

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.И. Осовская, В.С. Антонова

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**Санкт-Петербург
2016**

ББК 24.5 я7
О 529
УДК 532.13

Осовская И.И., Антонова В.С. Вязкость растворов полимеров: учебное пособие. Изд-е 2-е, доп. / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2016.-62 с.

Учебное пособие содержит различные способы определения средней степени полимеризации природных и синтетических полимеров. Предназначено для бакалавров и магистров по направлениям 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология».

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии
ВШТЭ СПбГУПТД Е.Н. Евдокимов

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

© Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных технологий
и дизайна, 2016
© Осовская И.И., Антонова В.С., 2016

Содержание

Введение	4
1. Общие понятия вязкости	5
1.1. Основные закономерности течения полимеров	8
1.1.1. Вязкость разбавленных растворов полимеров	8
1.1.2. Вязкость концентрированных растворов полимеров	14
1.1.3. Полиэлектrolитный эффект. Вязкость растворов полиэлектролитов..	16
2. Определение молекулярной массы полимеров	31
3. Определение средней степени полимеризации целлюлозы	41
Заключение.....	54
Библиографический список.....	55
Приложения	56
Приложение 1	56
Приложение 2	58
Приложение 3	60

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых характерных особенностей растворов полимеров является вязкость, очень высокая по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ, непостоянная при разных скоростях течения, сильно зависящая от температуры, нелинейно изменяющаяся с концентрацией раствора и связанная с молекулярным весом полимера определенными соотношениями.

Особенности вязкости растворов полимеров в течение последних десятилетий были предметом тщательного изучения. И сейчас еще не вполне ясна природа этих особенностей, да и закономерности в их проявлении нельзя считать достаточно изученными. Но установленные факты и теоретические расчеты позволяют в известной мере предвидеть свойства систем, образуемых высокополимерами, и управлять технологическими процессами их получения.

Успехи последних лет в изучении вязкости растворов и студней полимеров в значительной степени обязаны достижениям в области теории строения жидкости и механизма вязкости чистых жидкостей. Основы этих новых представлений кратко изложены в настоящем учебном пособии.

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ВЯЗКОСТИ

Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидких, а также газообразных и твердых тел оказывать сопротивление их течению – перемещению одного слоя тела относительно другого под действием внешних сил. Величина вязкости обратна величине текучести (подвижности, ползучести) и особенно типична для жидкостей. Вязкость определяется тепловым движением, размерами и формой молекул, их взаимодействием (упаковкой) и действием молекулярных сил.

Вязкость жидкости

Изучение вязкости жидкостей имеет большое значение для решения многих важных производственных вопросов. Например, количество энергии, необходимой для перемешивания жидкости, находится в прямой зависимости от вязкости жидкости, и поэтому без знания значений вязкости и закономерностей ее изменения нельзя произвести необходимых точных производственных расчетов.

Вязкость жидкости можно определить как сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Вязкости разных жидкостей очень сильно отличаются друг от друга. Например, эфир обладает чрезвычайно ничтожным «внутренним трением», тогда как глицерин имеет высокую вязкость. Жидкости с очень высокой вязкостью во многих отношениях ведут себя подобно твердым веществам. Внутреннее трение возникает в жидкости вследствие взаимодействия молекул. В отличие от внешнего трения, возникающего в месте соприкосновения двух тел, внутреннее трение имеет место внутри движущейся среды между слоями с различными скоростями движения. Вязкость жидкости измеряется по ее сопротивлению к изменению формы без изменения объема.

Коэффициент вязкости (или внутреннего трения) жидкости определяется как сила, необходимая для смещения слоя жидкости, обладающего поверхностью, равной единице, вдоль такого же неподвижного слоя со скоростью, равной единице, и на расстоянии, равном единице.

Абсолютная (или динамическая) вязкость жидкости может быть вычислена также по времени, необходимому для истечения определенного объема жидкости через капиллярную трубку. Истечение может происходить или под действием тяжести (когда сила, действующая на жидкость, пропорциональна ее плотности), или под действием давления. При этом пользуются формулой Пуазейля:

$$\eta = \pi \cdot \Delta P \cdot r^4 \cdot \tau / 8 \cdot l \cdot V,$$

где η – динамическая вязкость, пз;

ΔP – разность давлений на концах капилляра, дин/см²;

r – радиус капилляра, см;

l – длина капилляра, см;

V – объем жидкости (см³), вытекающий в течение времени τ (с).

Если жидкость вытекает из капилляра под действием собственного веса, то

$$\Delta P = g \cdot H \cdot \rho,$$

где g – ускорение силы тяжести;

H – разность уровней жидкости в вискозиметре;

ρ – относительная плотность жидкости.

Тогда

$$\eta = \pi \cdot g \cdot H \cdot \rho \cdot r^4 \cdot \tau / 8 \cdot l \cdot V.$$

Величины V , l и r постоянны для данного вискозиметра, высота столба также должна быть постоянной, поэтому

$$\pi \cdot g \cdot H \cdot r^4 / 8 \cdot l \cdot V = \text{const} = K.$$

Величина K называется постоянной вискозиметра. Ее рассчитывают по времени истечения через данный вискозиметр жидкости с известной вязкостью:

$$K = \eta_0 / \rho_0 \cdot \tau_0,$$

где η_0 , ρ_0 , τ_0 – вязкость, плотность и время истечения калибровочной жидкости.

Значение K дается в паспорте, приложенном к вискозиметру. Абсолютную вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta = K \cdot \tau \cdot \rho,$$

где η – вязкость, пз;

K - постоянная вискозиметра;

τ - среднее время истечения раствора;

ρ – плотность раствора при температуре измерения по отношению к плотности воды при 4 °С.

Для большинства целей, однако, достаточно сравнивать вязкости двух жидкостей путем измерения времени истечения обеих жидкостей в капиллярном вискозиметре – приборе, основанном на измерении времени истечения. Если известна абсолютная вязкость одной из этих жидкостей, то абсолютная вязкость другой вычисляется по соотношению показателей времени истечения обеих, с поправкой или без поправки на плотность жидкости. Обычным стандартом служит вода, имеющая вязкость $\eta_{20} = 1$ спуаз (сантипуаз – сотая доля пуаза – единицы вязкости в системе CGS). В системе СИ за единицу вязкости принята Па·с (Паскаль – секунда). Как физико-химическая характеристика жидкостей вязкость постоянна при изменении в широких пределах условий течения – скоростей и геометрии (формы и размеров) потока и вместе с тем изменяется в зависимости от температуры, давления и природы жидкости в огромном диапазоне: от 10^{-3} до 10^{-2} абсолютных единиц у маловязких жидкостей (вода, бензин при обычной температуре), до 10^{12} и выше у переохлажденных жидкостей (стекол, смол).

По мере повышения температуры вязкость жидкости быстро уменьшается и нередко падает наполовину при повышении температуре на 40 °С. Это происходит потому, что при повышении температуры увеличиваются средние расстояния между молекулами и ослабляется взаимное притяжение между ними (в ассоциированных жидкостях это сопровождается и уменьшением степени ассоциации).

Для органических веществ вязкость растет с возрастанием молекулярного веса, с введением в молекулу полярных групп, особенно при наличии в молекуле циклов, чем и объясняется высокая вязкость смазочных масел.

Кроме динамической вязкости, часто употребляется величина кинематической вязкости, которая представляет собой отношение абсолютной вязкости данной жидкости к ее плотности при той же температуре

$$\nu = \eta / \rho,$$

где η – динамическая вязкость;

ρ – плотность жидкости.

Единица с размерностью $\text{см}^2/\text{с}$, называется стоксом (ст.), сотая ее часть сантистоксом (сст.). Таким образом, 1 ст. представляет собой вязкость жидкости с плотностью $1 \text{ г}/\text{см}^3$, которая при взаимном перемещении со скоростью $1 \text{ см}/\text{с}$ двух ее слоев площадью 1 см^2 , находящихся на расстоянии 1 см , оказывает сопротивление равное 1 дине.

1.1. Основные закономерности течения полимеров

Вязкость смесей по всем данным зависит от среднего диаметра молекул. Поэтому вязкость жидкости сильно изменяется в присутствии небольших количеств коллоидов, частицы которых значительно больше молекул самого растворителя. В разбавленных суспензиях, эмульсиях и коллоидных растворах вязкость линейно возрастает с увеличением объемного заполнения $V_2/V_1 = \omega$ среды и не зависит от размеров частиц (V_1 – объем дисперсионной среды, V_2 – объем дисперсной фазы).

1.1.1. Вязкость разбавленных растворов полимеров

Относительная вязкость растворов полимеров

Разбавленными растворами полимеров обычно называют растворы, в которых концентрация полимера не превышает $1 \text{ г}/100 \text{ мл}$. При таких концентрациях растворов низкомолекулярных веществ молекулы растворенного вещества практически друг с другом не взаимодействуют. В растворах полимеров,

вследствие очень больших размеров макромолекул, для их полного разделения требуются большие разбавления. Так как в растворах полимеров макромолекулы изолированы друг от друга, то показатели обязательно экстраполируют к бесконечному разбавлению.

Совершенно очевидно, что при добавлении высоковязкого полимера к низковязкому растворителю вязкость раствора должна повышаться. Добавление незначительных количеств полимера приводит к ее резкому возрастанию. Вязкость даже очень разбавленного раствора полимера высокого молекулярного веса может быть в 10 – 20 раз больше вязкости растворителя [1].

Для разбавленных растворов полимеров принято определять относительные вязкости:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{р-ра}} / \eta_{\text{р-ля}}, \quad (1)$$

где $\eta_{\text{р-ра}}$ - вязкость раствора полимера;

$\eta_{\text{р-ля}}$ – вязкость чистого растворителя.

В настоящее время высокую вязкость растворов полимеров связывают с цепочкообразным строением макромолекул и их большими размерами.

Вопрос о вязкости растворов, содержащих крупные частицы или крупные молекулы, можно рассматривать с точки зрения гидродинамики, а именно: длинноцепочечные молекулы растворенного полимера оказывают гидродинамическое сопротивление течению жидкости, молекулы которой, огибая цепи, вынуждены замедлять свое движение.

Если длинные молекулы располагаются поперек потока, то эффект сопротивления наибольший. Если под влиянием давления скорость течения раствора увеличивается, то длинные молекулы ориентируются по направлению потока и оказывают меньшее сопротивление течению жидкости, следовательно, и вязкость раствора становится меньше. Этим объясняется изменение вязкости растворов полимеров в зависимости от давления [2].

Удельная вязкость растворов полимеров

Штаудингер изучал зависимость вязкости разбавленных растворов от концентрации. На основании большого экспериментального материала им была выведена эмпирическая формула, устанавливающая связь между вязкостью раствора, концентрацией и молекулярным весом растворенного полимера:

$$(\eta_{\text{р-ра}} - \eta_{\text{р-ля}}) / \eta_{\text{р-ля}} = K_{\text{м}} \cdot M \cdot c, \quad (2)$$

где $\eta_{\text{р-ля}}$ - коэффициент вязкости растворителя;

$\eta_{\text{р-ра}}$ - коэффициент вязкости раствора;

M - молекулярный вес растворенного полимера;

c - концентрация раствора, выраженная в «основных» молях на литр.

«Основной» моль равен молекулярному весу мономера цепи.

Величина $[(\eta_{\text{р-ра}} - \eta_{\text{р-ля}}) / \eta_{\text{р-ля}}]$ называется удельной вязкостью $\eta_{\text{уд}}$.

Удельная вязкость показывает относительное приращение $(\eta_{\text{р-ра}} - \eta_{\text{р-ля}})$ вязкости чистого растворителя при прибавлении к нему полимера:

$$\eta_{\text{уд}} \cdot (\eta_{\text{р-ра}} - \eta_{\text{р-ля}}) / \eta_{\text{р-ля}} \cdot (\eta_{\text{р-ра}} / \eta_{\text{р-ля}}) - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1, \quad (3)$$

то есть удельная вязкость – это относительная вязкость, уменьшенная на единицу.

Штаудингер считал, что $K_{\text{м}}$ является постоянной величиной для каждого полимергомологического ряда, не зависящей от природы растворителя, иными словами: удельные вязкости растворов полимера, обладающего определенным молекулярным весом, в различных растворителях одинаковы.

Если обе части уравнения (2) поделить на концентрацию (c), то получается уравнение:

$$\eta_{\text{уд}} / c = K_{\text{м}} \cdot M. \quad (4)$$

Величина $\eta_{\text{уд}} / c$ называется приведенной вязкостью – это относительное приращение вязкости, отнесенное к единице концентрации раствора.

Уравнение (4) указывает на линейную зависимость между величиной приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ и молекулярным весом полимера M . Штаудингер предложил использовать уравнение (4).

Характеристическая вязкость растворов полимеров

Величина $\eta_{уд}/c$ изменяется с концентрацией, причем с увеличением концентрации значения $\eta_{уд}/c$ растут (рис.1).

Если по оси ординат откладывать величины ($\eta_{уд}/c$), определенные опытным путем для разбавленных растворов одного и того же полимера, а по оси абсцисс – значения соответствующих концентраций растворов, то для большинства растворов полимеров в области больших разбавлений зависимость между ($\eta_{уд}/c$) и c выражается прямой линией (рис.2).

Уравнение этой прямой можно записать следующим образом:

$$\eta_{уд}/c = a_1 + a_2 \cdot c, \quad (5)$$

где a_1 – величина отрезка, отсекаемого прямой по оси ординат;

a_2 – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Величина a_1 представляет собой приведенную вязкость раствора, концентрация которого стремится к нулю, то есть бесконечно разбавленного раствора:

$$a_1 = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд}/c). \quad (6)$$

Величина приведенной вязкости бесконечно разбавленного раствора называется характеристической вязкостью и обозначается $[\eta]$, следовательно,

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + a_2 \cdot c. \quad (7)$$

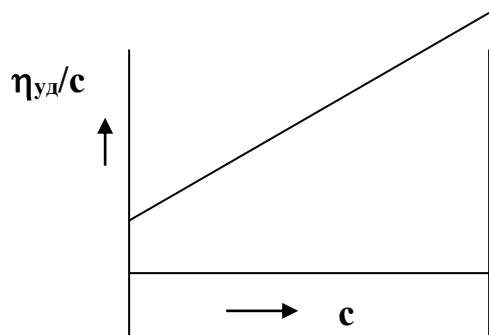


Рис.1. Зависимость $\eta_{уд}/с$ от концентрации раствора

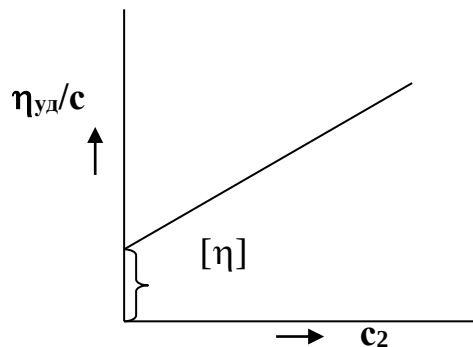


Рис.2. Графическое определение характеристической вязкости

На вязкость разбавленных растворов большое влияние оказывает молекулярный вес и форма молекул растворенного полимера [3-5].

Характеристическая вязкость $[\eta]$ определяется не столько общей длиной цепи, однозначно связанной с молекулярным весом полимера, сколько эффективной длиной цепи в растворе. Только в случае предельно вытянутой цепи ее длина и молекулярный вес пропорциональны друг другу. Для определения молекулярного веса высокополимеров M по значению характеристической вязкости предложено уравнение следующего вида:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}, \quad (8)$$

где K - коэффициент, постоянный для растворов данного полимергомологического ряда в данном растворителе;

α - величина, характеризующая форму макромолекул в растворе.

Значение α зависит от гибкости цепей и изменяется от 0,5 до 2.

Величина характеристической вязкости и тангенс угла наклона прямой $\eta_{уд}/с=f(с)$ зависят от природы растворителя. Разные значения характеристической вязкости обусловлены тем, что в различных растворителях молекулярные клубки имеют неодинаковые размеры. В хороших растворителях клубки набухают

больше, чем в плохих, поэтому в хороших растворителях характеристическая вязкость больше.

Очень жесткие цепи, по-видимому, даже в разбавленных растворах в клубки не сворачиваются и в различных растворителях имеют близкие формы и размеры. Поэтому для таких полимеров наблюдаются одинаковые значения характеристической вязкости в растворах в разных растворителях.

Значительное влияние оказывает растворитель на концентрационную зависимость приведенной вязкости, то есть на величину тангенса угла наклона прямой $\eta_{уд}/c=f(c)$.

Чтобы вычислить молекулярный вес по формуле (8), необходимо знать значения K и α для растворов полимеров в тех или иных растворителях. Эти величины могут быть вычислены, если известны значения характеристических вязкостей растворов и молекулярные веса каких-либо полимеров данного полимергомологического ряда, определенные более точными методами (например, методом светорассеяния).

Если величины K и α для растворов веществ какого-либо полимергомологического ряда в данном растворителе известны, то, пользуясь значением характеристической вязкости раствора исследуемого полимера того же полимергомологического ряда, вычисляют молекулярный вес по уравнению (8) [2].

Если значение α близко к единице, то по $[\eta]$ находится средневесовой молекулярный вес полидисперсного полимера. Однако, если $\alpha \neq 1$, то значение молекулярного веса, определенное по $[\eta]$, лежит между средневесовым и среднечисловым молекулярными весами и называется «средневязкостным молекулярным весом» [3].

1.1.2. Вязкость концентрированных растворов полимеров

Концентрированными принято называть растворы, в которых молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. Концентрированные растворы условно подразделяют на умеренно концентрированные и высококонцентрированные. Последние включают растворы, объемная доля полимера в которых составляет примерно 0,3 и выше [1].

При исследовании вязкости концентрированных растворов полимеров наблюдаются различные аномальные явления: вязкость изменяется во времени, вязкость зависит от предшествующей истории раствора и, наконец, коэффициент вязкости не является постоянной величиной, а зависит от градиента скорости или от приложенного давления. Первые два аномальные изменения вязкости являются следствием неравновесности раствора. Что касается зависимости η от градиента скорости, то она свидетельствует о неподчинении концентрированных растворов закону Ньютона; вначале вязкость уменьшается с ростом давления, а при дальнейшем увеличении давления остается постоянной.

В растворах, не подчиняющихся закону Ньютона, наблюдаются также отклонения от закона Пуазейля; количество жидкости, протекающей через капилляр, растет не пропорционально давлению, как это должно было быть по закону Пуазейля, а быстрее. При этом отклонения от закона Пуазейля не связаны с переходом от ламинарного к турбулентному течению.

Известно, что критическая скорость или критическое давление, выше которого течение становится турбулентным, при одном и том же радиусе капилляра тем больше, чем выше вязкость жидкости. В концентрированных растворах полимеров вязкость жидкости настолько велика, что значения критических давлений должны быть очень большими. При тех давлениях, которые применяются на практике, течение продолжает оставаться ламинарным, но растворы не подчиняются уравнению Ньютона. Объяснение этого уравнения

находят в образовании структур в растворах полимеров, и часто повышенную аномальную вязкость раствора называют структурной вязкостью.

Понижение вязкости раствора при увеличении давления, то есть скорости течения, может происходить, например, если шарообразные частицы, находящиеся в растворе, способны деформироваться, принимая обтекаемую удлинённую форму.

Отклонения от законов Ньютона и Пуазейля особенно резко проявляются в том случае, когда в растворе находятся удлинённые палочкообразные частицы. В состоянии покоя или при малых градиентах скоростей вероятность любого положения палочкообразной частички одинакова в том смысле, что угол α , образуемый осью частички с направлением потока, может иметь различные значения. При увеличении давления палочкообразные частицы могут ориентироваться по потоку, при этом уменьшается сопротивление потоку, следовательно, и вязкость раствора.

В концентрированных растворах длинные цепочкообразные молекулы могут, перепутываясь друг с другом и принимая разнообразные конфигурации, образовывать сетки, оказывающие очень сильное сопротивление потоку жидкости. При увеличивающемся давлении эти структуры постепенно разрушаются.

Внутри сеток, образованных переплетением длинных цепей, может быть заключен растворитель. Образованию структур способствует явление ассоциации. Повышение температуры, увеличивая подвижность частиц, всегда приводит к разрушению структур. Поэтому при повышении температуры наблюдаются меньшие отклонения от закона Ньютона.

Однако следует иметь в виду, что повышение температуры часто приводит к деструкции цепей полимеров. Более короткие цепи оказывают меньшее сопротивление течению жидкости (уравнение $[\eta] = K \cdot M^a$), следовательно, и вязкость раствора становится меньше [2].

1.1.3. Полиэлектrolитный эффект. Вязкость растворов полиэлектролитов

Если мономерные звенья полимерной цепочки содержат ионогенные боковые группы, макромолекулы приобретают ряд характерных электрических, конфигурационных и гидродинамических свойств. Такие полимеры именуются полиэлектролитами.

Классические представители полиэлектролитов — полиакриловая и полиметакриловая кислоты (рис. 3).

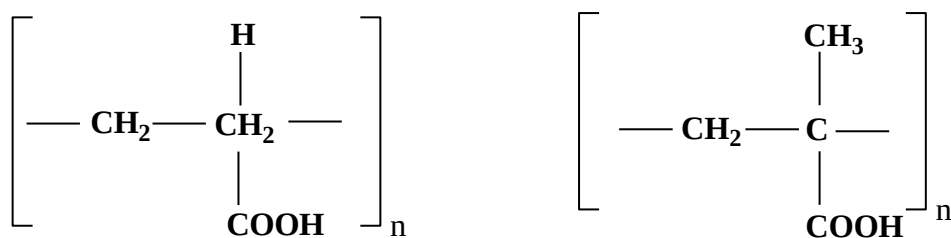


Рис. 3. Структурные формулы мономерных звеньев полиакриловой (слева) и полиметакриловой (справа) кислоты

В водных растворах этих полимеров благодаря ионизации карбоксильных групп между мономерными звеньями возникают силы электростатического отталкивания. Очевидно, они будут тем сильнее, чем выше степень ионизации, зависящая от pH среды. Степень ионизации может быть повышена при превращении поликислоты в соль, например, при обработке поликислоты щелочью. Степень ионизации полученных таким образом полимерных солей значительно выше, чем исходных поликислот.

В кислой области pH карбоксилы остаются практически неионизованными, и поведение макромолекул ничем не отличается от поведения макромолекул обычного линейного полимера (рис. 4, а). Однако в нейтральной или щелочной области появление множества одноименно заряженных групп в молекуле (карбоксилатных ионов, —COO~) и соответствующих сил электростатического отталкивания приводит к разворачиванию молекулярных цепей и к сильному увеличению размеров клубков (рис. 4, б). Попутно при этом возникают своеобразные концентрационные эффекты, проявляющиеся при измерениях

характеристической вязкости, скоростной седиментации, трансляционной диффузии и динамического и статического рассеяния света.

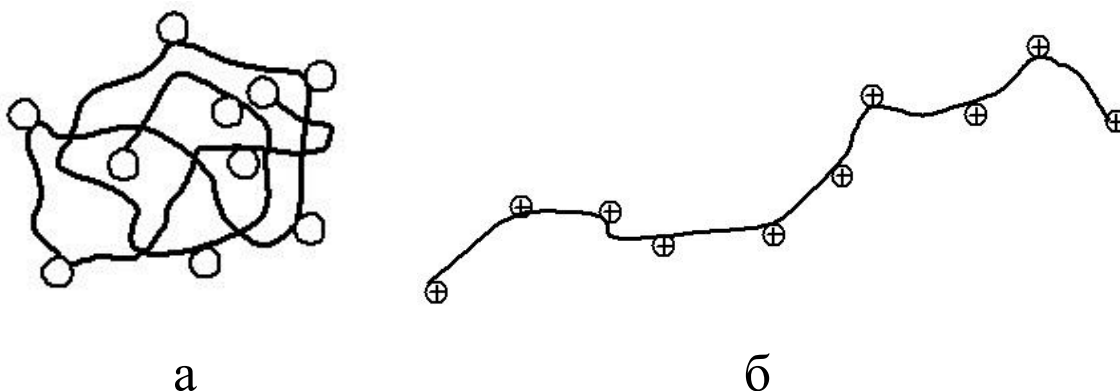


Рис. 4. Макромолекулы полиэлектролита в неионизованном (а) и ионизованном (б) состояниях

К рассматриваемому классу поликислот относятся также многие полимеры биологического происхождения. Здесь надо назвать в первую очередь нуклеиновые кислоты — дезоксирибонуклеиновую (ДНК) и рибонуклеиновую (РНК), передающие генетическую информацию. Поликислотами являются также многие мукополисахариды, в частности гиалуроновая кислота, и водорослевые полисахариды: альгиновая и каррагиновая кислоты, на которых были выполнены вероятно первые исследования гидродинамических свойств полиэлектролитов [4].

Как правило, мономерные звенья этих кислотных производных полисахаридов представляют шестичленный глюкопиранозный или пятичленный глюкофуранозный цикл, в котором один из гидроксильных заместителей замещен на карбоксил. Сходным образом построен синтетический продукт — карбоксиметилцеллюлоза. Наконец, к числу поликислот относятся многие неорганические полимеры, в частности полифосфаты, имеющие в ионизованном состоянии структуру, изображенную на рис. 5.

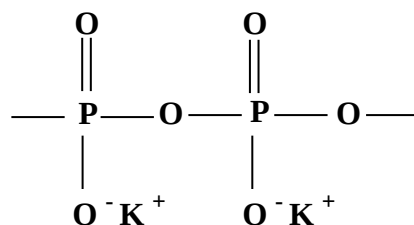


Рис. 5. Структура полифосфатов в ионизованном состоянии

Другой класс полиэлектролитов — полиоснования. Типичный представитель этого класса — поливиниламин. Его ионизация осуществляется с захватом протона (рис. 6). Конфигурационные свойства полиоснований аналогичны свойствам поликислот.

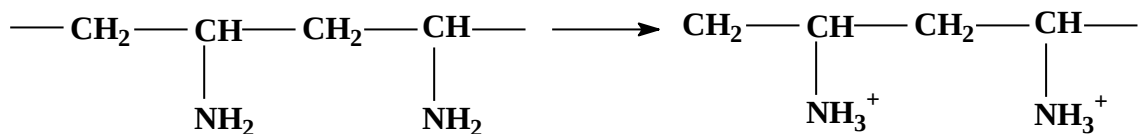


Рис. 6. Ионизация поливиниламина

Сочетание кислотных и основных групп в одной цепи (рис. 7) приводит к образованию полиамфолитов, составляющих третий, особенно интересный, класс полиэлектролитов. Для каждого полиамфолита существует определенное, зависящее от его состава, значение pH, при котором количества положительных и отрицательных зарядов в цепи равны. Иными словами, суммарный заряд полиамфолита в этой изоэлектрической точке (ИЭТ) равен нулю. При pH ниже ИЭТ в цепи начинают доминировать положительные заряды. При достаточно низком pH ионизация всех кислотных групп оказывается подавленной и полиамфолит превращается в полиоснование. Наоборот, по мере повышения pH над ИЭТ полиамфолит постепенно превращается в поликислоту.

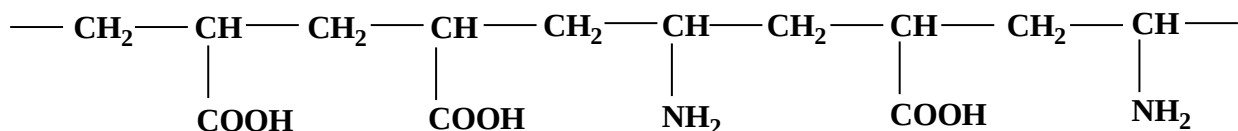


Рис. 7. Пример структуры полиамфолита

Полиамфолиты играют огромную роль в природе. В частности, все белки относятся к полиамфолитам. Однако их свойства по сравнению со свойствами изображенного выше линейного сополимера виниламина и акриловой кислоты сложнее вследствие наличия структурной жесткости макромолекул.

Для простоты, более или менее подробно анализируем только конфигурационные свойства обычных линейных полиэлектролитов. Из общих

соображений понятно, что эти свойства определяются степенью ионизации полимеров, а в случае полиамфолитов — удаленностью от ИЭТ.

Рассмотрим сначала наиболее полным образом исследованное (как экспериментально, так и теоретически) очень важное свойство — так называемое полиэлектролитное набухание. Причина полиэлектролитного набухания — электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев цепи, приводящее к разворачиванию клубков и увеличению их линейных размеров (см. рис. 4).

Поскольку о размерах макромолекул можно судить по значению характеристической вязкости $[\eta]$, пропорциональной объему клубков, первые оценки полиэлектролитного набухания были произведены именно по изменениям $[\eta]$ в зависимости от степени ионизации. Уже в первых работах [4] было показано, что при полной ионизации полиметакриловой кислоты величина $[\eta]$ может возрасти на два порядка, чему соответствует увеличение линейных размеров макромолекулярных клубков в 5—6 раз. Однако при этом сразу возникает вопрос, в какой степени полиэлектролитное набухание можно считать изотропным? Эта проблема была подробно рассмотрена теоретически Качальским, Лифсоном, Кюнцле и Куном. Они предполагали, что противоионы равномерно распределены по объему растворителя, тогда как заряды сосредоточены только в малых дискретных областях, занятых макромолекулами. То есть они не принимали во внимание экранировку электростатических взаимодействий, обусловленную образованием атмосферы противоионов вокруг заряженной полимерной цепи. В результате ими предсказано анизотропное разворачивание цепочек с переходом к практически полностью вытянутым конфигурациям. Например, при статистическом размере линейной макромолекулы 20 нм и степени ионизации 0,6 цепь должна была бы вытянуться до 98 % своей контурной длины. Этому соответствовали бы значительно большие изменения $[\eta]$, чем наблюдаемые экспериментально [5]. Вероятно, несоответствие теоретических выводов

результата экспериментов связано с тем, что на самом деле противоионы не распределены равномерно по объему раствора, а удерживаются электростатическим полем молекулярного клубка. Кроме того, по-видимому, следует учитывать также хотя и слабую, но все же конечную диссоциацию воды. Поэтому Качальский и Лифсон выполнили другой расчет, пытаясь учесть указанные факторы. Однако и в этом случае теория предсказывает вытягивание гибкой полимерной цепочки в жесткую палочку, что полностью расходится с экспериментом.

Другая группа теорий моделировала макромолекулу сферически симметричным облаком заряженных сегментов, удерживающих в своем поле все «собственные» противоионы. В этом случае область, занятую макроионом, можно считать электрически нейтральной, т.е. приблизительно удовлетворяющей доннановской теории [5] мембранного равновесия для раствора заряженных коллоидных частиц, отделенных полупроницаемой мембраной от раствора низкомолекулярного электролита. Поэтому роль «мембраны» здесь играет внешний контур клубка, а набухание его обусловлено большой локальной концентрацией «собственных» противоионов внутри клубка, намного превосходящей их среднюю концентрацию в растворе. Зная распределение фиксированных зарядов, можно вычислить электростатическую энергию клубка, а следовательно, и средние размеры цепи. Одна из таких теорий принадлежит Флори и во многом схожа с его теорией набухания незаряженных клубков. Набухание заряженной макромолекулы можно в равной мере приписать электростатическому отталкиванию зарядов и доннановскому осмотическому эффекту. Следовательно, в рамках доннановского приближения электростатический потенциал макроиона можно и не вводить в рассмотрение. Полагая, что концентрация сегментов убывает с удалением от центра тяжести клубка по гауссову закону, и разбивая такое облако сегментов на концентрические слои, внутри каждого из которых удовлетворяется доннановское приближение,

Флори рассчитал изменение свободной энергии в каждом слое при набухании клубка и получил соотношение, связывающее коэффициент линейного набухания клубка α с термодинамическими и электростатическими параметрами системы. Флори показал, что при не самых малых ионных силах $\alpha^5 \sim M^{1/2}$, как и для незаряженных макромолекул. Однако абсолютные значения α , вычисленные согласно этой теории, оказываются значительно выше экспериментальных. В известной мере это расхождение обусловлено тем, что не учитывается связывание противоионов. Уменьшение концентрации подвижных противоионов внутри клубка приводит к ослаблению осмотического эффекта, а следовательно, и к уменьшению параметра набухания α .

Кроме того, и само представление клубка в виде сферического облака сегментов является слишком грубой моделью. В другой теории, основанной на этой модели и принадлежащей Дж. Германсу и Овербеку, расчет размеров клубка ведется в приближении Дебая-Хюккеля и также приводит к такому же результату: $\alpha^5 \sim M^{1/2}$. При этом размеры макромолекулы, вычисленные теоретически, оказываются в несколько раз больше получаемых экспериментально.

Как показано [5], лучшее согласие теории с опытом получается, если при расчете электростатической энергии заряженного клубка принять во внимание реальное распределение противоионов внутри этого клубка. В этих условиях в молекулах полиэлектролитов фактически отсутствуют дальние действия кулоновского типа и заряженные группы взаимодействуют лишь на расстояниях, сравнимых с длиной статистического элемента цепи. Следовательно, взаимодействия дальнего порядка в макроионах аналогичны по своему характеру дальним действиям в незаряженных клубках, а увеличение степени ионизации i приводит к тем же результатам, что и улучшение качества растворителя. Уместно напомнить, что теория набухания клубков в хороших растворителях не основана ни на каких специальных предположениях о виде потенциала межсегментального

взаимодействия и требует лишь, чтобы он достаточно быстро спадал с расстоянием [5]. Конкретный вид этого потенциала определяет лишь величину эффективного исключенного объема статистического элемента (сегмента) цепи, поэтому конфигурация набухших макромолекул может быть рассчитана теми же методами негауссовой статистики, которые были использованы при рассмотрении объемных эффектов, и приводит к зависимостям эффективного параметра набухания α от ионной силы, удовлетворительно согласующимся с экспериментальными при любых степенях ионизации. Параметр набухания α складывается при этом из обычной термодинамической составляющей и электростатической составляющей, зависящей от степени ионизации i и ионной силы (заметим, что во многих случаях термодинамическая составляющая играет сравнительно ничтожную роль и весь эффект набухания практически оказывается электростатического происхождения).

Теория О.Б. Птицына предсказывает линейную зависимость α^2 от $J^{2/3}$ (J – ионная сила раствора в молях на литр). Такая зависимость в общем, подтверждается на опыте; однако если по графикам $\alpha^2 = f(J^{2/3})$ определить эффективную степень ионизации, она окажется меньше расчетной. Это обстоятельство связано с неравномерностью распределения противоионов в объеме клубка и сосредоточением большей части их вблизи заряженных групп. Теория показывает далее, что при разворачивании молекулярного клубка под действием электростатического отталкивания зарядов цепи так же, как и в случае объемных эффектов, клубок набухает неравномерно и связанная с этим асимметрия его формы увеличивается. При этом, однако, эффект изменения асимметрии формы составляет лишь несколько процентов от эффекта увеличения линейных размеров клубка. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными по двойному лучепреломлению.

Характер зависимости α от i и J позволяет предсказать изменения размеров клубков при разбавлении без добавления электролита. Поскольку уменьшение концентрации полиэлектролита при постоянном i означает уменьшение ионной силы, параметр набухания увеличивается с разбавлением. Это приводит к аномалиям концентрационных кривых приведенной вязкости и обратной приведенной интенсивности светорассеяния. В частности, приведенная вязкость нелинейно возрастает с разбавлением, вместо того чтобы убывать по закону Хаггинса. В некоторых случаях рассматриваемые кривые проходят через максимум, тем более острый, чем больше i и M (подробнее влияние электростатических взаимодействий на изменение характеристической вязкости будет рассмотрен ниже). Аномалия кривых рассеяния света обусловлена непосредственным увеличением размеров клубков и изменением второго вириального коэффициента A_2 , который возрастает с увеличением α .

Указанные трудности удастся, однако, обойти, если в процессе разбавления поддерживать ионную силу раствора постоянной, компенсируя ее уменьшение при уменьшении концентрации полимера добавлением низкомолекулярной соли. Так как ионная сила, а значит и α , практически не зависит от природы добавленного электролита, при таком способе разбавления удастся поддерживать постоянство i и α во всем диапазоне концентраций, иными словами, удастся сохранить неизменными размеры клубков. Это позволяет гидродинамическими или оптическими методами объективно исследовать зависимость размеров и конфигурации молекул полиэлектролитов от ионной силы и степени ионизации.

Необычные свойства полиэлектролитов не ограничиваются рассмотренным электростатическим набуханием. В известных условиях (при полном подавлении ионизации) можно наблюдать совершенно противоположные эффекты, обусловленные наличием в ионогенных группах подвижных атомов водорода, способных образовывать водородную связь. Возникновение таких связей,

например, карбоксил-карбоксильных может привести к образованию внутрицепной «вулканизационной сетки», т.е. к замораживанию неизменных клубковых конфигураций, а возможно, и к дополнительному свертыванию цепи, при котором линейные размеры клубка возрастают с ростом M медленнее, чем в θ -растворителе.

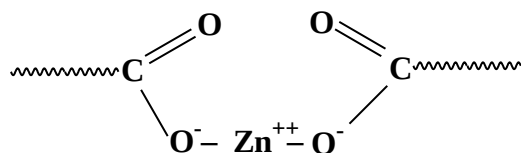


Рис. 8. Водородное связывание карбоксильных групп

Пример подобного явления, по-видимому, наблюдался в сополимере стирола и малеиновой кислоты. Правда, в указанном случае свертывание было обусловлено взаимодействием стирольных звеньев в водном растворе. Однако свертывание цепи и замораживание свернутой конфигурации в результате образования водородных связей может в принципе наблюдаться для аналогичных сополимеров (содержащих ионогенные и неполярные группы) в малополярных растворителях.

В макромолекулах полиамфолитов вблизи изоэлектрической точки могут наряду с водородными возникать и внутрицепные солевые связи, также приводящие к замораживанию клубковых конфигураций и свертыванию цепей. Подобные внутрицепные взаимодействия играют большую роль при возникновении белковых макромолекулярных конфигураций.

Как уже указывалось выше, зависимость размеров молекул полиэлектролитов от ионной силы отражается на их гидродинамическом поведении, приводя к ряду концентрационных аномалий, когда разбавление не является изоионным. На рис. 9 приведена серия кривых приведенной вязкости для калиевой соли эфира поливинилового спирта и щавелевой кислоты (поливинилоксалата К), представляющего собой поликислоту со строением звена, приведенным на рис. 10.

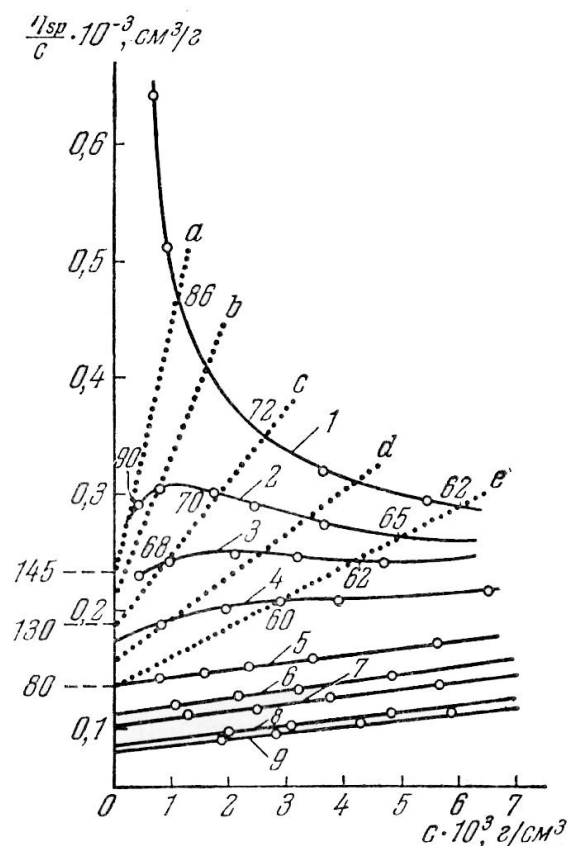


Рис. 9. Кривые приведенной вязкости поливинилоксалата калия (степень полимеризации 1700, содержание COOK 3,46 мол. %, поддерживающий электролит KCl). Концентрация KCl (в моль/л $\cdot 10^5$); 1 – 0; 2 – 1.25; 3 – 2.5; 4 – 5; 5 – 10; 6 – 50; 7 – 100; в воде; 9 – 100. Лигнин изоионного разбавления (эффективная ионная сила $I_0 \cdot 10^3$ моль/л) при значении параметра m : а – 1,7; б – 2,5; в – 4,2; г – 6,7; е – 10

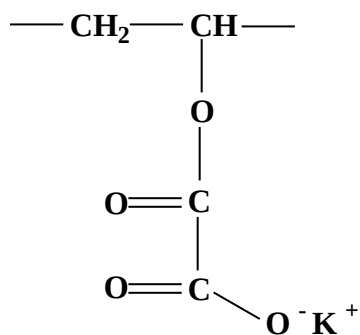


Рис. 10. Структура поликислоты

Приведенные кривые наглядно иллюстрируют гидродинамическое поведение полиэлектролитов при различных способах разбавления. Сплошные кривые

соответствуют разбавлениям солевыми (KCl) растворами постоянной концентрации. В чистой воде наблюдается непрерывный рост приведенной вязкости η_{sp}/c при разбавлении, обусловленный полиэлектролитным набуханием клубков. По мере увеличения ионной силы растворителя электростатическое отталкивание звеньев цепи ослабевает вследствие экранирования дебай-хюккелевской ионной атмосферой, увеличение η_{sp}/c с разбавлением становится менее выраженным, и на кривых появляется максимум, смещающийся с увеличением ионной силы в сторону больших концентраций c . Обсуждению природы этого максимума посвящен ряд работ. Наличие его, возможно, связано с ассоциацией набухающих клубков.

При достаточно больших ионных силах (рис. 9 кривые 5, 6, 7 и 9) все специфические полиэлектролитные эффекты оказываются подавленными и восстанавливается обычная зависимость (судя по одинаковому наклону линий) между характеристической вязкостью $[\eta]$ и константой Хаггинса k' , т.е. k' растет с ухудшением термодинамического качества растворителя. При полностью подавленных электростатических эффектах (кривая 9) размеры молекулярных клубков практически совпадают с размерами электрически нейтральной молекулы поливинилового спирта.

Пунктирные прямые на рис. 9 соответствуют изоионным разбавлениям. У точек пересечения линий a , c и e с осью ординат указаны значения среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\langle h^2 \rangle^{1/2}$, определенные обычным образом по значениям характеристической вязкости $[\eta]$. Принцип проведения линий изоионного разбавления становится понятен при рассмотрении данного рисунка. Основная сложность при определении эффективной ионной силы заключается в том, что она не равна расчетной, ибо часть противоионов находится в связанном состоянии. Согласно Палсу и Германсу,

$$I_0 = \chi + \gamma \cdot c \cdot m,$$

где χ — концентрация (моль/л) низкомолекулярного «1:1 электролита»; c — концентрация полиэлектролита (г/л); γ — эквивалентный вес, приходящийся на 1 г полиэлектролита; m — число молей низкомолекулярного электролита, соответствующее одному грамм-эквиваленту полиэлектролита.

Для расчета I_0 может быть использовано также уравнение изоионного разбавления в несколько иной форме:

$$I_0 = \chi + \frac{c \cdot R \cdot Ne}{100},$$

где c дается в г/дл, R — доля свободных противоионов, «принадлежащих» полимеру, Ne — нейтрализационный эквивалент (в мл экв/г) полиэлектролита.

Разумеется, оба эти уравнения тождественны: второй член обозначает в них вклад, вносимый полиэлектролитом в ионную силу раствора. Незвестным параметром в этих уравнениях является R (или m). Как показали Тераяма и Уолл, этот параметр практически не зависит ни от концентрации раствора c , ни от ионной I_0 . Поэтому, если бы его можно было определить независимо, осуществление изоионного разбавления не представляло бы труда.

Наиболее распространенный прием для определения R заключается в следующем. Задаваясь каким-либо произвольным значением $R = R^*$, готовят раствор полимера концентрации c в чистой воде и затем начинают разбавлять его солевым раствором постоянной концентрации. Если при этом кривые зависимости η_{sp}/c от c получаются вогнутыми, то значит R^* слишком велико, а если выпуклыми — слишком мало. Так, методом проб и ошибок удастся найти R или m , после чего осуществление серии изоионных разбавлений для разных I_0 уже не представляет труда. Параметр R зависит от молекулярного веса и степени ионизации (или числа ионогенных групп в сополимерах), и поэтому его надо находить для каждого полимера. [6-9]

Другой способ подбора R или m , который ясен из рис. 9, основан на использовании кривых обычного разбавления. Рассмотрим пару линий: 5 и e . Ясно, что при бесконечном разбавлении $I_0 = \chi_5$, т. е. в данном случае 10^{-2} моль/л. Теперь на кривых 4, 3, 2, 1, для которых известны χ_i следует найти точки (или концентрации) $I_0 = \chi_5$. Для этого снова надо задаться каким-то значением R^* (или m^*) и уточнять это значение, пока расчетные точки $I_0 = \chi_5$ не лягут на одну прямую.

На рис. 9 в точках пересечения прямых a , c и e с соответствующими кривыми указаны размеры макроионов, рассчитанные по данным потенциометрического титрования. Значения $\langle h^2 \rangle^{1/2}$, рассчитанные по характеристической вязкости $[\eta]$ для этих же разбавлений, указаны на оси ординат. Несоответствие размеров, полученных на основе гидродинамических и потенциометрических измерений, обусловлено, неадекватностью модели, выбранной для расчета. С другой стороны, видно, что размеры макромолекул, действительно, не меняются вдоль линий изоионного разбавления.

На рис. 11 приведены аналогичные данные для фракции полиметакриловой кислоты. Здесь отчетливо виден максимум кривой приведенной вязкости при отсутствии добавленного электролита. Наконец, на рис. 12 приведены графики $\lg[\eta] - \lg M$ для полиметакриловой кислоты в условиях, когда электростатические эффекты отсутствуют (подавлена ионизация), и при двух изоионных разбавлениях.

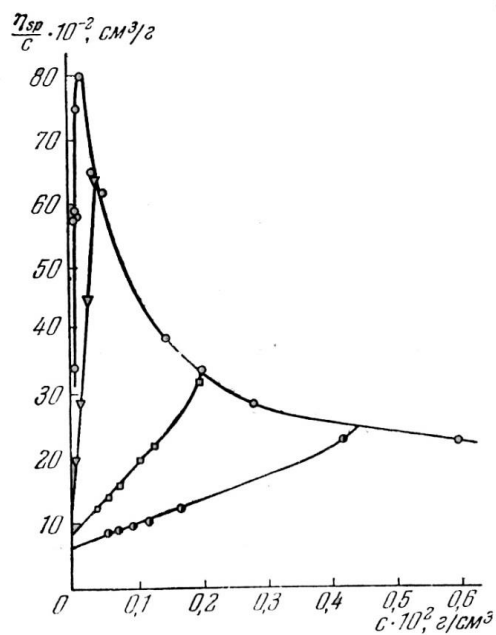


Рис. 11. Кривые приведенной вязкости для образца полиметакрилатной кислоты (степень ионизации $i=60\%$; поддерживающий электролит NaCl; параметр изоионного разбавления $m=0,3$)

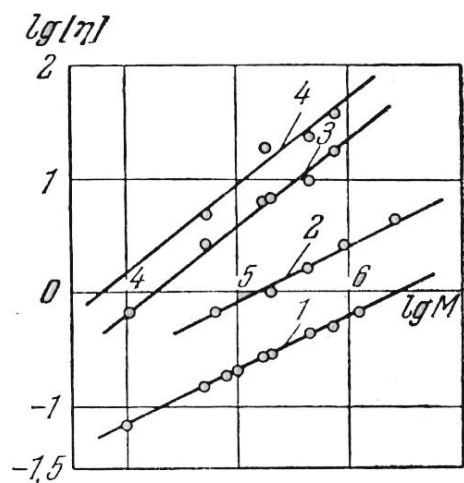


Рис. 12. Зависимость $[\eta]$ от M для полиметакриловой кислоты в различных средах

Итак, в полном соответствии с теоретическими представлениями, изложенными выше, что полиэлектролитное набухание, хотя и приводит к увеличению $[\eta]$ на два порядка, вовсе не сопряжено с утратой молекулой конформации клубка. Об этом свидетельствует значение показателя степени в

уравнении Марка-Куна $a = 0,80$, обычное для растворов статистически свернутых цепей.

Для термически денатурированной ДНК (являющейся гибким цепным полиэлектролитом) при малых ионных силах был получен показатель степени $a \sim 1$. Из данных рис. 11 также следует, что при отсутствии ионизации (в данном случае при $\text{pH} = 2,7$) вода — плохой, θ -растворитель карбоцепного полиэлектролита полиметакриловой кислоты.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры обычно состоят из молекул различной величины, поэтому значение молекулярного веса полимера, определенное с помощью того или иного метода, является средней величиной. Различают среднечисловой и средневесовой молекулярный вес. [10]

Среднечисловым молекулярным весом M_n называют отношение массы полимера к числу молекул

$$M_n = (n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3 + \dots) / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) = (\sum n_i M_i) / (\sum n_i),$$

где n_i – число молекул с молекулярным весом M_i .

Среднечисловой молекулярный вес используют во всех стехиометрических и термодинамических расчетах. Для его определения применяют криоскопический, эбулиоскопический и осмометрический методы, а также метод концевых групп (т.е. методы, позволяющие «сосчитать» число частиц).

Для расчета средневесового молекулярного веса M_w необходимо знать долю данного молекулярного веса ω_i в общем молекулярном весе. Средний молекулярный вес равен $\sum n_i M_i$, следовательно:

$$\omega_i = (n_i M_i) / (\sum n_i M_i).$$

Сумма произведений каждого молекулярного веса на его долю в общем молекулярном весе даст значение средневесового молекулярного веса:

$$M_1\omega_1 + M_2\omega_2 + M_3\omega_3 + \dots = M_w$$

или

$$M_w = (M_1^2\omega_1) / (\sum M_i n_i) + (M_2^2\omega_2) / (\sum M_i n_i) + (M_3^2\omega_3) / (\sum M_i n_i) + \dots = (\sum M_i^2 n_i) / (\sum M_i n_i).$$

Экспериментально его значение можно найти методом светорассеяния. Близкие к M_w значения получаются при определении молекулярного веса методом центрифугирования и диффузии.

Наряду с M_n и M_w часто пользуются средневязкостным молекулярным весом M_v , метод определения которого экспериментально наиболее прост. Для вычисления M_v используют, как показано ранее, установленную эмпирически

зависимость между характеристической вязкостью растворов полимеров и их молекулярным весом (с. 11-12)

$$[\eta] = KM_v^\alpha.$$

Если $\alpha = 1$, $M_w = M_v$. Для моодисперсного продукта $M_n = M_w = M_v$. Для полидисперсных полимеров $M_w > M_v > M_n$, причем значение M_v ближе к M_w , чем к M_n . Чем больше разность между молекулярным весом отдельных фракций полимера, тем больше разница между различными средними значениями молекулярного веса.

Степень неоднородности полимера U принято оценивать следующим образом:

$$U = M_w / M_n.$$

Для моодисперсных полимеров (или очень узких фракций полидисперсного полимера) $U = 1$, поскольку независимо от метода измерения молекулярного веса его величина одинакова.

В настоящее время не существует метода, обеспечивающего определение как M_n , так и M_w во всем интервале молекулярных весов (10^2 – 10^7). Поэтому пользуются различными методами, каждый из которых охватывает определенные границы значений молекулярного веса.

Криоскопический метод определения M_n применим для полимеров с молекулярным весом до 10^3 , а осмометрический – от $3 \cdot 10^4$ до 10^6 , причем точность определения молекулярного веса этими методами уменьшается с увеличением молекулярного веса. Метод светорассеяния позволяет определить M_w в интервале от 10^4 до 10^6 , причем точность измерения возрастает с увеличением молекулярного веса.

Величина M_v может быть определена в очень широких пределах молекулярного веса при наличии калибровочных данных, полученных одним из упомянутых абсолютных методов определения молекулярного веса.

Трудность очистки высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных примесей (следы мономера, растворителей, воды) требует осторожного подхода к оценке полученных результатов в каждом отдельном случае. Это относится, прежде всего, к методам определения молекулярного веса по числу растворенных частиц (криоскопия, эбулиоскопия, химические методы). Методы определения M_w мало чувствительны к низкомолекулярным примесям.

Часто полимеры, молекулярный вес которых достигает десятков и сотен тысяч, при неправильном выборе метода можно принять за низкомолекулярные олигомеры. Даже незначительная примесь воды (или других низкомолекулярных примесей) может снизить M_n при криоскопическом определении, так как мольная доля низкомолекулярной примеси в полимере будет значительной. Так, для полимера, имеющего $M_n = 2000$, примесь 0,1 и 1,0 % воды при использовании криоскопического метода дает значения M_n , равные 9500 и 1650 соответственно. Аналогичный эффект могут дать и примеси, присутствующие в растворителе.

При осмометрических измерениях низкомолекулярные примеси свободно проходят через полупроницаемую мембрану, найденное значение M_n является среднечисловой величиной веса молекул, не способных проходить через данную мембрану в условиях определения.

Если не принимать во внимание влияние полидисперсности на величину найденного тем или другим методом молекулярного веса, то это может привести к неправильной характеристике полимера. Например, когда продукт представляет смесь из 95 % вещества с молекулярным весом 10000 и 5 % вещества с молекулярным весом 100, то $M_n = 1680$, а $M_w = 9500$. Свойства же полимера будут определяться основной частью с молекулярным весом 10000. Следовательно, в этом случае M_n будет не достаточно полно характеризовать свойства данного полимера.

Химические методы

Эти методы основаны на определении функциональных групп, находящихся на одном из концов макромолекулы, например, карбоксильных или гидроксильных. Эти методы дают среднечисленную молекулярную массу M_n . Недостатком метода является малая точность в результате побочных химических реакций в ходе определения.

Криоскопический метод

Этот метод основан на измерении понижения температуры замерзания раствора исследуемого вещества по сравнению с чистым растворителем.

Осмометрический метод

Метод основан на измерении осмотического давления разбавленных растворов полимеров.

Молекулярный вес определяют по величине измеренного давления, пользуясь уравнением Вант-Гоффа в вириальной форме:

$$\pi/C = RT \cdot (1/M + A_2C + A_3C^2 + \dots),$$

где π – осмотическое давление, атм.;

C – весовая концентрация полимера, г/мл;

T – абсолютная температура;

R – газовая постоянная;

A_2, A_3 – вириальные коэффициенты ($A_1 = 1$).

Коэффициент A_2 характеризует взаимодействие между полимером и растворителем.

При бесконечном разбавлении уравнение принимает вид

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\pi / C) = [\pi / C] = RT / M_n,$$

отсюда

$$M_n = RT / [\pi / C].$$

Предельное значение π / C при $C \rightarrow 0$ находят, измеряя осмотическое давление ряда растворов полимера при малых концентрациях, путем графической экстраполяции зависимости π / C от C к нулевой концентрации.

Молекулярный вес, определяемый осмометрическим методом, является среднечисловым.

Точность измерения осмотического давления зависит от подбора мембраны, которая должна быть непроницаемой для макромолекул и не должна создавать слишком большого сопротивления току жидкости. Лучшие мембраны изготовляют из омыленных пленок нитрата целлюлозы (или других эфиров) или из пористого стекла.

Верхний предел молекулярных весов, определяемых осмометрическим методом, ограничен величиной, измеряемой разности уровней в капиллярах осмометра Δh , а нижний – проницаемостью мембран. Результаты измерений наиболее достоверны в области молекулярных весов $3 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5$.

Тщательно очищенный растворитель должен удовлетворять следующим требованиям: полностью растворять навеску полимера, обладать низкой вязкостью и иметь температуру кипения не менее, чем на $50 - 60^\circ$ выше температуры измерений.

Метод светорассеяния

Измерение рассеяния света растворами полимеров – один из важнейших методов определения средневесового молекулярного веса M_w полимеров в интервале $10^4 - 10^7$. Широкое применение получил метод Дебая, при котором используют визуальный нефелометр, предназначенный для измерения интенсивности рассеянного света раствором под углом 90° и асимметрии светорассеяния под углами 45 и 135° к падающему световому пучку.

Согласно теории рассеяния света при прохождении светового пучка через раствор полимера в молекулах растворителя и растворенного вещества индуцируются электрические диполи. Величина дипольных моментов молекул

изменяется с частотой световых колебаний. Эти диполи являются вторичными источниками излучения с той же длиной световой волны и обуславливают рассеяние света.

Для определения молекулярного веса необходимо измерить величину R_Θ , называемую приведенной интенсивностью рассеяния и пропорциональную отношению интенсивности света i_Θ , рассеянного единицей объема среды под углом Θ , к интенсивности падающего светового пучка I_0 .

Величина R_Θ складывается из двух составляющих, одна из которых относится к растворителю R'_Θ , а другая – к растворенному полимеру R''_Θ . При этом возможны два случая:

- 1) размер молекул полимера значительно меньше длины световой волны;
- 2) молекулы полимера по величине сравнимы с длиной световой волны.

В первом случае величина R''_Θ , называемая избыточным рассеянием, зависит от угла Θ следующим образом:

$$R''_\Theta = (1 + \cos^2 \Theta) \cdot R''_{90},$$

т.е. рассеяние симметрично относительно угла $\Theta = 90^\circ$.

Величина R'' связана с молекулярным весом M следующим соотношением:

$$(1 + \cos^2 \Theta) \cdot KC / R''_\Theta = 1/M + 2A_2C + \dots,$$

где K – постоянная величина для данной системы полимер – растворитель.

$$K = 2\pi^2 n^2 / \lambda^4 N \cdot (\partial n / \partial C)^2,$$

где C – концентрация раствора;

A_2 – второй вириальный коэффициент в выражении зависимости осмотического давления от концентрации раствора;

N – число Авогадро;

n – показатель преломления раствора;

λ – длина волны падающего света в вакууме.

При $\Theta = 90^\circ$ и бесконечном разведении уравнение $R''_\Theta = (1 + \cos^2 \Theta) \cdot R''_{90}$, принимает вид:

$$\lim_{C \rightarrow 0} (KC / R''_{90}) = [KC / R''_{90}] = 1 / M.$$

Таким образом, для определения молекулярного веса полимера необходимо измерить под углом 90° приведенные интенсивности рассеяния раствора R_{90} при различных концентрациях и растворителя R'_{90} .

Построив график зависимости KC / R''_{90} от C , экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации находят обратную величину молекулярного веса полимера $1/M$.

Определение полидисперсности полимеров

Независимо от метода получения все полимеры являются смесью полимергомологов различного молекулярного веса. Выделить фракции, состоящие из макромолекул одинакового молекулярного веса, не удастся даже многократным разделением. Поэтому обычно полимер разделяют на отдельные фракции, содержащие относительно близкие по молекулярному весу макромолекулы, устанавливают содержание каждой фракции в исследуемом полимере и определяют средний молекулярный вес фракции. По полученным данным строят кривые молекулярно-весового распределения (МВР).

Наиболее распространенными методами фракционирования благодаря простоте и доступности являются методы дробного осаждения и дробного растворения в различных вариантах.

Методы фракционирования основаны на том, что растворимость одинаковых по химическому строению полимеров в одних и тех же растворителях уменьшается с увеличением молекулярного веса. Более низкомолекулярные продукты разделяются значительно легче, чем высокомолекулярные. Для разделения полимеров на узкие фракции следует применять разбавленные растворы (0,5 – 2 %).

Важнейшее условие получения воспроизводимых результатов при фракционировании любым методом – строгое соблюдение и регулирование

температуры. Образцы полимеров перед фракционированием должны быть тщательно очищены от примесей переосаждением и последующей сушкой в вакууме при возможно более низкой температуре. Для получения однородного и легко фильтрующегося осадка при переосаждении следует приливать раствор полимера и осадитель при энергичном перемешивании.

Так как фракционирование любым методом является очень длительной операцией, при работе с некоторыми полимерами, чувствительными к воздействию тепла, света и кислорода воздуха, необходимо соблюдать меры предосторожности, чтобы предотвратить процессы деструкции и структурирования, которые могут сильно повлиять на результаты.

Фракционирование методом дробного осаждения

Сущность метода дробного осаждения сводится к выделению из раствора полимера более высокомолекулярной части нарушением термодинамического равновесия системы. Это может быть достигнуто ступенчатым изменением состава растворителя (добавка осадителя) или концентрации раствора (испарение части растворителя при постоянной температуре), а также понижением температуры. Однородность фракций по молекулярному весу определяется концентрацией используемого раствора полимера; чем меньше концентрация, тем уже выделяемая фракция.

Обычно при осаждении стараются получить небольшие, по возможности одинаковые по массе фракции с последовательно снижающимся молекулярным весом.

Можно использовать обратный порядок. Из раствора осаждают большую часть полимера (добавкой осадителя, испарением растворителя, понижением температуры). Из отдельной жидкой фазы выделяют низкомолекулярную фракцию. Осадок, полученный при первом осаждении, растворяют и снова осаждают из него большую часть полимера и т.д.

Результаты при любом варианте разделения зависят от выбора растворителя (или смеси растворитель – осадитель), концентрации раствора, соблюдения температурных условий и тщательности в работе.

Растворитель и осадитель должны неограниченно смешиваться во всем диапазоне рабочей температуры. Осаждение должно происходить не слишком резко, но вместе с тем достаточно полно при добавке сравнительно небольших количеств осадителя.

Универсальной методики дробного осаждения, пригодной для всех систем полимер–растворитель, не существует. Растворитель и осадитель подбирают опытным путем. Вначале проверяют смешиваемость растворителя и осадителя, затем проводят пробное осаждение до появления мутности и проверяют осаждение испарением разбавленной фазы. Количество осажденного полимера должно составлять не менее 90 % от исходной навески полимера.

Фракционирование методом дробного растворения

Сущность метода состоит в том, что полимер обрабатывают смесями растворителя с осадителем (или порциями растворителя), в которых доля растворителя постепенно возрастает. (Пригодность смеси растворитель – осадитель предварительно проверяют путем определения кривой растворимости). При этом сначала растворяется самая низкомолекулярная фракция, а затем все более и более высокомолекулярные. Для улучшения разделения фракций и сокращения времени, необходимого для установления равновесия между раствором и экстрагируемым полимером, увеличивают поверхность их соприкосновения и уменьшают толщину слоя полимера.

При разделении дробным растворением полимеров с большим числом водородных связей необходимо применять метод постепенного повышения температуры, а не метод изменения состава растворителя.

Продолжительность обработки полимера смесью данного состава тем больше, чем больше молекулярный вес фракционируемого образца.

Этот метод удобен для фракционирования полимеров сравнительно небольшого молекулярного веса. Для высокомолекулярных полимеров применимость метода ограничивается увеличением времени установления равновесия и склонностью полимеров к набуханию, затрудняющему экстрагирование.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Вязкость растворов целлюлозы

Растворители целлюлозы разделяются на две основные группы – растворы сильных щелочей, содержащие объемные комплексообразующие катионы, и концентрированные кислоты. Последние имеют применение при вискозиметрических определениях, так как целлюлоза частично разрушается в таких растворителях.

Из комплексообразующих растворов щелочей первым был использован медно-аммиачный раствор, впервые полученный Швейцером в 1957 г. Однако его применению мешает высокое содержание аммиака в этом растворе и сравнительно быстрая окислительная деструкция растворенной целлюлозы. Поэтому предпочтительно заменить аммиак этилендиамином, например, медьэтилендиаминовым комплексом, полученным Траубе. В этом растворителе окислительная деструкция целлюлозы заметно уменьшается в результате образования ингибиторов в растворах, в частности – окислов – продуктов окисления этилендиамина.

Предлагали использовать для измерения вязкости растворы целлюлозы в различных четырех замещенных гидроокисях аммония и главным образом в гидроокиси диметилбензиламмония. Растворы целлюлозы в этом реагенте сравнительно более устойчивы к окислению. Однако вязкость этого реагента довольно высокая, и целлюлоза растворяется в нем сравнительно медленно.

В последнее время применяют новые растворители – цинкоксен (гидроокись цинктриэтилендиамина) $[\text{Zn}(\text{CH}_3)](\text{OH})_2$, ниоксан $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_6$ и ниоксен $[\text{Ni}(\text{CH}_3)](\text{OH})_2$, кадоксен (окись, растворенная в водном растворе этилендиамина) $[\text{Cd}(\text{CH}_3)](\text{OH})_2$, медно-аммиачный раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

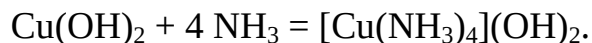
Определение средней СП целлюлозы в медно-аммиачном растворе

Степень полимеризации (СП) - это число мономерных звеньев в макромолекуле полимера.

Все методы определения степени полимеризации можно разделить на химические и физико-химические. Наиболее простым и часто применяемым методом определения СП является вискозиметрия. Вискозиметрический метод используется как для качественной характеристики технической целлюлозы (определение динамической вязкости растворов целлюлозы в определенных восстановителях), так и с целью определения средней степени полимеризации целлюлозы. В качестве растворителя используется медно-аммиачный реактив. Целлюлоза в медно-аммиачном растворе очень чувствительна к окислению кислородом воздуха и определяемые значения вязкости и СП является заниженным. Для предотвращения деструкции целлюлозы необходимо максимально сокращать время контакта раствора целлюлозы с воздухом и вводить в раствор восстановители.

Реактив Швейцера – водный раствор гидроксида тетрааммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, назван в честь Эдуарда Швейцера, обнаружившего способность этого реактива растворять целлюлозу.

Реактив Швейцера получают растворением свежееосажденного гидроксида меди в водном растворе аммиака, при этом образуется темно-синий раствор тетракоординированного комплексного аммиаката:



Вслед за открытием в 1857 г. растворимости целлюлозы в реактиве Швейцера было обнаружено, что он также растворяет и другие незамещенные полисахариды (крахмал, инулин) и не растворяет азотсодержащие хитин (поли-N-ацетил-D-глюкозо-2-амин) и шелк.

Растворимость целлюлозы и других полисахаридов в реактиве Швейцера обусловлена вытеснением из координационной сферы двух молекул аммиака

атомами кислорода соседних гидроксильных глюкозных звеньев целлюлозы с образованием тетракоординированного хелата.

Растворение в реактиве Швейцера используется в промышленности для производства целлюлозных волокон - «медно-аммиачного шелка», при этом раствор подается в фильеры, погруженные в водяную ванну, в которой комплекс гидролизуетс с образованием целлюлозных волокон. Медно-аммиачный метод стал первым промышленным методом получения целлюлозных волокон, и хотя его значение с появлением вискозного метода упало, он применяется и в настоящее время.

Проба с реактивом Швейцера также применялась для определения вида целлюлозных волокон: под воздействием реактива у волокон различного происхождения (хлопок, лен, пенька) наблюдаются различные картины набухания, что при микроскопическом наблюдении позволяет определить вид волокна.

Растворение целлюлозы в реактиве Швейцера с измерением вязкости образовавшегося раствора является стандартным вискозиметрическим методом определения молекулярной массы целлюлозы.

Аппаратура и реактивы

Аналитические весы

Толстостенная банка

Термостат

Магнитная мешалка

Вискозиметр

Воздушно-сухая целлюлоза

Медь кусковая

Медно-аммиачный раствор

Навеску целлюлозы, рассчитанную по формуле и взвешенную с точностью до 0,0002 г, и 1,5 г металлической кусковой меди помещают в толстостенную банку и

приливают требуемое количество медно-аммиачного раствора. Банку закрывают пробкой, встряхивают и помещают в термостат при температуре $20 \pm 0,2$ °С.

Расчет массы навески воздушно-сухой целлюлозы, г, необходимой для приготовления медно-аммиачного раствора целлюлозы, производят по формуле

$$G = V \cdot c / (10 \cdot (100 - W)),$$

где V - рабочий объем банки, см³;

c - концентрация целлюлозы в растворе, г/см³;

W – влажность целлюлозы, %.

Банку помещают на мешалку. Обычно для полного растворения целлюлозы требуется 20-30 мин. Полноту растворения проверяют просматриванием банки с раствором в проходящем свете. Банку снимают с мешалки, еще раз встряхивают и определяют с помощью вискозиметра время истечения в секундах 20 см³ раствора (t_1). Таким же образом измеряют время истечения растворителя (t_0). Из полученных данных рассчитывают величину ($\eta_{уд}$), характеризующую повышение вязкости раствора по отношению к вязкости растворителя, по формуле

$$\eta_{уд} = (t_1/t_0) - 1.$$

Среднюю степень полимеризации рассчитывают по формуле:

$$СП = (2000 \cdot \eta_{уд}) / C \cdot (1 + 0,29 \cdot \eta_{уд}),$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость;

t_1 - время истечения раствора, с;

t_0 - время истечения растворителя, с;

C - концентрация целлюлозы в растворе, г/л.

Определение средней СП целлюлозы в железовиннонатриевом комплексе

ЖВНК – щелочной железовиннонатриевый комплекс. Последний растворитель не является бесцветным, но обладает высокой растворяющей способностью. Окислительная деструкция целлюлозы в этом растворителе почти не происходит.

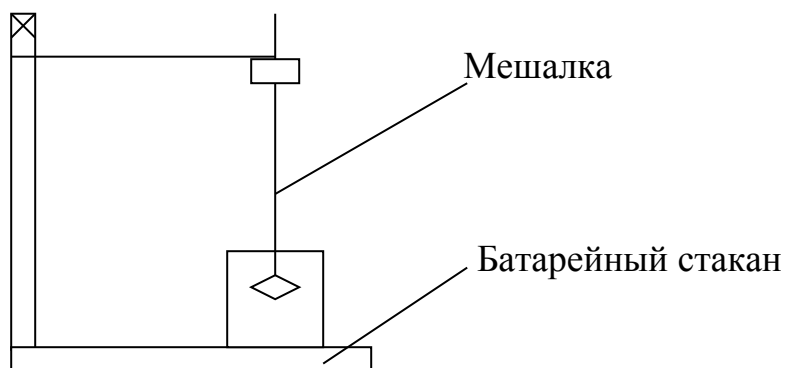
ЖВНК впервые предложен Джеймом и Бергманом в 1954 г. Основным компонентом раствора является комплексная соль $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$, получаемая из виннокислого натрия, азотнокислого железа и едкого натра. Однако исследования ЖВНК показали, что растворы, содержащие нитрат железа в качестве источников ионов железа, чувствительны к действию атмосферного кислорода. Растворы ЖВНК устойчивы к O_2 , если для их получения использован хлорид железа. Отмечается, что растворимость целлюлозы в ЖВНК зависит от ее морфологической структуры и типа структурной модификации в значительно большей степени, чем в медно-аммиачном растворе. В связи с этим, например, хлопковая и сульфатная холодного облагораживания растворяются в ЖВНК только при низких температурах либо при повышенной концентрации NaOH в растворе ЖВНК. Из положительных свойств можно отметить, что растворы целлюлозы в ЖВНК практически не чувствительны к O_2 воздуха, стабильны, слабо окрашены, прозрачны.

Приготовление раствора ЖВНК

Аппаратура, посуда, реактивы для приготовления ЖВНК:

- Батарейный стакан;
- Мешалка лабораторная;
- Мерный цилиндр на 500 мл, 400 мл;
- Стаканы стеклянные на 150 мл;
- Бюретки на 25 мл;
- Цилиндры мерные на 50 мл;
- Магнитная мешалка;
- Пипетки;
- Натрий виннокислый средний $\cdot 2 H_2O$
- Железо хлорное марки «ЧД» $\cdot 6 H_2O$
- Едкий натрий марки «ЧД»

Собираем установку:



Приготовление ЖВНК:

В посуду, в которой будет готовиться комплекс, вливают цилиндром 400 мл 1,5 М раствора FeCl_3 , затем 100 мл H_2O смывают остатки раствора железа и выливают туда же. При постоянном помешивании ($\tau=5-7$ мин) всыпают 420,9 г тартрата натрия (технические весы). Стакан из-под тартрата натрия ополаскивают 40 мл H_2O . После того как все превратится в однородную суспензию желтого цвета, быстро вливают 150 мл 12 N раствора NaOH , ополаскивают цилиндр из-под щелочи 40 мл H_2O . Раствор перемешивают в течение всего приготовления (5-10 мин). Комплекс должен получиться зеленовато-коричневого цвета. Раствор ЖВНК термостатируют при 20 °С, комплекс переливают в мерную колбу емкостью 1 л. Стакан, где готовился раствор ЖВНК, ополаскивают 40 мл H_2O и выливают в мерную колбу, очень быстро перемешивают и разбавляют раствор до метки. Во избежание гидролиза перемешивание нужно производить быстро.

Для определения концентрации FeCl_3 необходимо:

- 1) 3 стакана по 150 мл, в которых взвешивают по 35 г тартрата натрия;
- 2) бюретки по 25 мл – для титрования.

Берут очень точно пипеткой 25 мл раствора FeCl_3 , переносят в стакан, вливают 50 мл H_2O (цилиндром), затем всыпают 35 г тартрата натрия. Смесь перемешивается 3-5 мин на магнитной мешалке, раствор становится желтого цвета. После чего прикапывают 12 N раствор NaOH до появления темно-

коричневого цвета и продолжают приливать дальше до приобретения раствором ярко-зеленого цвета. Это стандартный раствор. Переход коричневого цвета в зеленый – точка эквивалентности. Первый раз раствор перетитровывают на несколько капель щелочи, и пробу в дальнейшем используют в качестве стандарта.

Описанным способом проводят титрование 3 раза, доводя окраску растворов до стандартной, и отмечают полученный расход щелочи.

Концентрацию Fe^{+3} рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Fe}^{+3}} = (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / 75 \text{ мл},$$

где $C_{\text{Fe}^{+3}}$ – концентрация Fe^{+3} в растворе, моль/л;

C_{NaOH} – концентрация щелочи;

75 мл – (25 мл Fe^{+3} + 50 мл H_2O).

Потом пересчитывают, насколько надо разбавить исходный раствор Fe^{+3} , чтобы получить концентрацию 1,5 моль/л. Поэтому исходный раствор делается более концентрированным, чем требуется.

Для титрования 12 N раствора NaOH берут три стаканчика, взвешивают максимально точно по 13,5 г винной кислоты (марки «ХЧ»), затем мерным цилиндром наливают 50 мл H_2O , добавляют 5-6 капель фенолфталеина, размешивают на магнитной мешалке. Когда винная кислота растворится, начинают прикапывать щелочь из бюретки. Сначала 10 мл быстро, потом по каплям до перехода окраски раствора в розовый цвет. Концентрацию щелочи рассчитывают по формуле

$$N = P_{\text{в.к.}} \cdot 13,3333 / V_{\text{NaOH}},$$

где $P_{\text{в.к.}}$ – масса винной кислоты;

V_{NaOH} – объем израсходованной щелочи.

Среднюю концентрацию определяют из трех параллельных опытов.

Таким же образом титруют 4,4 N раствор NaOH, разница состоит лишь в массе навески винной кислоты, которая составляет 6 г.

Определение характеристической вязкости целлюлозы в растворе ЖВНК

А) по двум точкам.

Для измерения $[\eta]$ готовят раствор, исходя из расчета, что концентрация целлюлозы 0,10 – 0,12 %. Общий объем 60 мл. Для быстрого растворения необходимо распушить образцы целлюлозы (на кофемолке). Взвешивают навеску целлюлозы (~ 0,60 г). Заливают в бюретки на 25 мл растворами ЖВНК и NaOH 4,4 N. Навеску переносят в стакан объемом 150 мл и ставят его на магнитную мешалку. При постепенном перемешивании из бюретки заливают 15 мл 4,4 NaOH и перемешивают 5-10 мин (необходимо следить, чтобы целлюлоза была хорошо распушена, без комочков). После того как целлюлоза будет диспергирована до отдельных волокон, вливают из бюретки 45 мл ЖВНК и мешают 20-30 мин до полного растворения целлюлозы (раствор 1). Затем раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 40. Растворитель готовят таким же образом (15 мл 4,4 NaOH и 45 мл ЖВНК).

Для получения значения $[\eta]$ по данному методу необходимо определить вязкости двух растворов, концентрация одного из которых в два раза меньше другого. Второй раствор (раствор 2) готовят смешением равных количеств концентрированного (исходного) раствора и растворителя (по бюретке отмеряют по 20 мл).

Измерения вязкости проводят при температуре $25 \pm 0,2$ °C. Перед измерением времени истечения τ вискозиметр (диаметр капилляра 82 мм) дважды промывают раствором, предназначенным для измерения. После того как сделают три отсчета, вычисляют среднее значение τ , которое используют уже в расчетах.

Последовательность измерения времени истечения:

- 1) растворитель;
- 2) раствор целлюлозы с меньшей концентрацией – раствор 2;

3) раствор целлюлозы с большей концентрацией – раствор 1.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ определяется по формуле

$$[\eta] = (\eta_{\text{уд}} / c)_1 - (\Delta\eta_{\text{уд}} / c),$$

где $(\eta_{\text{уд}}/c)_1$ – отношение удельной вязкости раствора с меньшей концентрацией целлюлозы в растворе.

$$\eta_{\text{уд}1} = (\tau_1 / \tau_0) - 1,$$

где τ_1 – среднее время истечения раствора с меньшей концентрацией;

τ_0 – среднее время истечения растворителя.

$$\eta_{\text{уд}}/c = (\eta_{\text{уд}}/c)_2 - (\eta_{\text{уд}}/c)_1,$$

где $(\eta_{\text{уд}}/c)_2$ – отношение удельной вязкости раствора с большей концентрацией целлюлозы к ее концентрации в растворе.

$\eta_{\text{уд}2}$ определяют так же, как и $\eta_{\text{уд}1}$.

Значение $[\eta]$ можно получить также графическим путем. Если отложить на оси абсцисс концентрацию целлюлозы в растворе, а по оси ординат значение $\eta_{\text{уд}}/c$, то прямая, проведенная через точки $(\eta_{\text{уд}}/c)_1$ и $(\eta_{\text{уд}}/c)_2$, отсекает от оси ординат отрезок, равный по величине $[\eta]$.

Константа Хаггинса вычисляется по формуле

$$K_x = (\eta_{\text{уд}}/c) - [\eta] / C \cdot [\eta]^2,$$

K_x должно быть в пределах 0,4 – 0,8.

Степень полимеризации СП рассчитывается исходя из формул:

$$[\eta] = \kappa^1 \cdot \text{СП}^\alpha, \text{ где } \kappa=2,74 \cdot 10^{-2}; \alpha=0,78;$$

$$[\eta] = 2,74 \cdot 10^{-2} \cdot \text{СП}^{0,78};$$

$$\text{Отсюда } \lg \text{СП} = (\lg [\eta] - \lg 2,74 + 2) / 0,78.$$

Б) по четырем точкам.

Для получения значения $[\eta]$ по данному методу необходимо определить вязкости четырех растворов. Методика приготовления исходного раствора аналогична предыдущему методу.

Второй раствор готовят смешением равных количеств концентрированного (исходного) раствора и растворителя (по бюретке отмеряют по 20 мл).

Третий раствор готовят смешением второго раствора и исходного раствора (по 10 мл).

Четвертый раствор – смешением равных количеств (по 10 мл) второго раствора и растворителя.

Строится график по четырем точкам, прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный по величине $[\eta]$. Затем по формуле вычисляем СП.

Пример определения средней степени полимеризации СФАК после обработки раствором H_2SO_4

Используется вискозиметр с диаметром капилляра $\varnothing 82$ мм. Влажность целлюлозы – 4,05 %. Навеска целлюлозы – 0,0662 г (вес стакана – 42,5829; вес стакана с целлюлозой – 42,6491). Стакан с целлюлозой ставят на магнитную мешалку, заливают постепенно 15 мл 4,4 NaOH и перемешивают в течение 5-10 мин. Когда целлюлоза будет диспергирована до отдельных волокон, вливают 45 мл ЖВНК и мешают 20-30 мин до полного растворения целлюлозы. Затем раствор фильтруют. Растворитель готовят аналогично (15 мл 4,4 NaOH и 45 мл ЖВНК). Для построения графика по четырем точкам готовят соответственно растворы:

- 1) раствор, концентрация которого в два раза меньше исходного раствора (20 мл концентрированного раствора + 20 мл растворителя) – $\frac{1}{2}$ раствора;
- 2) 10 мл концентрированного раствора (исходного) + 10 мл второго приготовленного раствора – $\frac{3}{4}$ раствора;
- 3) 10 мл растворителя + 10 мл второго раствора – $\frac{1}{4}$ раствора.

Определяют вязкость этих растворов. Измерения проводят при температуре 25 °С. Перед измерением времени истечения, вискозиметр дважды промывают раствором, предназначенным для измерения.

Время истечения растворителя:

1=2,20,2 мин

2=2,20,2

$\tau_{\text{ср}}=140,2$

Время истечения $\frac{1}{4}$ раствора:

1=2,37,5

2=2,37,5

$\tau_{\text{ср}}=157,2$

Время истечения $\frac{1}{2}$ раствора:

1=2,56,8

2=2,57,0

$\tau_{\text{ср}}=176,9$

Время истечения $\frac{3}{4}$ раствора:

1=3,20,00

2=3,20,00

$\tau_{\text{ср}}=200,00$

Время истечения концентрированного раствора:

1=3,42,0

2=3,42,2

$\tau_{\text{ср}}=222,1$

Рассчитывают концентрации раствора $\frac{1}{4}$ на 100 мл:

0,0662 г целлюлозы – 60 мл раствора

X г – 100 мл

$$X = 0,1103 \text{ г.}$$

С учетом влажности целлюлозы концентрация исходного раствора равна 0,1059 г/100 мл. Соответственно концентрации растворов равны:

$$1/4 - 0,02647;$$

$$1/2 - 0,05295;$$

$$3/4 - 0,07942.$$

Приведенная вязкость равна:

$$(\eta_{уд}/c)_{1/4} = ((157,5/140,2) - 1)/0,02647 = 4,66;$$

$$(\eta_{уд}/c)_{1/2} = ((167,9/140,2) - 1)/0,05295 = 4,97;$$

$$(\eta_{уд}/c)_{3/4} = ((200,0/140,2) - 1)/0,07942 = 5,37;$$

$$(\eta_{уд}/c) = ((222,1/140,2) - 1)/0,1059 = 5,52;$$

$$\eta_{уд}/c = 5,52 - 4,94 = 0,58;$$

$$[\eta] = 4,94 - 0,58 = 4,36.$$

Константа Хаггинса равна

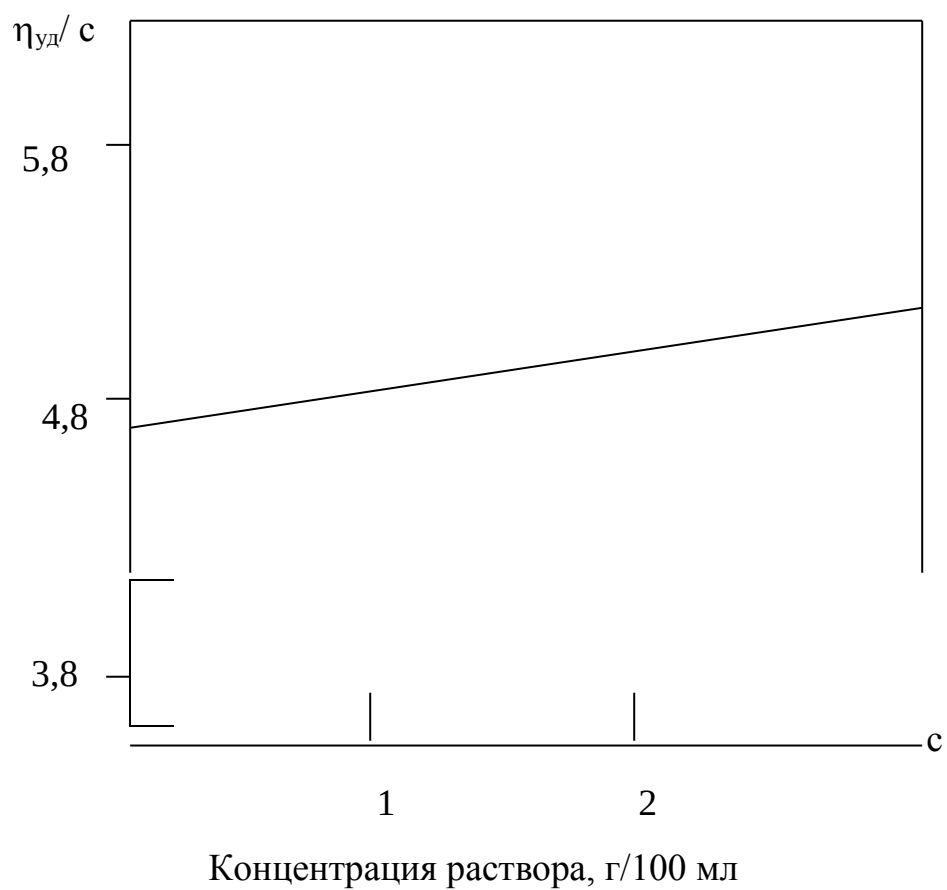
$$K_x = (4,97 - 4,36)/(0,5295 \cdot (4,36)^2) = 0,58.$$

Отсюда

$$LgCP = (lg4,36 - 0,438 + 2)/0,78 = 2,82;$$

$$CP = 668.$$

СП параллельно находим графическим путем. Для этого строим график зависимости $(\eta_{уд}/c) = f(c)$ по четырем точкам. Прямая, проведенная через эти точки, отсекает на оси ординат отрезок, равный по величине СП. По формуле вычисляем среднее значение СП.



$[\eta]_{\text{граф}} = 4,38$.

По формуле вычисляем СП.

СП = 668.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии «Вязкость растворов полимеров» представлены вязкость разбавленных растворов полимеров, вязкость концентрированных растворов полимеров, вязкость растворов полиэлектролитов, определение молекулярной массы полимеров и средней степени полимеризации целлюлозы.

Рассмотрев различные методы определения вязкости целлюлозы, можно сказать, что метод определения характеристической вязкости в железовиннонатриевом комплексе более эффективен. ЖВНК обладает высокой растворяющей способностью. Окислительная деструкция целлюлозы в этом растворителе почти не происходит, что является очень важным показателем. Также в учебном пособии предложены различные методы расчета вязкости, позволяющие с высокой точностью предсказать ее величину.

Библиографический список

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 2007. 536 с.
2. Тагер А.А. Растворы высокомолекулярных соединений. Л.: Наука, 1951. 207 с.
3. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
4. Бреслер С. Е. Успехи химии и технологии полимеров. 1957. № 2, с. 110.
5. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Фрэнк С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
6. Кулунев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: учебник для химико-технологических вузов. М.: Высшая школа, 1988. 312 с.
7. Бутов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
8. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 208 с.
9. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: учебное пособие. СПб.: СПбГУИТМО, 2010. 45 с.
10. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров / СПбГЛТА, СПб., 2010. С. 624.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Растворимость синтетических полимеров в растворителях различного класса

№ п/п	Полимер	Растворитель	Условия растворения
1	Полиэтилен (ПЭ)	HNO ₃	в 50 % разлагается
		циклогексан	растворим при 80 °С
		CCl ₄	
2	Полистирол (ПС)	стирол	легко растворяется
		ароматические и хлорированные углеводороды	
		сложные эфиры	
		ацетон	
3	Поливинилхлорид (ПВХ)	циклогексанон	растворяется
		тетрагидрофуран	
		диметилформамид	
		дихлорэтан	
		бензол	ограниченно растворим
		ацетон	
4	Поливиниловый спирт (ПВС)	вода	хорошо растворяется
5	Поливинилацетат (ПВА)	уксусная кислота	растворяется
		ацетон	
		алифатические спирты (например, этанол)	
		этилацетат	
		бензол	
		хлорированные углеводороды	

№ п/п	Полимер	Растворитель	Условия растворения
6	Полиметилметакрилат (ПММА)	дихлорэтан	растворяется
		хлороформ	
		метиловый спирт	
		бутиловый спирт	
		этиловый спирт	
		концентрированные серная, азотная кислоты	
7	Полиакриламид (ПАА)	вода	легко растворяется
		морфолин	
		формамид	
		глицерин	
		этиленгликоль	
		ледяная уксусная кислота	
		пропионовая кислота	набухает
		диметилсульфоксид	
		пропиленгликоль	
8	Фенолформальдегидная смола	ацетон, этиловый спирт	-
9	Ацетат целлюлозы	кетоны (например, ацетон)	-

Лабораторная работа №1

Определение вязкости и средней степени полимеризации метилцеллюлозы (МЦ)

Калибровка вискозиметра

Калибровка вискозиметра сводится к нахождению величины K - постоянной вискозиметра. K рассчитывается по времени истечения через данный вискозиметр жидкости с известной вязкостью:

$$K = \eta_0 / d_a \cdot t_0,$$

где η_0 – вязкость известной жидкости (например, воды);

d_a – плотность известной жидкости (например, воды);

t_0 – время истечения жидкости (воды).

Время истечения чистого растворителя должно быть 80-120 с.

Концентрация разбавленного раствора должна быть < 1 г/100 мл.

$[\eta]$ мг/г.

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

$[\eta]$ зависит от качества растворителя.

$\alpha = 0,6-0,8$ – зависит от цепи полимера и его взаимодействия с растворителем.

Определение вязкости метилцеллюлозы (МЦ)

Для определения вязкости МЦ используется вискозиметр с диаметром капилляра 0,56 мм. Измерения проводились при 23 °С.

Перед измерением времени истечения вискозиметр необходимо дважды промыть раствором, предназначенным для измерения. В каждом опыте вискозиметр заполняется 20 мл раствора.

1. Готовят первый раствор МЦ – 0,3 г/100 мл H_2O .

Для этого к навеске 0,15 г МЦ приливают 50 мл H_2O . Для растворения МЦ раствор выдерживают при 23 °С в течение суток, затем фильтруют через бумажный фильтр. Из полученного раствора готовят следующие растворы:

2. 0,15 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 15 мл H₂O,
3. 0,1 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 30 мл H₂O,
4. 0,075 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 45 мл H₂O,
5. 0,06 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 60 мл H₂O.

Далее в сухой вискозиметр наливают 20 мл растворителя (воды) и измеряют время истечения чистого растворителя. Делают не менее 3 параллельных измерения и записывают $t_{\text{ср}}$, T °С опыта.

По окончании измерения вискозиметр ополаскивают ацетоном или этиловым спиртом и сушат в сушильном шкафу. Далее вискозиметр охлаждают и измеряют времена течения приготовленных растворов. Полученные данные заносят в таблицу и рассчитывают приведенную вязкость.

С (г/100 мл)	$t_{\text{ср}}$	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/C$
H ₂ O	89,9			
0,075	130,5	1,45	0,45	6,02
0,15	189,8	2,11	1,11	7,41
0,3	390,3	4,34	3,34	11,14

$$\eta_{\text{отн}} = t_{\text{ср}}/t_{\text{р-ля}},$$

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Результаты расчета приведенной вязкости представлены на рис. 1.

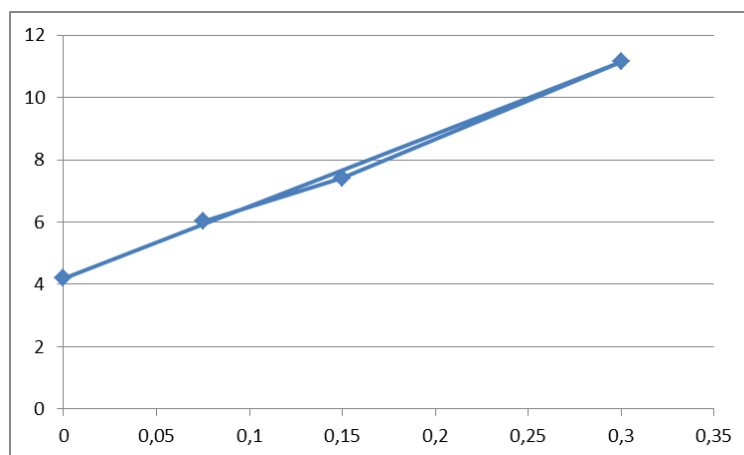


Рис.1. Приведенная вязкость МЦ-Н₂О

Лабораторная работа №2

Определение вязкости и средней степени полимеризации

карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)

Для определения вязкости КМЦ используется вискозиметр с диаметром капилляра 0,56 мм. Измерения проводились при 23 °С.

Перед измерением времени истечения вискозиметр необходимо дважды промыть раствором, предназначенным для измерения. В каждом опыте вискозиметр заполняется 20 мл раствора.

1. Готовят первый раствор КМЦ – 0,3 г/100 мл NaCl.

Для этого к навеске 0,15 г МЦ приливают 50 мл 2 % NaCl. Для растворения КМЦ раствор выдерживают при 23 °С в течение суток, затем фильтруют через бумажный фильтр. Из полученного раствора готовят следующие растворы:

2. 0,15 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 15 мл NaCl,

3. 0,1 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 30 мл NaCl,

4. 0,075 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 45 мл NaCl,

5. 0,06 г/100 мл H₂O: 15 мл раствора 1 + 60 мл NaCl.

Далее в сухой вискозиметр наливают 20 мл растворителя (воды) и измеряют время истечения чистого растворителя. Делают не менее 3 параллельных измерений и записывают $t_{\text{ср}}$, T °С опыта.

По окончании измерения вискозиметр ополаскивают ацетоном или этиловым спиртом и сушат в сушильном шкафу. Далее вискозиметр охлаждают и измеряют времена течения приготовленных растворов. Полученные данные заносят в таблицу и рассчитывают приведенную вязкость.

C (г/100 мл)	$t_{\text{ср}}$	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/C$
NaCl	92,5			
0,06	107,0	1,16	0,16	2,61

С (г/100 мл)	t _{ср}	η _{отн}	η _{уд}	η _{уд} /С
0,075	111,3	1,20	0,20	2,71
0,1	118,8	1,28	0,28	2,84
0,15	136,1	1,47	0,47	3,14
0,3	194,6	2,10	1,10	3,68

$$\eta_{\text{отн}} = t_{\text{ср}} / t_{\text{р-ля}},$$

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Результаты расчета приведенной вязкости представлены на рис. 2.

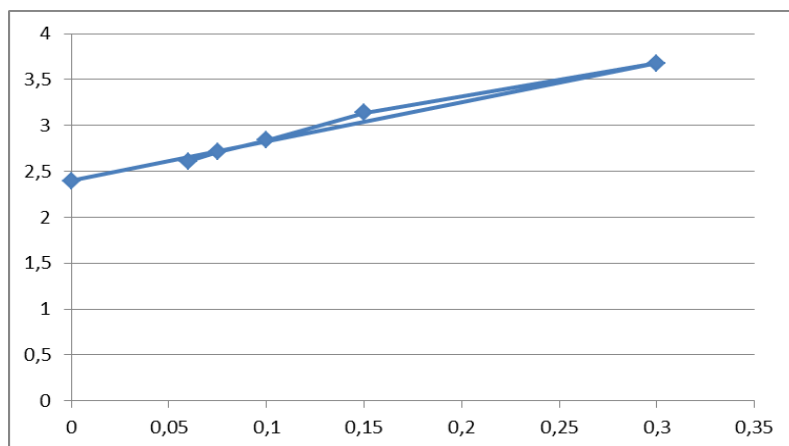


Рис.2. Приведенная вязкость КМЦ-NaCl

Учебное издание

Осовская Ираида Ивановна
Антонова Вероника Сергеевна

Вязкость растворов полимеров

Учебное пособие

Редактор и техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2016, поз. 126

Подп. к печати 05.12.16. Формат 60х84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная.
4,75 уч.-изд.л.; 4,75 печ. л. Тираж 25 экз. Изд. № 126.

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4