, обумовлений великими розмірами молекул ВМС та пов'язаний зі зміною структури полімеру. При цьому не відбувається розриву хімічних зв'язків уздовж ланцюга, а тільки порушуються слабкіші міжмолекулярні зв'язки. Маса рідини, поглинена одиницею маси полімеру при певній температурі, називається мірою набрякання, яка розраховується за формулою:

$$\alpha = (m - m_0)/m_0, \quad (8)$$

де  $m_0$  і  $m$  – маси вихідного і набрякшого полімеру відповідно.

**Набрякання** може бути обмеженим і необмеженим. Обмеженим називають процес взаємодії полімерів з низькомолекулярними рідинами, що характеризується тільки стадією поглинання низькомолекулярної рідини полімером, при цьому утворюються дві фази, що співіснують одна з одною, розділені чітко видимою поверхнею розділу та знаходяться у рівновазі. При обмеженому набряканні міра набрякання  $\alpha$  і значення  $m$  досягають граничної максимальної величини, в цьому випадку система ВМС залишається в стані гелю. Величина міри набрякання, якій відповідає поява горизонтальної ділянки на кінетичній кривій (рис. 9), називається рівноважною мірою набрякання. Час її досягнення також є характеристикою процесу набрякання.

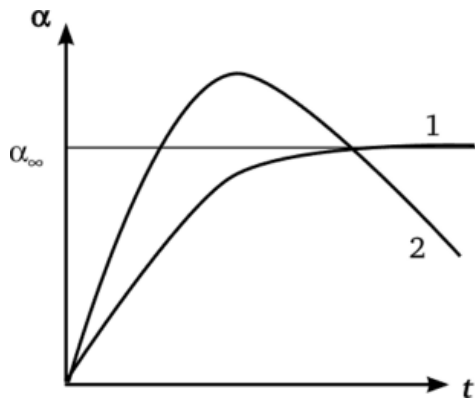


Рис. 9. Кінетичні криві набрякання полімерів:

- 1 – обмежене набрякання;
- 2 – необмежене набрякання

Прикладом обмеженого набрякання може служити набрякання желатину в холодній воді або вулканізованого каучуку у бензолі.

Слід розрізняти обмежене набрякання лінійних і сітчастих ВМС. Якщо в полімері є просторова сітка, утворена хімічними зв'язками, то молекулярні ланцюги ні при яких температурах (нижче температури розкладання полімеру) не можуть бути відокремлені один від одного. Отже, просторові полімери принципово нерозчинні, але можуть набрякати, утворюючи гелі. Обмежене набрякання лінійних полімерів можна пояснити тим, що енергія взаємодії макромолекул ВМС між собою більше енергії взаємодії з молекулами розчинника, внаслідок чого ланцюги один від одного не відділяються. За певних умов (температури, концентрації компонентів) набрякання обмежене, але при відповідній зміні умов може перейти у розчинення. Підвищення температури, наприклад, сприяє порушенню зв'язків між ланцюговими макромолекулами, що обумовлює процес їх розчинення. Прикладом служить набрякання желатину у воді. Між білковими макромолекулами желатину існують міцні водневі зв'язки. При кімнатній температурі взаємодія з водою не може повністю розірвати ці зв'язки і желатин набрякає обмежено, проте при нагріванні до 35 – 40 °С утворюється гомогенний розчин.

При необмеженому набряканні значення  $\alpha$  і  $t$  проходять через максимум, після чого полімер починає поступово розчинятися. Необмежене набрякання передусе розчиненню (наприклад, желатин в гарячій воді або не вулканізований каучук у бензолі).

Основним чинником, що обумовлює набрякання і розчинення аморфних лінійних полімерів, передусім, є їхня полярність. Якщо ланки ланцюга макромолекули і молекули низькомолекулярної рідини близькі за полярністю, то енергія взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами приблизно однакова і відбувається набрякання (необмежене або обмежене). Якщо ланки ланцюга ВМС і розчинника сильно розрізняються за полярністю, то ні набрякання, ні розчинення не відбувається.

Розчинення ВМС тісно пов'язане з гнучкістю ланцюга (тобто із здатністю полімерного ланцюга міняти конформацію). Механізм розчинення полягає у відділенні ланцюгів макромолекул один від одного і дифузії їх в низькомолекулярну рідину. Гнучкий ланцюг може переміщатися по частинах, тому відпадає необхідність відділення ланцюгів один від одного по усій довжині, що вимагають великої витрати енергії. Тому полімери з гнучкими

ланцюгами, як правило, необмежено набрякають і розчиняються. Неполарні аморфні полімери з гнучкими ланцюгами розчиняються практично у будь-якій неполярній рідині. Жорсткі ланцюги не можуть переміщатися по частинах, тому для їх відділення один від одного слід витратити значну енергію. Аморфні лінійні полімери, жорсткість ланцюгів яких обумовлена присутністю полярних груп, добре набрякають в сильнополярних рідинах, але, як правило, при кімнатній температурі в них не розчиняються.

Енергія взаємодії між ланцюгами залежить від їх довжини, тому для відділення довгих ланцюгів один від одного потрібно велика витрата енергії чим для розсовування коротких. Так зі збільшенням молекулярної маси в одному полімергомологічному ряду здатність до розчинення в одному і тому ж розчиннику зменшується. Ця відмінність в здатності до розчинення використовується для розділення полімерів на фракції. Для більшості полімерів розчинність з підвищенням температури збільшується. Лінійні полімери, що обмежено набрякають, при нагріванні, як правило, розчиняються. Утворення хімічного зв'язку між ланцюгами перешкоджає відділенню ланцюгів один від одного і перекладу їх в розчин. Зшитий полімер може обмежено набрякати. За наявності частоті просторової сітки полімер втрачає здатність набрякати. Наприклад, при збільшенні змісту сірки в полімері здатність вулканізованого каучуку до набрякання безперервно падає, а ебоніт (32 % сірки) взагалі не набрякає.

**Термодинаміка набрякання і розчинення.** Мимовільне розчинення супроводжується зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу ( $\Delta G < 0$ ), що можливо при певних співвідношеннях зміни ентальпії  $DH$  і зміни ентропії  $DS$  і має такий вираз:  $DG = DH - TDS$ .

При розчиненні гнучколанцюгових полімерів  $DH \approx 0$  и  $DS > 0$ , отже,  $\Delta G < 0$ . Розчинення гнучких полімерів носить дифузійний характер. Склоподібні полімери з рихлою молекулярною упаковкою часто розчиняються екзотермічно, то  $DH < 0$ , при цьому  $DS > 0$ . Якщо то  $DH > T\Delta S$ , то відбувається розчинення. Якщо  $DH < T\Delta S$ , то спостерігається обмежене набрякання (агар-агар і казеїн у воді при 5 °C).

**Стадії процесу набрякання.** На першій стадії відбувається специфічна взаємодія полімеру й низькомолекулярної рідини (сольватація або при взаємодії з водою – гідратація). При гідратації  $DH < 0$ . У шарі гідрату молекули води розташовуються більше впорядковано, але залишаються хімічно незмінними. При цьому також спостерігається зменшення ентропії  $DS < 0$  в результаті впорядкування розташування молекул низькомолекулярної рідини в сольватному шарі. Безпосереднім результатом сольватації макромолекул ВМС є теплові ефекти, а також стискування загального об'єму (контракція) та зменшення ентропії низькомолекулярної рідини. Відштовхування первинних сольватних оболонок викликає розсовування окремих ділянок макромолекул і утворення шляхів для дифузійного проникнення низькомолекулярної рідини і подальшу сольватацію з утворенням нових каналів і подальшим розсовуванням ланцюгів макромолекул.

На другій стадії гель поглинає великі кількості розчинника, сильно збільшуючись в об'ємі і масі. На цій стадії набрякання протікає без помітного стискування загального об'єму і з незначним або нульовим тепловим ефектом. Найбільш загальним поясненням механізму другої стадії є збільшення ентропії системи завдяки послабленню зв'язків між макромолекулами і зростанню числа їх можливих конформацій. Проте другу стадію набрякання можна пояснити і осмотичними явищами. Завдяки швидшому проникненню молекул низькомолекулярної рідини в полімер, чим молекул полімеру в низькомолекулярну рідину, і уповільненій швидкості перегрупування макромолекул створюється різниця концентрацій розчинів усередині гелю і в рідині, що призводить до відповідних відмінностей в активності низькомолекулярної рідини. Ця відмінність в активності розчинника при зіткненні гелю і рідини проявляється в тиску набрякання. Слід зауважити, що обидві стадії набрякання не розділені у часі і протікають одночасно.

**Кінетика набрякання** має складний характер і визначається як дифузією низькомолекулярної рідини в полімер, взаємодією низькомолекулярної рідини з полімером, так і взаємодією низькомолекулярної рідини, що дифундує з сольватними шарами, які вже утворилися і утворюються. Рівняння дифузії для процесу набрякання зразка кінцевих розмірів має такий вираз:

$$d\alpha/dt = k_n (\alpha_{max} - \alpha) \quad (9)$$

де  $d\alpha/dt$  – швидкість набрякання,  $k_n$  – константа швидкості набрякання,  $\alpha$  – міра набрякання у момент часу  $t$ .

Рівняння (9) є диференціальною формою кінетичного рівняння першого порядку. При виведенні цього рівняння допускають незмінними розміри зразка і коефіцієнту дифузії низькомолекулярної рідини, тобто рівняння (9) не враховує взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною і, тому може бути використано тільки в невеликих інтервалах зміни міри набрякання, коли можна нехтувати зміною розмірів зразка і коефіцієнта дифузії низькомолекулярної рідини.

### ***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, закривають її 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 за 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, якщо значення  $m'_1$  після 2 – 3 замірів практично не змінюються.

### Обробка результатів

1. За отриманими результатами спочатку розраховують ступінь набрякання полімеру  $\alpha_i$  (в мас. %) на момент часу  $t_i$ :

$$\alpha_i = \frac{m'_i - m'_0}{m_0} 100, \quad (10)$$

а потім будують графічну залежність ступеня набрякання від часу, знаходять значення максимального ступеня набрякання  $\alpha_{\max}$ . За отриманими даними графічним способом знаходять константу набрякання  $K$ , використовуючи такий вираз:

$$\frac{\alpha_{\max} - \alpha_i}{\alpha_{\max}} = e^{-Kt_i}. \quad (11)$$

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

За формулою Флорі розраховується середньочислова маса ділянок макромолекулярних ланцюгів між вузлами зшивання  $\bar{M}$ , г/моль:

$$\bar{M} = - \frac{\rho_2 \bar{V}_1 \left( \varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi_2}{f} \right)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2}; \quad (12)$$

де  $\rho_2$  – густина полімеру, г/см<sup>3</sup>;  $\varphi_2$  – об'ємна частка полімеру;  $\bar{V}_1$  – парціальний мольний об'єм розчинника, см<sup>3</sup>/моль;  $f$  – функціональність сітки (у випадку

вулканізованих каучуків  $f = 2$ );  $\chi_1$  – константа Хаггінса (параметр взаємодії розчинника з полімером).

Величину  $\varphi_2$  можна розрахувати за такою формулою:

$$\varphi_2 = \frac{\frac{m_0}{\rho_2}}{\frac{m_0}{\rho_2} + \frac{m_{\max} - m_0}{\rho_1}}, \quad (13)$$

де  $m_{\max}$  – маса максимально набряклого зразка полімеру, г;  $\rho_1$  – густина розчинника, г/см<sup>3</sup>.

Відповідно до теорії Флорі-Хаггінса величину  $\chi_1$  можна розрахувати за допомогою виразу:

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1}{RT}, \quad (14)$$

де  $\delta_1$  і  $\delta_2$  – відповідно параметри розчинності розчинника і полімеру (за Гільдебрандом,  $\delta_i = (E_i^0/V_i)^{0,5}$ , де  $E_i^0/V_i$  – густина енергії когезії  $i$ -го компонента суміші).

Для різних систем розчинник – полімер значення  $\chi_1$  і  $\delta_i$  можна знайти в спеціальній літературі (див. додатки табл. 1), або розрахувати. Параметр розчинності рідин можна знайти через приховану теплоту пароутворення:

$$\delta_1 = \left( \frac{I - RT}{V_1} \right)^{0,5} \quad (15)$$

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 параметр розчинності розраховується за формулою:

$$\delta_2 = \frac{\rho_2}{M_2} \sum F_j, \quad (16)$$

де  $\sum F_j$  – сума мольних констант взаємодії атомних угруповань, що входять до складової повторної ланки полімеру, (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>;  $\rho_2$  – густина полімеру, кг/м<sup>3</sup>;  $M_2$  – еквівалентна маса полімеру (маса складової повторної ланки в кг/моль).

Приклад розрахунку  $\delta_1$  і  $\delta_2$  наведений у задачі.

**Задача.** Перевірити розрахунком можливість розчинення поліакрилонітрилу у диметилформаміді.

**Розв'язування.** Молекулярна маса елементарного ланцюга поліакрилонітрилу –  $\text{CH}_2\text{--CHCN}$ –  $M_0 = 53$ , а густина  $\rho_n = 1,15$  г/см<sup>3</sup>. Диметилформамід  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  має  $M_0 = 73$  та  $\rho_p = 0,9443$  г/см<sup>3</sup>.

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

Розрахуємо параметр розчинності полі акрилонітрилу. Відповідно даних табл. 1  $\gamma(-\text{CH}_2-) = 133$ ;  $\gamma(=\text{CH}-) = 28$ ;  $\gamma(-\text{C}\equiv\text{N}) = 410$ .

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

Скориставшись рівнянням (8), можна записати:

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

Розрахуємо параметр розчинності диметилформаміду.

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

Порівняємо величини  $\delta_{\text{п}}$  та  $\delta_{\text{р}}$ .

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

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

### Оформлення звіту.

Звіт повинен містити короткий опис спостережень за змінами, що відбуваються в процесі набрякання полімерів.

У висновках необхідно дати пояснення змінам, що спостерігалися внаслідок взаємодії полімеру та розчиннику.

### Контрольні питання

1. Які особливості та відмінності розчинення полімерів залежно від їх низькомолекулярних аналогів?

2. У чому полягають 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 являють собою перший і другий віріальні коефіцієнти відповідно до теорії розчинності Флорі-Хагінса та яке їх практичне значення?

7. Дати характеристику константі Хагінса і визначити її практичне значення.

8. Що таке параметр розчинності і густина енергії когезії, їх фізичний зміст?

9. В чому полягає практичне значення параметрів розчинності полімерів?

10. Чим відрізняються обмежене та необмежене набрякання полімерів?

## Лабораторна робота № 5

### Тема: Визначення в'язкості розчинів ВМС віскозиметричним методом

**Мета роботи:** опанувати віскозиметричний метод визначення в'язкості полімерних розчинів, вивчити його теоретичні основи та принципи; набути навичок проведення досліду та оволодіти методикою обчислення отриманих даних.

**Прилади та реактиви:** віскозиметр Оствальда, дослідні розчини альбуміну (яєчного білка) і желатину, дистильована вода.

### Теоретичні положення

В сучасних умовах розвитку промисловості й транспорту в Україні та країнах світу актуальним є підвищення надійності й ефективності функціонування технологічного обладнання, що безпосередньо пов'язано з необхідністю раціонального підбору і використання палива, олив, мастил та спеціальних густих рідин.

**В'язкість** й **густина** є основними фізико-хімічними параметрами, що визначають властивості та характеризують склад й структуру нафтопродуктів, більшість з яких є ньютонівськими рідинами (тобто ідеально-в'язкими).

У зв'язку з цим, **кінематична в'язкість** і **густина** займають важливе значення в системі нормованих показників палива для реактивних, газотурбінних і дизельних двигунів та мазуту, а для всіх видів олив й мастил - **кінематична в'язкість** є обов'язковим показником якості, що визначає їх реологічні властивості.

**Кінематична в'язкість** або **внутрішнє тертя** – це властивість текучих тіл рідин і газів чинити опір переміщенню однієї їх частини відносно іншої, характеристика сил внутрішнього тертя. Сила тертя залежно від в'язкості, рідини або газу виражається формулою:

$$F = -\mu \partial V \partial l, \quad (17)$$

де  $F$  – сила опору переміщенню шарів середовища, що спрямована у бік зниження швидкості  $V$  (знак мінус у формулі),  $\mu$  – динамічна в'язкість.

Рідини, характеристики в'язкості яких опускаються вище заданими рінаннями називають ньютонівськими або ідеально-в'язкими.

Одиниця в'язкості в міжнародній системі СІ – Паскаль · секунда [Па·с], у системі CGS–Пуаз: 1 Па · с = 10 Пуаз.

Існують також позасистемні величини вимірювання динамічної в'язкості – похідна пуаза [П] – сантипуаз [сП], [дин·с/см<sup>2</sup>] та [кгс·с/м<sup>2</sup>] та похідних від них одиниць.

Співвідношення між одиницями динамічної в'язкості:



1 П = 1 дин·с/см<sup>2</sup> = 0.010197162 кгс·с/м<sup>2</sup> = 0.0000010197162 кгс·с/см<sup>2</sup> = 0.1 Па·с = 0.1 Н·с/м<sup>2</sup>; 1 Сантипуаз сП = 0.0001010197162 кгс·с/м<sup>2</sup> = 0.01 П = 0.001 Па·с; 1 кгс·с/м<sup>2</sup> = 98,0665 П = 9806,65 сП = 9,80665 Па·с.

В техніці користуються поняттям **кінематичної в'язкості**.

**Кінематична в'язкість** ( $\nu$ ) – це відношення динамічної в'язкості до густини рідини, вона розраховується за формулою:

$$\nu = \mu / \rho, \quad (18)$$

де  $\mu$  – динамічна в'язкість, Па·с,  $\rho$  – густини рідини, кг/м<sup>3</sup>.

В системі СІ кінематична в'язкість вимірюється в м<sup>2</sup>/с, а також широко використовується позасистемна одиниця стокс [Ст] та її похідна – сантистокс [сСт].

Прилади для виміру в'язкості називаються *віскозиметрами*. У віскозиметрах використовуються два різних принципи:

- за швидкістю витікання рідини з капіляра;
- за швидкістю падіння кульки у в'язкому середовищі.

**Перший принцип** віскозиметрії заснований на законі Пуазейля, що дає залежність між об'ємом рідини  $V$  та швидкістю її витікання із трубки-капіляра радіусом  $R$  і довжиною  $l$ , яка описується формулою:

$$V = l \cdot \mu \pi R^4 8l (P_1 - P_2) \cdot t, \quad (19)$$

де  $P_1$  і  $P_2$  – тиск на кінцях капіляра, Па;  $R$  – радіус капіляра, м;  $l$  – довжина капіляра, м;  $t$  – час витікання, с.

Рівняння гідротермодинаміки для стаціонарної течії рідини з в'язкістю  $\eta$  через капіляр віскозиметра має такий вираз:

$$Q = \pi R^4 P / \eta l \Rightarrow \eta = \pi R^4 P / 8 Q l, \quad (20)$$

де  $Q$  – кількість рідини, яка протікає через капіляр віскозиметра в одиницю часу, м<sup>3</sup>/с;  $P$  – різниця тисків на кінцях капіляра, Па;  $\eta$  – в'язкість рідини, Па·с.

Слід зазначити, що формула Пуазейля справедлива тільки для ламінарного потоку рідини, тобто за відсутністю ковзання на межі рідина – стінка капіляра віскозиметра. Схематично капілярний віскозиметр зображено на рис. 10.

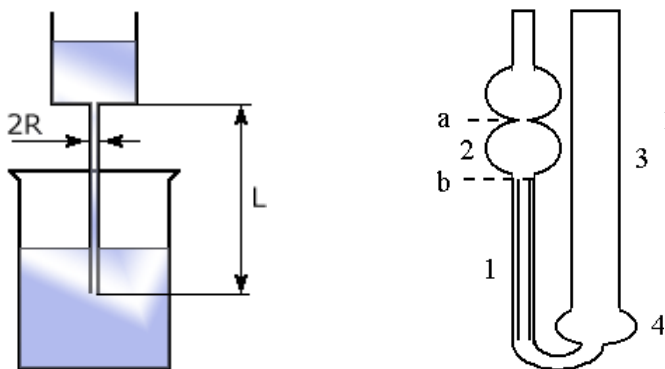


Рис. 10. Схеми капілярного віскозиметра Оствальда:

- 1 – капіляр;
- 2 – кулеподібний перехід;
- 3 – широка трубка;
- 4 – резервуар

Віскозиметр Оствальда – капілярний віскозиметр (рис. 10) являє собою U-образну скляну трубку, в одно коліно якої запаяний капіляр 1 з кулеподібним переходом у верхній частині 2. Вище кулі знаходиться мітка “a”, нижче кулі – мітка “b”. Внутрішній об’єм кулі між мітками становить  $V_0$ .

Інше коліно віскозиметра є широкою трубкою 3. Внизу знаходиться резервуар 4, в який через широку трубку заливають з бюретки певний об’єм дистильованої води, в’язкість якої відома. За допомогою гумової груші, приєднаної до широкої трубки віскозиметра, воду з резервуару піднімають по капіляру так, щоб її меніск встановився дещо вищий за мітку “a” (або рідина всмоктується через капілярну трубку). Знявши грушу з трубки і утримуючи віскозиметр у вертикальному положенні, дають можливість воді вільно протікати через капіляр, спостерігаючи за пониженням рівня рідини. Коли меніск проходить повз верхню мітку “a”, включають секундомір, і вимикають його, коли меніск проходить повз нижню мітку “b”. Таким чином, вимірюють час  $\tau_0$ , за який об’єм  $V_0$  еталонної рідини протекає через капіляр.

Як бачимо, у капілярному віскозиметрі рідина з однієї судини під впливом різниці тисків  $P$  витікає через капіляр перерізу  $2R$  і довжини  $L$  в іншу посудину. З рис. 1 видно, що посудини мають у багато разів більший поперечний переріз, чим капіляр віскозиметра, і відповідно до цього швидкість руху рідини в обох посудинах в  $N$  разів менше, ніж в капілярі віскозиметра. Тому в рівняння Пуазейля необхідно на кінетичну енергію ввести деяку поправку Хагенбаха:

$$\eta = (\pi R^4 P / 8 Q l) - (h Q \rho / 8 \pi), \quad (21)$$

де  $h$  – коефіцієнт, що прагне до одиниці;  $\rho$  – густина дослідної рідини,  $\text{кг} / \text{м}^3$ .

Метод капілярної віскозиметрії цілком можна віднести до високоточного методу віскозиметрії внаслідок того, що відносна погрішність вимірів складає долі відсотка, залежно від підбору матеріалів віскозиметра і точності відліку часу, а також інших параметрів, що беруть участь в методі капілярного витікання.

**Другий принцип** виміру в’язкості заснований на вимірі швидкості падіння кулі у в’язкому середовищі (рис. 11).

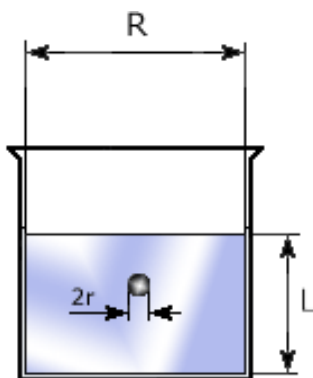


Рис. 11. Схема віскозиметричного методу падіння кульки

Швидкість падіння кулі у рідині розраховують за формулою Стокса:

$$V=2(\rho - \rho')gr29\mu \quad (22)$$

де  $V$  – швидкість падіння кулі у рідині  $\text{м}^3 / \text{с}$ ;  $\rho$  – щільність матеріалу кулі,  $\text{кг} / \text{м}^3$ ;  $\rho'$  – густина рідини,  $\text{кг} / \text{м}^3$ ;  $r$  – радіус кулі,  $\text{м}$ ;  $g$  – прискорення вільного падіння,  $\text{м}/\text{с}^2$ .

Слід зазначити, що рівняння Стокса справедливе лише у тому випадку, якщо швидкість падіння кульки віскозиметра досить мала і при цьому дотримується деяке емпіричне співвідношення:  $r \leq 0,6 \eta / dV$ .

Як і в капілярному методі віскозиметрії, необхідно враховувати виникаючі поправки на кінцеві розміри циліндричної судини віскозиметра з кулькою (заввишки  $L$  і радіусом  $R$ , за умов, якщо виконується  $r / R < 0,1$ ), що падає.

### **Порядок виконання роботи**

1. Визначити при кімнатній температурі тривалість протікання через капіляр віскозиметра об'єму дистильованої води, який знаходиться між мітками "а" і "b". Повторюваність виміри трикратна.

2. Визначити густину води  $\rho_0$  і коефіцієнт в'язкості води  $\eta_0$  при кімнатній температурі, а також густину дослідної рідини  $\rho$ .

3. Визначити тривалість протікання через капіляр віскозиметра об'єму дослідної рідини, який знаходиться між мітками «а» і «b». Повторюваність виміри трикратна. Результати занести в табл. 2.

Таблиця 2

### **Дані параметрів виміру для розрахунку в'язкості дослідного зразку**

№ виміру	$\rho_0$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	$\rho$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	$\eta_0$ , $\text{Па с}$	$\eta$ , $\text{Па с}$	$\Delta\eta$ , $\text{Па с}$	$\tau_0$ , с	$\tau$ , с
1							
2							
3							

4. Розрахувати коефіцієнт в'язкості дослідної рідини за формулою (23):

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0} \quad (23)$$

де  $\tau$  – час витікання, с.

5. Розрахувати відносну і абсолютну погрішності коефіцієнту динамічної в'язкості за формулами (8) і (9) відповідно:

$$\varepsilon = \frac{\Delta\tau}{\tau} + \frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} + \frac{\Delta\rho_0}{\rho_0} + \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta\eta_0}{\eta_0} \quad (24)$$

$$\Delta h = h\varepsilon. \quad (25)$$

## Оформлення звіту

Звіт повинен містити короткий опис спостережень, що відбуваються в системі текучої рідини, причому окремо для кожного виду ВМС. Зробити схематично рисунок приладу та описати його елементи.

У висновках необхідно дати пояснення процесам, що відбуваються під час досліджень.

## Контрольні питання

1. Які методи використовуються визначення в'язкості полімерних розчинів?
2. Що таке кінематична в'язкість текучих розчинів і чому розглядають цей показник у рідких системах?
3. На яких теоретичних законах заснований принцип дії пристроїв для визначення в'язкості полімерних розчинів?
4. Яким чином на практиці застосовують показник в'язкості технічних рідин?
5. Назвати чинники, які впливають на швидкість руху рідини.
6. Що таке динамічна в'язкість текучих розчинів і які одиниці її вимірювання?
7. Які переваги має метод капілярної віскозиметрії?
8. Охарактеризувати основні елементи віскозиметра Оствальда.
9. Для якої системи справедлива формула Пуазейля?
10. Які показники можна визначати за допомогою віскозиметричного методу?

## Лабораторна робота № 6

### Тема: Дослідження властивостей розчинів поліелектролітів на прикладі застосування розведеного розчину желатину

**Мета роботи:** закріпити навички віскозиметричних досліджень розчинів ВМС, опанувати віскозиметричний метод для розведеного розчину поліамфоліту – желатину, оволодіти методикою обчислення отриманих даних.

**Реактиви та посуд:** желатин – 1,5 – 2,5 г; вода дистильована (до 1 л); 0,05 М HCl – 50 мл; 0,1 М КОН – 50 мл; буферні розчини – не менше двох; калька або годинникове скло – 1 шт.; 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 на 100 мл – 1 шт.; шпатель – 1 шт.; груша гумова – 1 шт.; шприц на 20 мл з гумовим патрубком – 1 шт.

**Прилади та обладнання:** віскозиметр Оствальда з діаметром капіляра 0,5-0,8 мм – 1 шт.; рН-150 МИ – 1 шт.; колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2МП – 1 шт.; водяна баня – 1 шт.; електроплитка – 1 шт.; ваги лабораторні FEN-1000; секундомір – 1 шт.

### Теоретичні положення

За своїми електричними властивостями ВМС розділяють на напівпровідники, полімерні діелектрики та поліелектроліти, які характеризуються сукупністю показників, що визначають їх поведінку в електричному полі (електро- і теплопровідність, щільність, міцність тощо).

**Поліелектроліти** – це полімери, ланцюги яких включають функціональні групи, які здатні за певних умов до участі у процесах електролітичної дисоціації. Такі функціональні групи називають іоногенними. Залежно від характеру іоногенних груп розглядають сильні та слабкі полімерні кислоти або основи, а також солі. Більшість поліелектролітів включають слабкі кислотні й основні групи і тому іонізовані тільки за наявності сильної основи для *полікислоти* чи сильної кислоти – для *поліоснови*. *Поліамфоліти* в макромолекулі вміщують кислотні та основні групи, що чергуються.

Властивості поліелектролітів визначаються сполученням властивостей ВМС та електроліту, причому це не просте складання електролітних й полімерних особливостей, а новий якісний стан з низкою специфічних ознак.

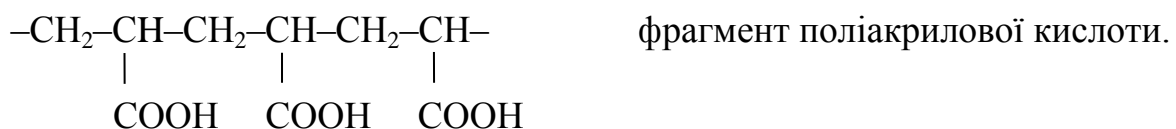
На властивості молекул поліелектроліта у розчині значний вплив чинить електростатична взаємодія заряджених груп між собою у ланцюгу, а також з низькомолекулярними іонами розчину. Пояснюється це тим, що електростатичне поле, яке створюють заряди в молекулі поліелектроліта, міцно стримують біля неї значне число протилежно заряджених іонів. При цьому електростатичне відштовхування однойменно заряджених груп приводить до зміни конформації макромолекул у розчинах, зокрема: збільшується

ефективний розмір молекул; кількість ланцюгів, які звернуті у клубок, розпрямляються і внаслідок підвищення ступеня дисоціації поліелектроліта набувають форми, близької до лінійної. Такі перетворення змінюють і фізико-хімічні властивості розчинів (наприклад, в'язкість розчинів може збільшуватись у сотні і тисячі разів).

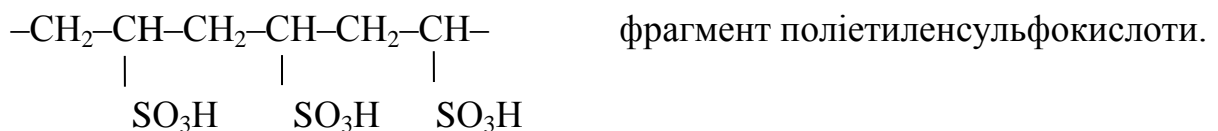
Отже, у розчині макромолекула поліелектроліта перетворюється у макроіони – полікатиони або поліаніони, які оточені еквівалентною кількістю протилежно заряджених іонів (протиіонів). Електростатичний потенціал протиіона і визначає специфічні властивості поліелектроліта, які залежать від характеру та ступеня взаємодії заряджених груп у межах одного ланцюга і полііона в цілому.

Сильні поліелектроліти у водних розчинах повністю іонізуються і не залежать від значення показника рН, а іонізація слабких полікіслот, полі основ визначається константами дисоціації іоногенних груп і залежить від рН розчину.

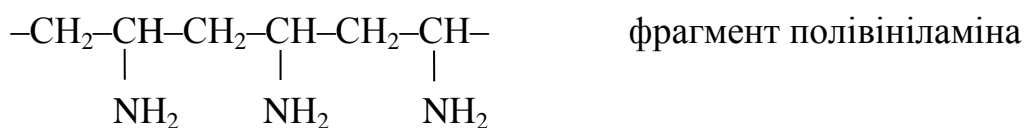
Прикладами полімерів слабких полікіслот є поліакрилова, поліметакрилова, полі глутамінова, полігалактуринона та ін.



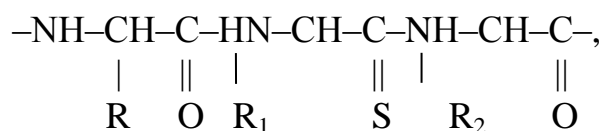
До сильних полікіслот відносяться поліетиленсульфо кислота, гепарин, полістирол сульфо кислота та ін.



Поліосновами є полімери, які включають атоми нітрогену, що здатні приєднувати протон у водних розчинах. Це полівініламін, поліетилен амін, полі-4-вінілпіридин та ін.



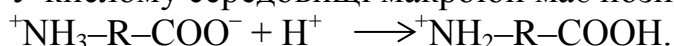
Типовими представниками поліамфолітів є білки. Схематично білкову молекулу у водному розчині можна представити у вигляді дипольного іона:  $^+\text{NH}_2\text{--R--COO}^-$ , де R – достатньо довгий вуглецевий ланцюг, який вміщує пептидні групи (–CONH–), за допомогою яких в молекулі білка з'єднуються між собою  $\alpha$ -амінокислотні залишки:



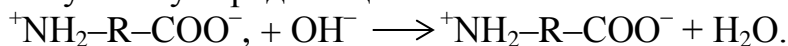
де R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – бокові замісники, деякі з них включають кислотні та основні групи.

Іоногенні групи мають місце не тільки на кінцях молекул, але і у бокових амінокислотних залишках R, розміщених уздовж всього ланцюга. Тому для макромолекули білка можливі різні стани іонізації, які визначаються зарядом макроіона, амінокислотним складом і рН. При цьому макроіон може бути зарядженим позитивно, негативно або мати нульовий заряд залежно від рН середовища.

У кислому середовищі макроіон має позитивний заряд:



У лужному середовищі – негативний:



Особливістю поліамфолітів є наявність *ізоелектричного стану* (ІЕС), тобто області рН, в якій різнойменні функціональні групи полімерного ланцюга взаємодіють одна з одною з утворенням внутрішньо молекулярних іонних зв'язків  $\text{--N}^+\text{H}\dots\text{--COO}^-$ .

Величина рН розчину, при якому сумарний заряд макромолекули дорівнює нулю, називається *ізоелектричною точкою* (ІЕТ) поліамфоліта.

Значення ІЕТ залежить від складу полімера, сили основних і кислотних груп. Існує правило поліамфолітів: чим більше в макромолекулі кислотних груп, тим менша ІЕТ. Враховуючи, що білок зазвичай є більш сильною кислотою, ніж основою, то його ІЕТ знаходиться при рН нижче 7. Тому для досягнення ІЕТ у розчині білка повинна бути деяка кількість кислоти, яка буде пригнічувати надлишкову іонізацію кислотних груп. Величина ІЕТ не залежить від концентрації поліамфоліта і є його важливою константою.

На різниці ІЕТ білків ґрунтується проведення фракціонування їх сумішей.

ІЕТ розчину поліамфоліта можна визначати за змінами його фізико-хімічних властивостей, які залежать від показника рН (в ІЕТ виникає проява мінімуму в'язкості, знижується електропровідність або максимуму оптичної густини, мутності).

Мінімальна величина в'язкості розчину ВМС в ІЕТ обумовлюється тим, що макромолекула приймає вигляд скрученої конформації внаслідок взаємного притягання протилежно заряджених бокових груп, кількість яких однакова (воно має перевагу над взаємним відштовхуванням однойменних зарядів в ланцюгу. При віддаленні від ІЕТ макромолекула поліамфоліта набуває сумарний позитивний або негативний заряд та прагне до розгортання. Залежність відносної в'язкості водного розчину поліамфоліта від рН середовища показана на рис. 12.

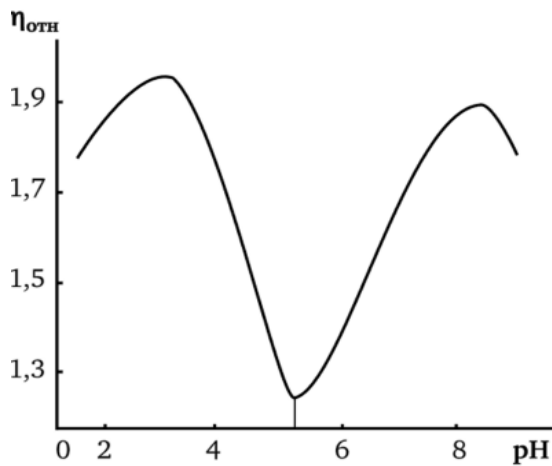


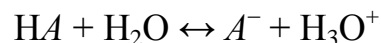
Рис. 12. Графік залежності відносної в'язкості водного розчину поліамфоліта від рН середовища

З графіку видно, що найменша величина в'язкості відповідає ІЕТ при рН = 4,8, в умовах якого макромолекула скручена у найбільш щільний клубок і завдяки малому об'єму цього клубка менш за все перешкоджає течію рідини.

Зниження або підвищення рН ініціює випрямлення макромолекули, збільшення її об'єму і зростання в'язкості. Але при значно великих і малих значеннях рН внаслідок ущільнення молекулярного клубка, в результаті стримання іонізації однойменно заряджених іоногенних груп в'язкість розчину знову падає.

Електростатична взаємодія у розчинах полікислот і поліоснов тим сильніша, чим вище ступень іонізації, яка залежить від рН середовища. Причому солі полікислот і поліоснов іонізовані більше ніж вони самі. Навіть при дуже високому значенні іонної сили розчину зберігається електростатична взаємодія між близькими зарядженими групами ланцюга.

Для опису кислотних і основних властивостей органічних кислот і основ (поліелектролітів) застосовується протолітична теорія Бренстеда і Льюїса, за якою визначається значення їх сили або константи дисоціації. Наприклад, для полікислоти значення константи дисоціації (константи кислотності) можна обчислити, виходячи з рівноважного процесу дисоціації. Кислоти умовно позначають через  $HA$  або  $H_nB$ , а основи через  $B$ . Тоді рівняння дисоціації кислоти буде мати вираз:



звідки

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \quad (26)$$

Чисельно показник кислотності було прийнято визначати як від'ємний десятковий логарифм константи дисоціації  $pK_a = -\lg K_a$ . Основа – це частинка, яка в заданій реакції приєднує протон (іон водню) і кількісно визначається показником кислотності  $pK_b$ . ( $pK_b = -\lg K_b$ ). Тобто, чим більше значення  $K_a$  і  $K_b$  або менші величини  $pK_a$  і  $pK_b$ , тим сильніша кислота і основа відповідно.

В загальному вигляді залежність рН розчину поліелектроліта від ступеня іонізації рівняння має такий вираз:



$$pH = pK_0 + pK_\alpha + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (27)$$

де  $K_0$  – константа дисоціації (одиночної іоногенної групи за відсутністю іншої зарядженої групи в ланцюгу);  $K_\alpha$  – константа електролітичної дисоціації;  $\alpha$  – ступінь дисоціації.

Показник  $pK$  поліелектролітів є функцією від ступеня дисоціації  $\alpha$  (рис. 13, а) і не є константою.

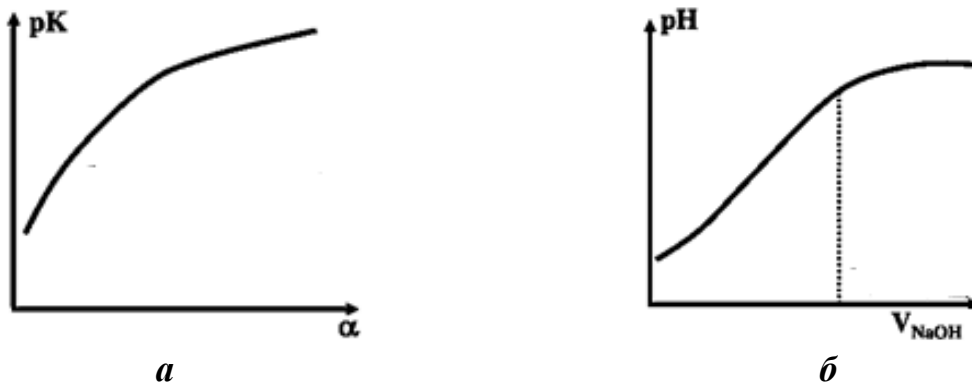


Рис. 13. Графічні залежності: а –  $pK$  поліакрилової кислоти; б – крива титрування полімерної кислоти розчином  $NaOH$

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, експеримент слід проводити в умовах, що забезпечують сталість ступеня дисоціації при зміні концентрації, наприклад при постійній іонній силі або сталому  $pH$  розчинів. Але в цьому випадку характеристична в'язкість залежить від величини значень останніх. Тому для характеристики поведінки макромолекул поліелектролітів необхідно мати кілька значень в'язкості  $\eta$ , щонайменше, два крайніх: в умовах повної дисоціації і в умовах повного пригнічення дисоціації макромолекули поліелектроліту.

На практиці для дослідження поліелектролітів використовують емпіричні рівняння, графічна інтерпретація яких дозволяє знайти в'язкість повністю іонізованого або неіонізованого поліелектроліту.

Наприклад, для визначення в'язкості поліелектроліту  $\eta_0$  при концентрації розчину, яка прагне до 0, тобто при максимальному ступені іонізації макромолекул використовують рівняння Фуосса:

$$\eta_0 = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad (28)$$

де  $A$  – міра ефективного об'єму макромолекули, пропорційна молекулярній масі;  $B/A$  – міра величини взаємодії полііону з протиіонами, що

дозволяє шляхом його графічної інтерпретації знайти в'язкість поліелектроліту при концентрації розчину, яка прагне до 0.

Рівняння Ліберті-Стівала, яке дозволяє знайти характеристичну в'язкість розчину поліелектроліту при концентрації  $C$  має такий вираз:

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} (1 + KC^{-0,5}), \quad (29)$$

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

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

Величина коефіцієнту  $\alpha$  є кількісною мірою зміни лінійних розмірів клубків поліелектролітних макромолекул при переході з незбудженого у максимально розгорнутий стан. Цей показник називають коефіцієнт набрякання клубка макромолекули і розраховують за формулою (5).

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{[\eta]_0}{[\eta]_{\infty}}} \quad (30)$$

За рівнянням Марка-Хаувінка  $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$ , знаючи показник характеристичної в'язкості, можна розрахувати молекулярну масу поліелектроліту за формулою:

$$\ln M = \frac{\ln[\eta] - \ln K}{\alpha} \quad (31)$$

де  $M$  – молекулярна маса поліелектроліту;  $K$  – константа рівняння Марка-Хаувінка.

Вивчення властивостей поліамфолітів, до яких відносяться білки, дає можливість глибше зрозуміти природу складних білкових молекул. На поведінку останніх впливають в основному три види сил, проява яких залежить від рН середовища. Це електростатична взаємодія іонізованих карбоксильних, амінних груп, кількість і знак зарядів, що визначається ступенем іонізації; Ван-дер-Ваальсові сили зчеплення між вуглеводневими бічними групами, які обумовлюють здатність молекул приймати кулеподібний вигляд; водневими зв'язками між пептидними групами, що забезпечують можливість солеутворення.

## Порядок виконання роботи

**Принцип роботи:** дослідження впливу рН середовища на в'язкість водних розчинів типового поліамфоліту – желатину з метою визначення його ізоелектричної точки. Дисоціація функціональних груп желатину відповідає схемі (рис. 14):

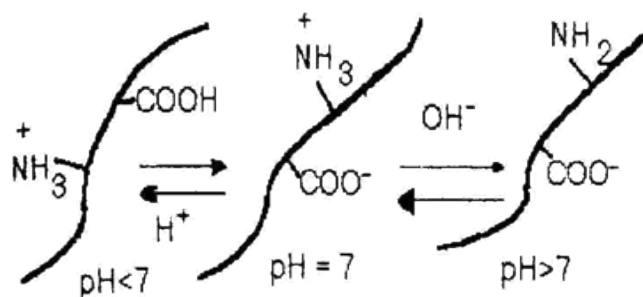


Рис. 14. Схема дисоціація функціональних груп поліамфоліту

У кислому середовищі, при  $\text{pH} < 4.8$  (наприклад, у розведеному розчині  $\text{HCl}$ ), пригнічена дисоціація груп  $\text{-COOH}$ , а групи  $\text{-NH}_2$  протоніруються у групи  $\text{-NH}_3^+$ . Молекули желатину придбавають позитивний заряд. У лужному середовищі (наприклад, у розведеному розчині  $\text{NaOH}$ ) відбувається дисоціація груп  $\text{-COOH}$  і молекули желатину придбавають сумарний негативний заряд. Як було описано вище, зміна заряду макромолекул призводить до зміни їх конформацій і тим самим – до зміни в'язкості розчинів. Найменша в'язкість розчинів поліамфолітов спостерігається в ІЕТ, для желатину ІЕТ відповідає  $\text{pH} = 4.8$  (кислий розчин). Це пояснюється тим, що групи  $\text{-COOH}$  мають більшу схильність до дисоціації, чим групи до протонірування, тобто білки сильніші кислоти, ніж основи.

## Методика дослідження

1. Спочатку шляхом нагрівання і постійному перемішуванні розчиняють желатин у дистильованій воді. Готують 200 мл водного розчину желатину. Концентрація розчину складає 1,5 % (мас.).
2. Гарячий розчин желатину фільтрують та охолоджують до кімнатної температури.
3. За допомогою піпетки отриманий розчин вносять у пронумеровані колби по 10 мл, а потім до кожної з них додають 0,05 М розчин хлоридної кислоти, 0,01 М розчин калію гідроксиду і дистильованої води у кількостях, наведених у табл. 1, і ретельно перемішують.

Таблиця 3

## Результати дослідження

№ досліджу	Об'єм, мл			рН розчину	Оптична густина
	0,05 М НСІ	0,01 М КОН	Н <sub>2</sub> О		
1	10	–	–		
2	4	–	6		
3	1	–	9		
4	0,5	–	9,5		
5	–	–	10		
6	–	1	9		
7	–	3	7		
8	–	6	4		
9	–	10			

4. Вимірюють величини рН в усіх дослідних розчинах і вносять дані до табл. 1.

5. Визначають оптичну густина дослідних розчинів на фотоелектричному концентраційному колориметрі при довжині хвилі  $\lambda = 364$  нм або  $\lambda = 400$  нм.

6. Вимірюють час витікання дистильованої води  $\tau_0$  за допомогою капілярного віскозиметра. При проходженні рівня рідини крізь верхню мітку «а» включають секундомір, а під час проходження рівня рідини крізь нижню мітку «b» виключають (див. лабораторна робота № 5, рис. 1). Вимірювання проводять трикратно і середні дані експерименту заносять у табл. 3.

Таблиця 2

## Результати дослідження

№ досліджу	Час витікання розчину, с					Відносна в'язкість водного розчину желатину, $\eta_{\text{відн.}}$
	$\tau_0$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	

## Обробка результатів

1) Розрахувати відносну в'язкість водного розчину поліамфоліта (желатину), використовуючи таку формулу:

$$\eta = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (32)$$

де  $\tau$  і  $\tau_0$  – час витікання розчину і розчиннику (води).

2) За отриманими даними побудувати графік залежності відносної в'язкості водного розчину поліамфоліта від рН середовища і відповідно максимальному значенню  $\tau$  визначити ізоелектричну точку желатину.

### Оформлення звіту

Звіт повинен містити короткий опис спостережень за змінами, що відбуваються в процесі роботи.

У висновках необхідно дати теоретичні пояснення процесам, що спостерігалися у ході дослідження.

### Контрольні питання

1. За якими ознаками і як класифікують іоногенні полімери?
2. Які відомі основні методи синтезу іоногенних полімерів; приклади?
3. Що відносять до основних відмінностей віскозиметричної поведінки поліелектролітів і неіоногенних полімерів?
4. Який стан поліамфолітів називають ізоелектричною точкою?
5. Які фактори і яким чином впливають на величину ІЕТ поліелектролітів?
6. Дати характеристику показнику рК поліелектролітів.
7. Що являє собою ефект поліелектролітного набрякання та які його причини?
8. Які чинники впливають на коефіцієнт набрякання макромолекул поліелектролітів?
9. Як впливає показник рН середовища на в'язкість розчинів поліелектролітів?
10. Назвіть практичні галузі та форми застосування поліелектролітів та наведіть приклади?

#### 4. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ ПРАКТИЧНИХ І ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ

Робота оцінюється на **відмінно** (90–100/*A*), якщо студент використав відповідні джерела інформації, виявивши достатній обсяг знань і вмінь у якісному й повному висвітленні змісту індивідуальних контрольних завдань, до того ж було підтверджено засвоєння ним навчального матеріалу на рівні творчого використання; причому завдання виконано ретельно й самостійно, матеріал викладено в логічній послідовності, продемонстровано точність і чіткість мови, відсутні мовні помилки різного роду, а власні висновки студента відповідають темі завдання.

Робота заслуговує на оцінку **добре** (82–89/*B*), якщо студент залучив відповідні джерела інформації, показав достатній обсяг знань і вмінь у повному висвітленні змісту індивідуальних контрольних завдань; продемонстрував якість оформлення роботи, самостійність її виконання, точність і чіткість мови, при цьому в тексті роботи не було зафіксовано помилок, а власні висновки студента відповідають темі завдання.

Робота заслуговує на оцінку **добре** (74–81/*C*), якщо студент показав достатній обсяг знань і вмінь у самостійному виконанні контрольних завдань відповідно до навчальної програми, але при цьому в тексті роботи було зафіксовано лексичні огріхи, нечіткість мови.

Робота оцінюється на **задовільно** (64–73/*D*), коли в поданому студентом матеріалі, тобто у відповідях на контрольні завдання виявлено змістові й лексичні огріхи, зміст роботи викладено не завжди чітко й логічно, відсутні посилання на інформаційні джерела, але студент виконав розрахунки та виявив знання й уміння в межах навчальної програми.

Робота оцінюється на **задовільно** (60–63/*E*) тоді, коли в поданому студентом матеріалі відповідей на контрольні завдання виявлено суттєві змістові й лексичні огріхи, а в тексті зафіксовано помилки різного роду, але студент виконав розрахунки і виявив знання й уміння в межах навчальної програми без достатнього їхнього логіко-аналітичного осмислення.

Робота заслуговує на оцінку **незадовільно** (35–59/*FX*) з можливістю її повторного виконання, якщо в поданому студентом матеріалі відповідей на контрольні завдання виявлено принципові змістові й лексичні помилки, суттєві відхилення від теми, при цьому потрібні розрахунки не проведено, тобто студент не виявив певних знань і вмінь у межах навчальної програми.

## ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ещенко, Л.С. Технология катализаторов и адсорбентов : тексты лекций для студ. спец. «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / Л. С. Ещенко; М-во обр. Беларуси, Беларус. гос. техн. ун-т. – Минск : БГТУ, 2015. – 167 с.
2. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія : Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб. / В.А. Волошинець; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Львівська політехніка, 2008. – 112 с. – ISBN 978-617-607-123-5.
3. Волошин Н.Д. Катализатори та сорбенти / М.Д. Волошин, Л.О. Зеленська – Дніпропетровськ : Системні технології, 2001. – 114 с.
4. Пінчук С.І. Хімія твердого тіла (короткий курс) : підручник / С.І. Пінчук, О.Е. Чигиринець. – Київ : АртЕк, 2018. – 124 с.
5. Пахолюк А.П. Основи матеріалознавства і конструкційні матеріали : посібник / А.П. Пахолюк, О.А. Пахолюк. – Львів : Світ, 2005. – 172 с.
6. Черненко Я.М. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Катализатори та сорбенти» для студентів спеціальності 8.05130101 Хімічна технологія неорганічних речовин / Я.М. Черненко; М-во осв. і науки України, Дніпродз. держ. техн. ун-т. – Дніпродзержинськ : ДДТУ. 2012. – 29 с.
7. Семенишин Д.І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посіб. / Д.І. Семенишин, М.М. Ларук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львів. політех.» – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.
8. Фізична хімія : навч. посіб. / В.В. Кочубей, Н.О. Бутиліна, П.І. Топільницький, Ю.А. Раєвський; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Львівська політехніка, 2008. – 112 с.
9. Загальна хімічна технологія : підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львів. політех.» – 3-тє вид., доп. та доопр. – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.
10. Воробьева Т.Н. Химия твердого тела : учебник / Т.Н. Воробьева, А.И. Кулак, Т.В. Свиридова; М-во обр. Беларуси, Беларус. гос. техн. ун-т. – Минск : БГТУ, 2011. – 320 с.
11. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов / И.М. Колесников – Москва : Техника, 2004. – 399 с.

## ДОДАТКИ

Таблиця 1

**Параметри розчинності деяких розчинників та полімерів**

Розчинник	$\delta$ (Мдж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Полімер	$\delta$ (Мдж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
<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 2

**Залежність  $\chi_1$  для розчинів поліізобутилену в *n*-пентані від об'ємної долі полімеру ( $\varphi_2$ ) та температури**

25°C		55°C	
$\varphi_2$	$\chi_1$	$\varphi_2$	$\chi_1$
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

**Залежність  $\chi_1$  для розчинів полістиролу в дихлоретані від молекулярної маси**

$M \cdot 10^{-4}$	$\chi_1$	$M \cdot 10^{-4}$	$\chi_1$
2,37	0,434	161,0	0,457
13,8	0,454	178,0	0,478
50,7	0,468		



## Константи молекулярного притяжіння за Смоллом при 25°C

Група	$F$ (Мдж·м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /моль [(кал·см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /моль]	Група	$F$ (Мдж·м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /моль [(кал·см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /моль]
>C<	- 190 (- 93)	феніл	1503 (735)
>CH <sub>2</sub> <	231 (135)	фенілен	1345 (658)
CH	57 (28)	6-членний цикл	195-215 (95-105)
-CH <sub>3</sub>	438 (214)	5-членний цикл	215-235 (105-115)
=CH <sub>2</sub>	388 (190)	нафтіл	2312 (1146)
-CH=	227 (11)	-H (у різних варіантах)	164-205 (80-100)
-(CH)CH <sub>3</sub>	-	-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 <sub>2</sub>	307 (150)	-ONO <sub>2</sub>	~900 (~440)
-CF <sub>3</sub>	560 (274)	-ON <sub>2</sub>	~900 (~440)
-Cl	510-550 (250-270)	-C(O)NH-	~900 (~440)
-Br	695 (340)	-C(O)NH <sub>2</sub>	~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 <sub>3</sub> )-	~900 (~440)
кетон -C(O)-O-	634 (310)	-CH(OCOCH <sub>3</sub> )-	~900 (~440)
складний ефір -C≡N	838 (410)	≡PO <sub>4</sub>	~1020 (~500)

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ДЛЯ РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ.....	4
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФІЗИКИ І ХІМІЇ ВМС.....	5
2.1. Загальні відомості про ВМС та полімери.....	5
3. ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ.....	7
Лабораторна робота № 1. Тема: Ідентифікація органічних полімерних матеріалів під впливом нагрівання .....	7
Лабораторна робота № 2. Тема: Вивчення полімераналогічних перетворень на прикладі іонообмінних процесів у синтетичних іонітах.....	11
Лабораторна робота № 3. Тема: Дослідження релаксаційних і деформованих процесів в полімерах.....	18
Лабораторна робота № 4. Тема: Вивчення закономірностей процесу набрякання структурованого полімеру .....	24
Лабораторна робота № 5. Тема: Визначення в'язкості розчинів ВМС віскозиметричним методом.....	31
Лабораторна робота № 6. Тема: Дослідження властивостей розчинів поліелектролітів на прикладі розведеного розчину желатину.....	36
4. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ.....	45
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	46
ДОДАТКИ.....	47

**Светкіна Олена Юріївна**  
**Лисицька Світлана Майорівна**

**ФІЗИКА І ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

**Методичні рекомендації**  
**до виконання лабораторних робіт з дисципліни студентами**  
**спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія**

У редакції авторів.

Підп. до друку                      Формат 30x42/4.  
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 2,07.  
Обл.-вид. арк.1,5. Тираж пр. Зам. № .

НТУ «Дніпровська політехніка»  
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.