



*Московский государственный университет
тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова*

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

Лаборатория структурообразования в дисперсных системах

ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И
ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

Научный руководитель:

доц. Буканова Е.Ф.

Научный консультант:

проф. Ломовской В.А.

Студент: *группы МЕ-60*

Кухтенкова А.А.

Москва

2015

Цель работы:

1. Исследование влияния температуры на реологические свойства растворов ПВС различной молекулярной массы.
2. Изучение физико – механических характеристик образцов ПВС и ППВФ методом внутреннего трения.

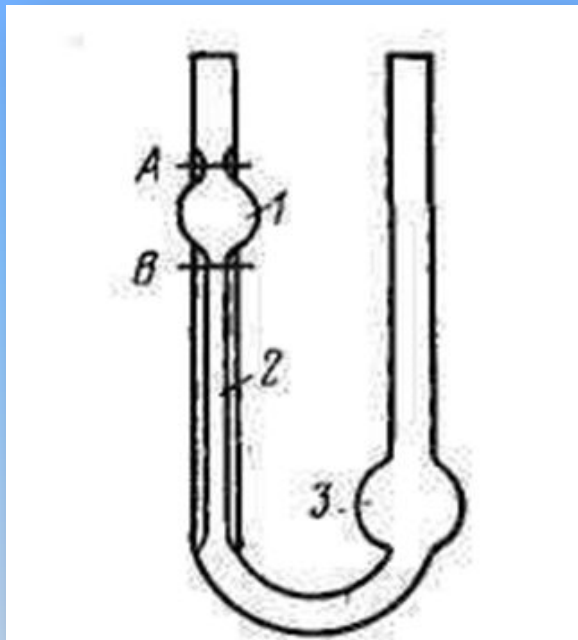
Объекты исследования

Mowiol	Вязкость¹⁾ DIN 53015 [mPas]	Степень гидролиза (степень омыления) [%]	Содержание летучих, макс. [%]	Зола²⁾ максимум [%]
5 – 88	5.0 – 6.0	86.7 – 88.7	5.0	0.5
18 – 88	16..5 – 19..5	86.7 – 88.7	5.0	0.5
26 – 88	24..5 – 27..5	86.7 – 88.7	5.0	0.5
47 – 88 G2	45 – 49	86.7 – 88.7	5.0	0.5

1) 4% водный раствор при 20 °С

2) В пересчете на Na₂O

Определение молекулярной массы ПВС



Вискозиметр Освальда

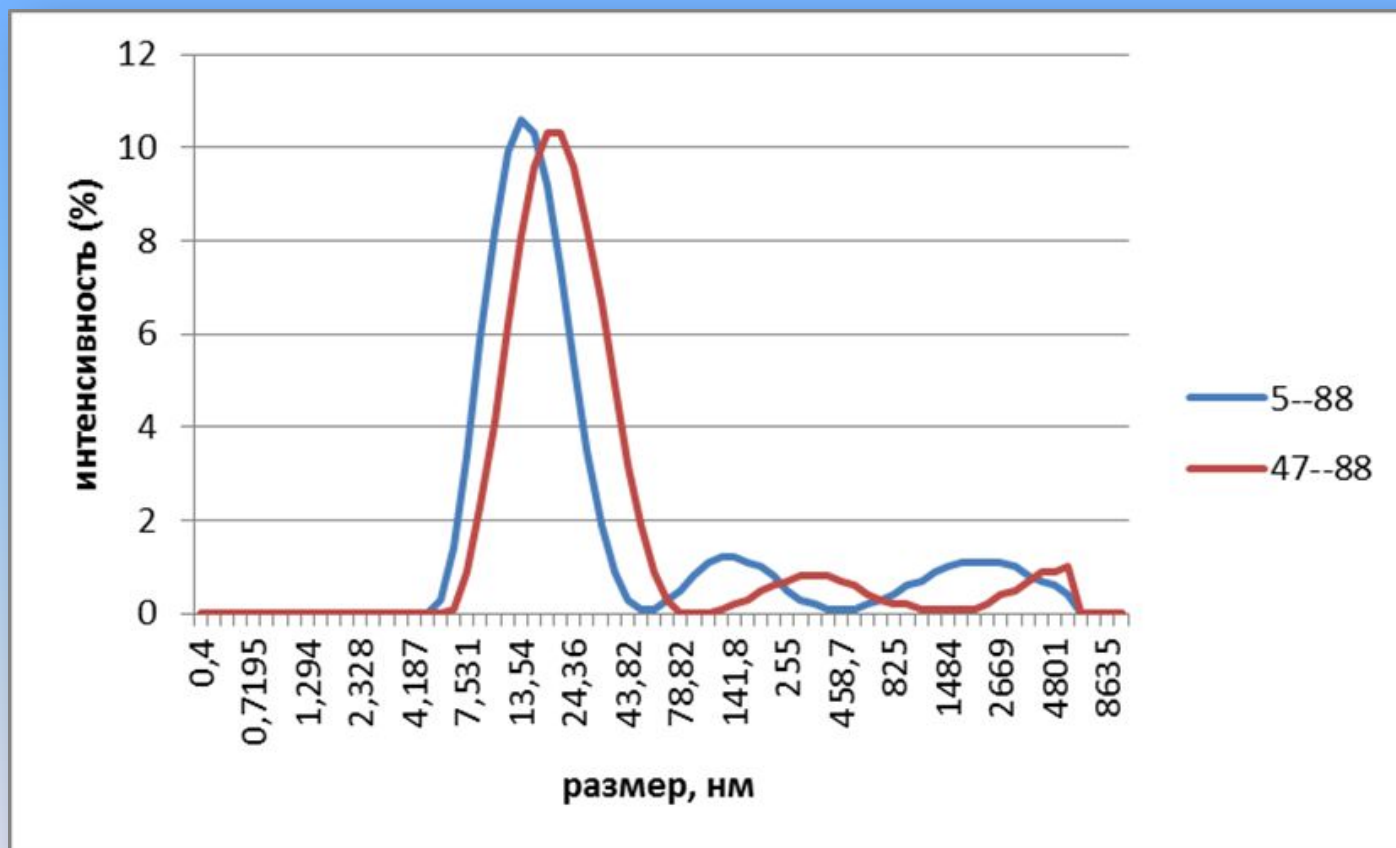
уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка:
 $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,74$.

<u>Mowiol</u>	<u>$[\eta]$</u>	<u>M</u>
5 – 88	0.074	22000
18 – 88	0.15	55000
26 – 88	0.17	68000
47 – 88	0.19	81000

Определение размеров макромолекул ПВС разной молекулярной массы



Реометр Physica MSR 501 (Anton Paar)

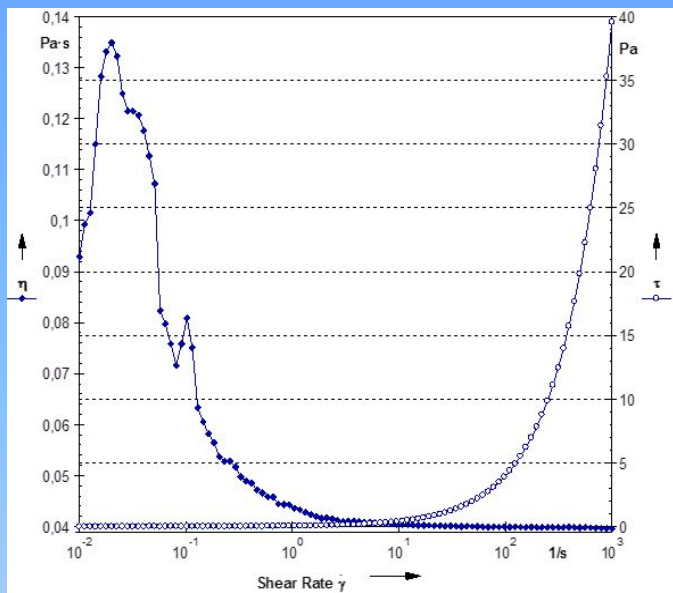


рабочие узлы конус – плоскость и
плоскость – плоскость в диапазоне
постоянных скоростей сдвига от
 10^{-3} до 10^3 с^{-1} и периодической
условной частоте от 10^{-2} до 10^2 с^{-1}

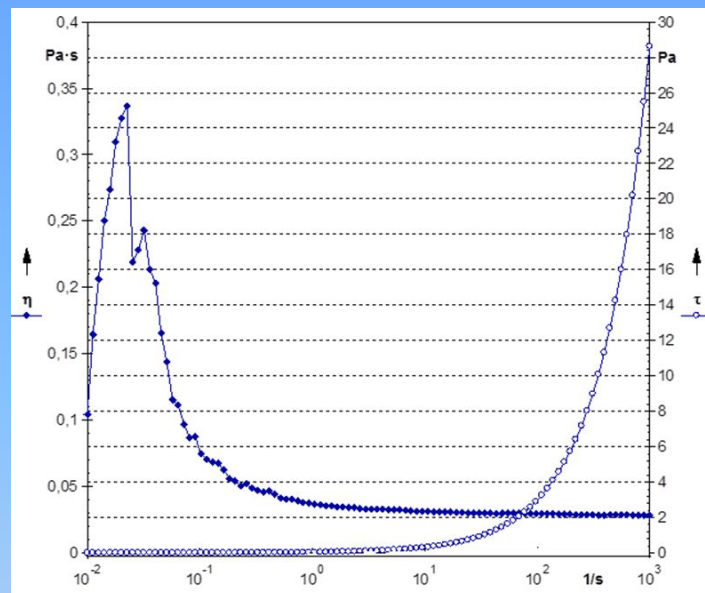
Кривые течения 4 % раствора ПВС $M_w = 22\ 000$

Вязкость Па·с

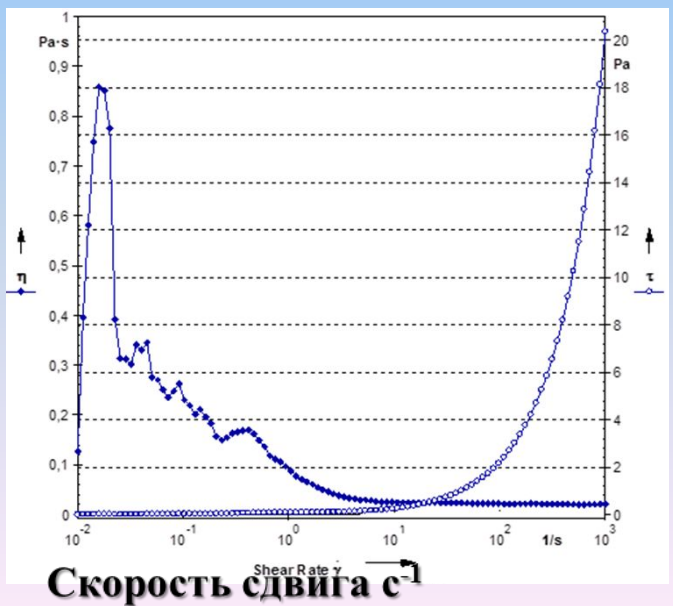
20°C



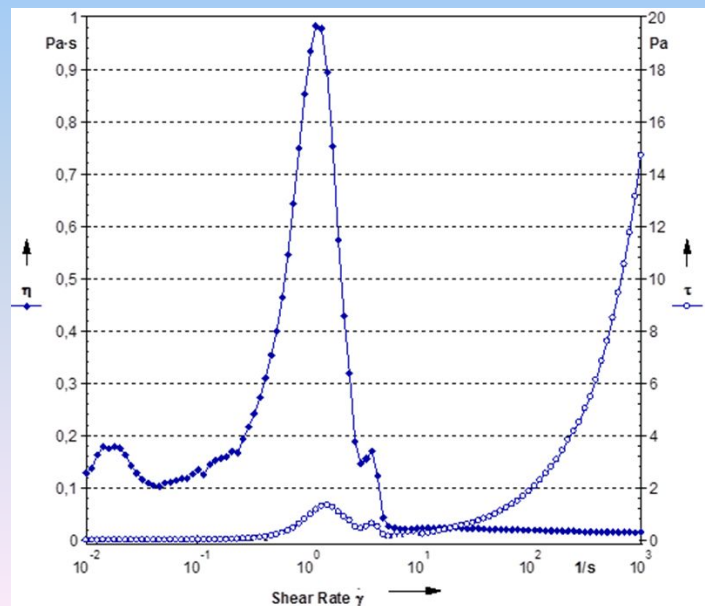
30°C



40°C

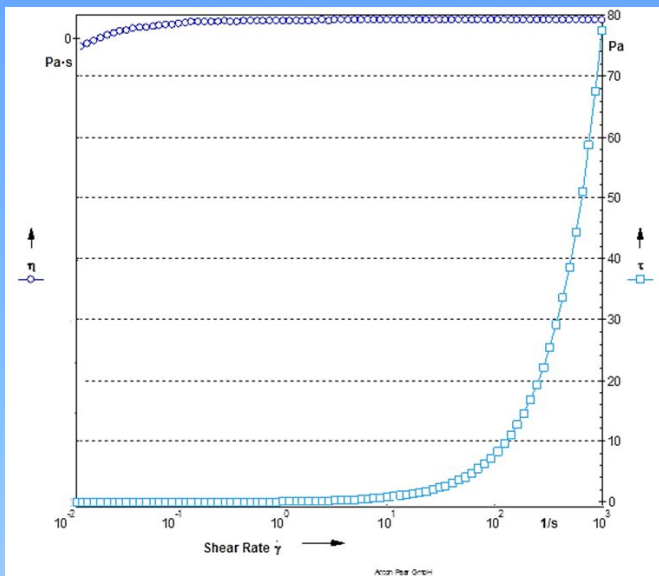


60°C

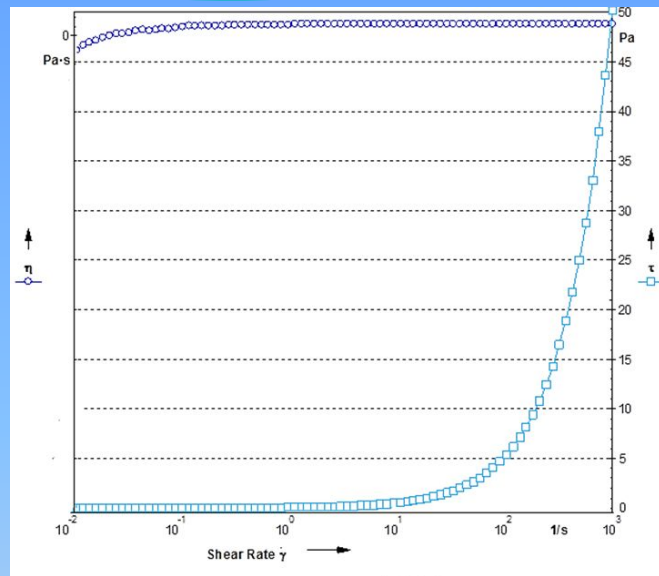


Кривые течения оливковое масло

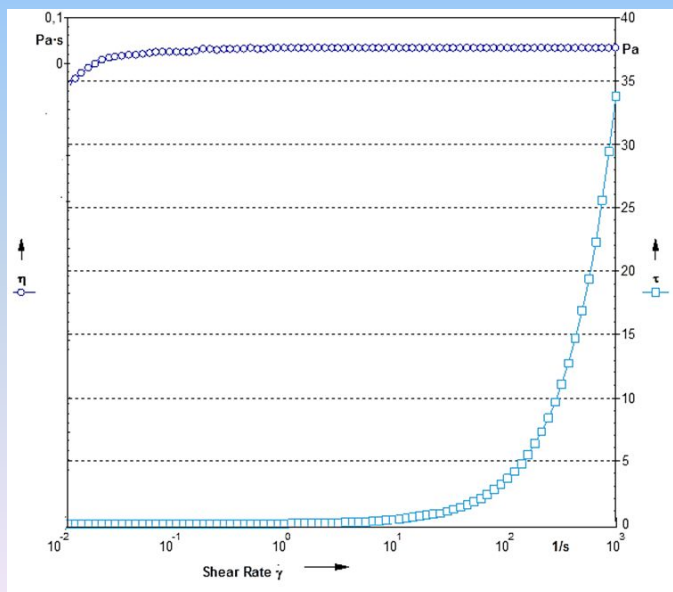
Вязкость Па·с
20°C



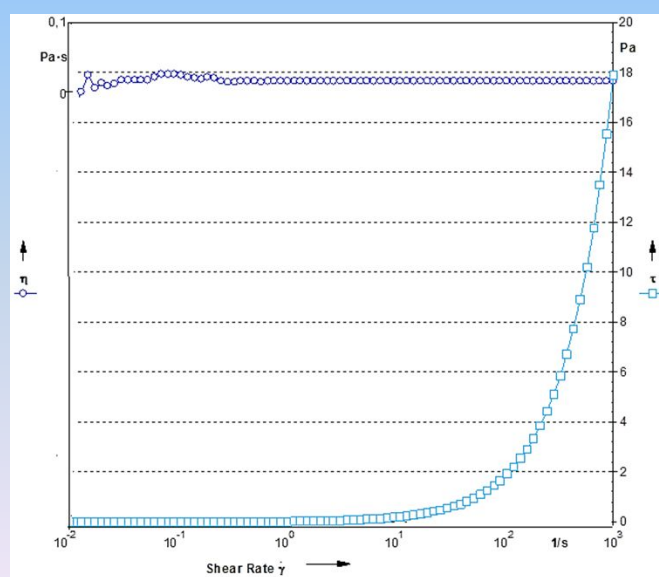
30°C



40°C

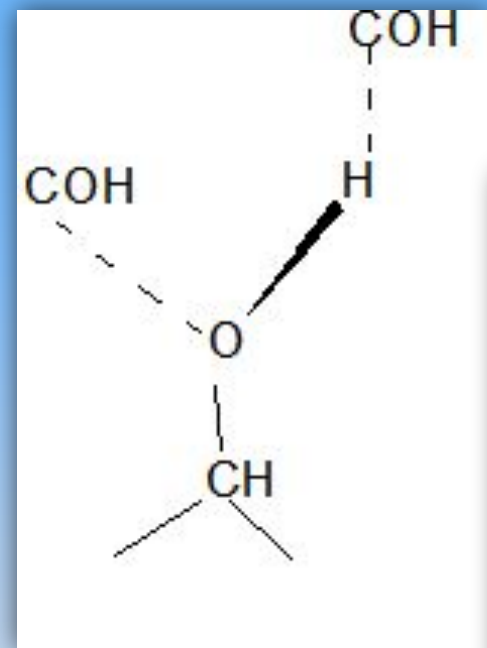


60°C

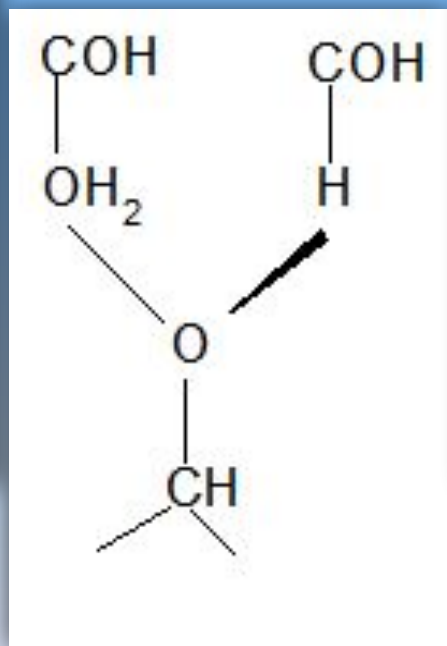


Скорость сдвига с^{-1}

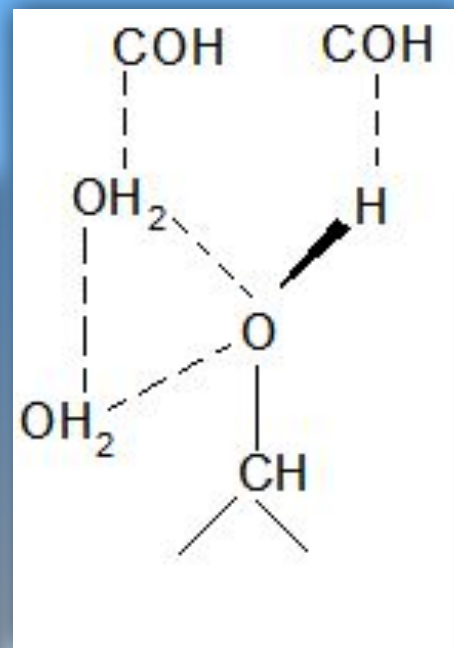
Структурообразование в водных растворах в зависимости от содержания H_2O .



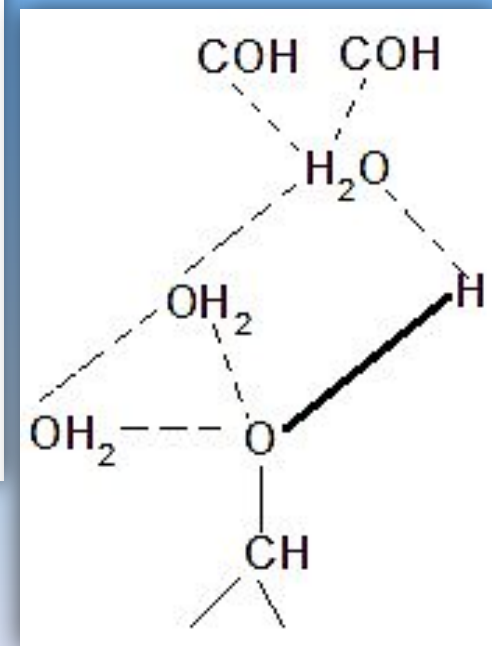
(a)



(б)



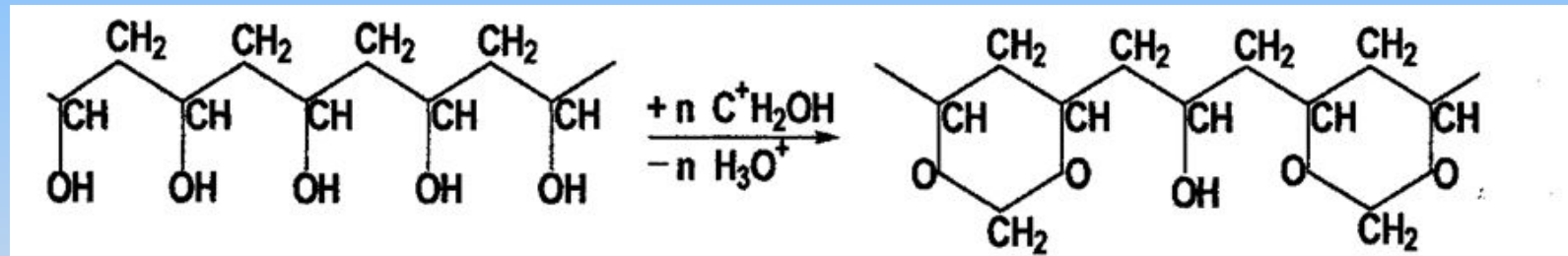
(в)



(г)

Получение пористого поливинилформала (ПВФ)

Ацеталирование ПВС протекает в одну стадию – протонированный альдегид C^+H_2OH реагирует одновременно с парой смежных гидроксильных участков цепи ПВС, замыкая ацетальное кольцо:



В результате химической реакции ПВС с формальдегидом происходит замещения гидроксильных групп ПВС ацетальными группами в реакционной смеси выделяется новая дисперсная фаза нерастворимого ПВФ, т.е. происходит образование дисперсной системы конденсационным методом .

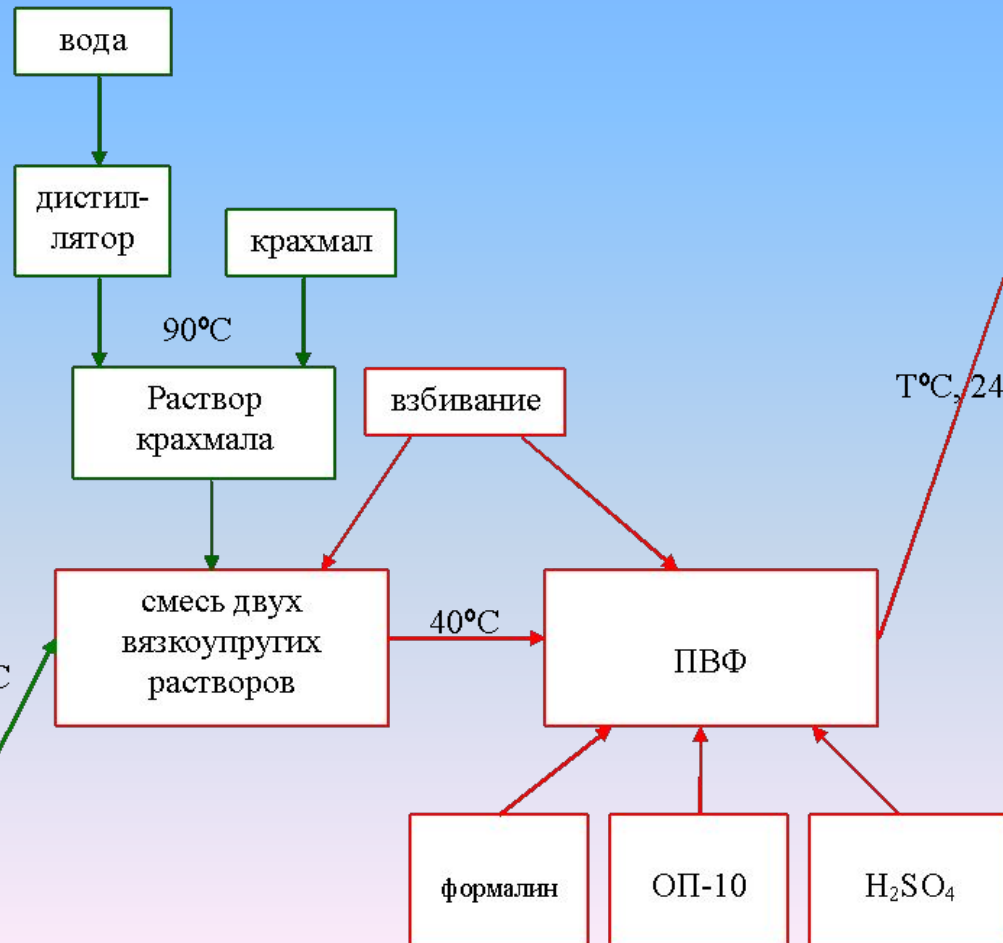
Технологическая схема получения

ППВФ

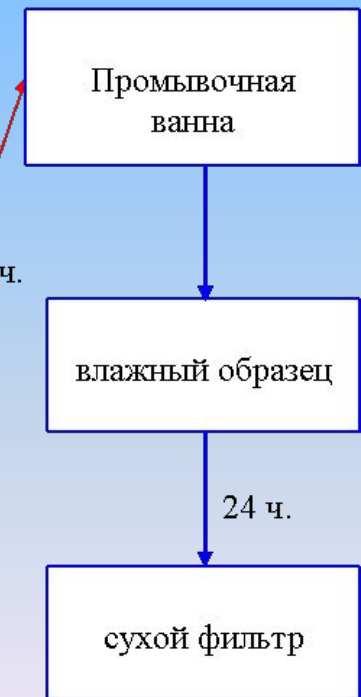
1 СТАДИЯ

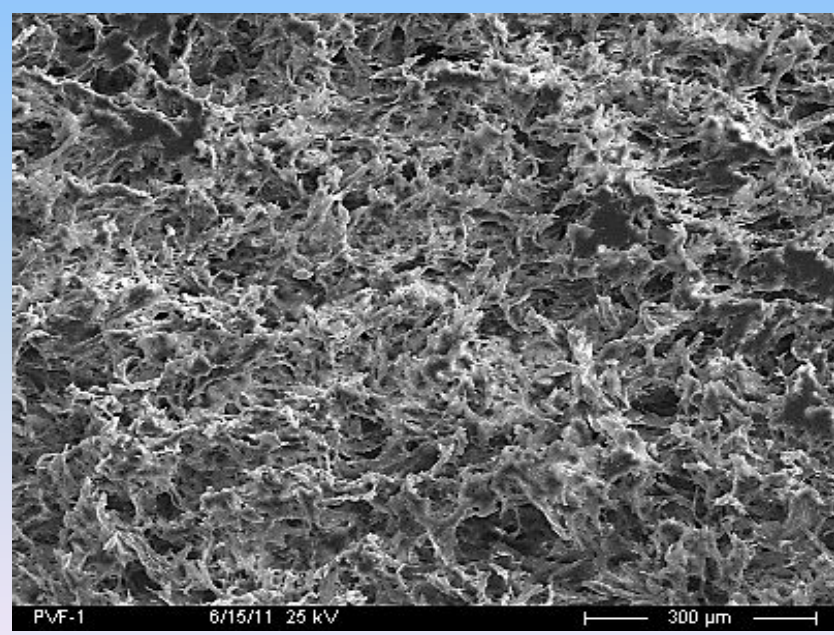
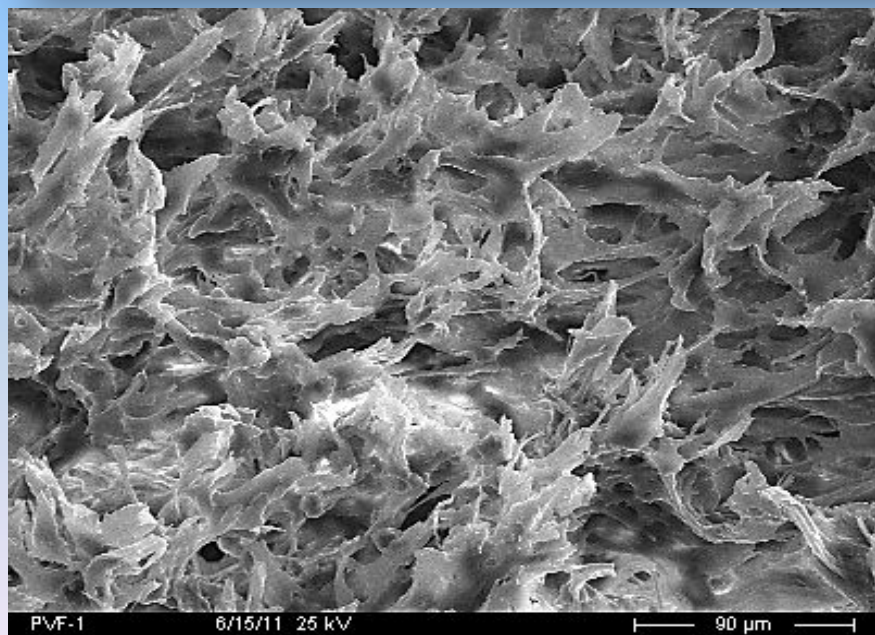
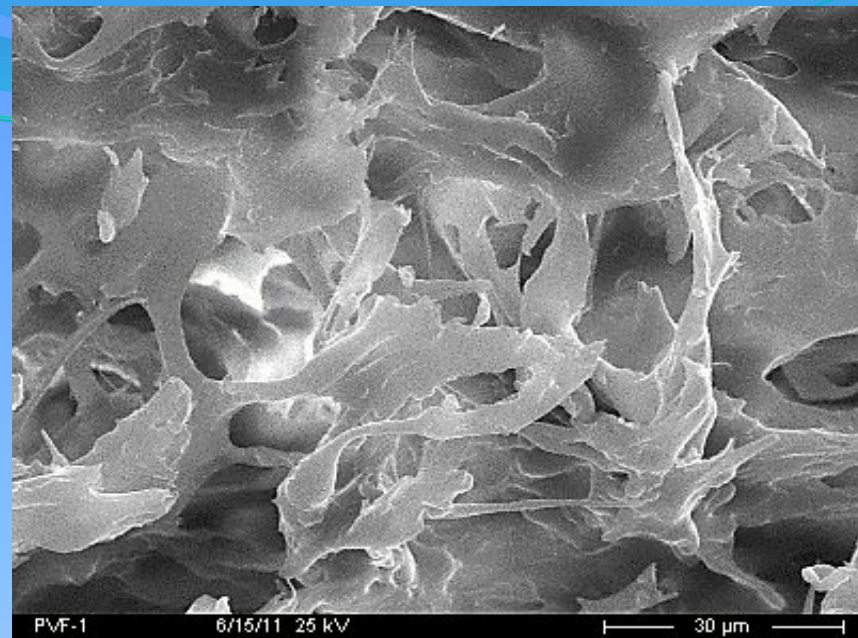
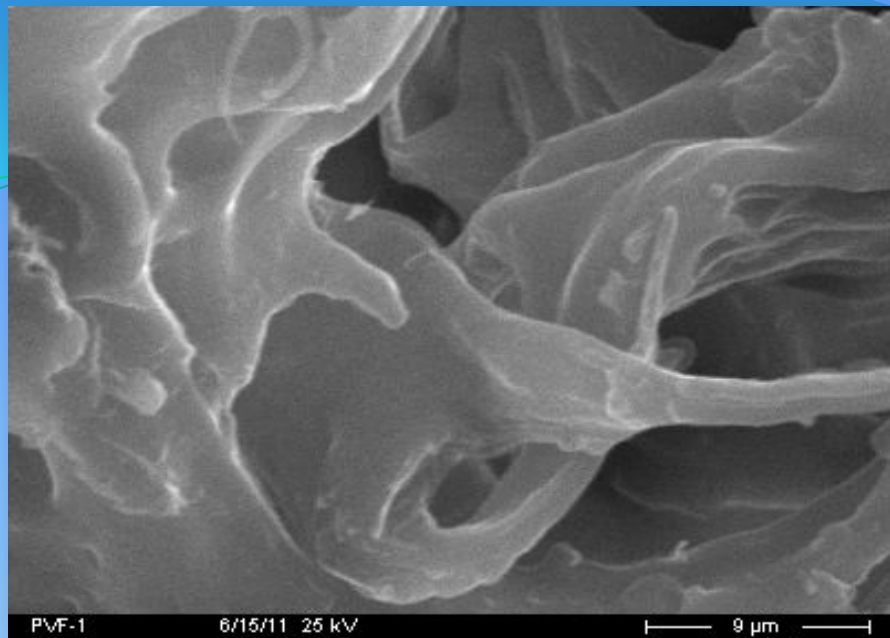


2 СТАДИЯ



3 СТАДИЯ





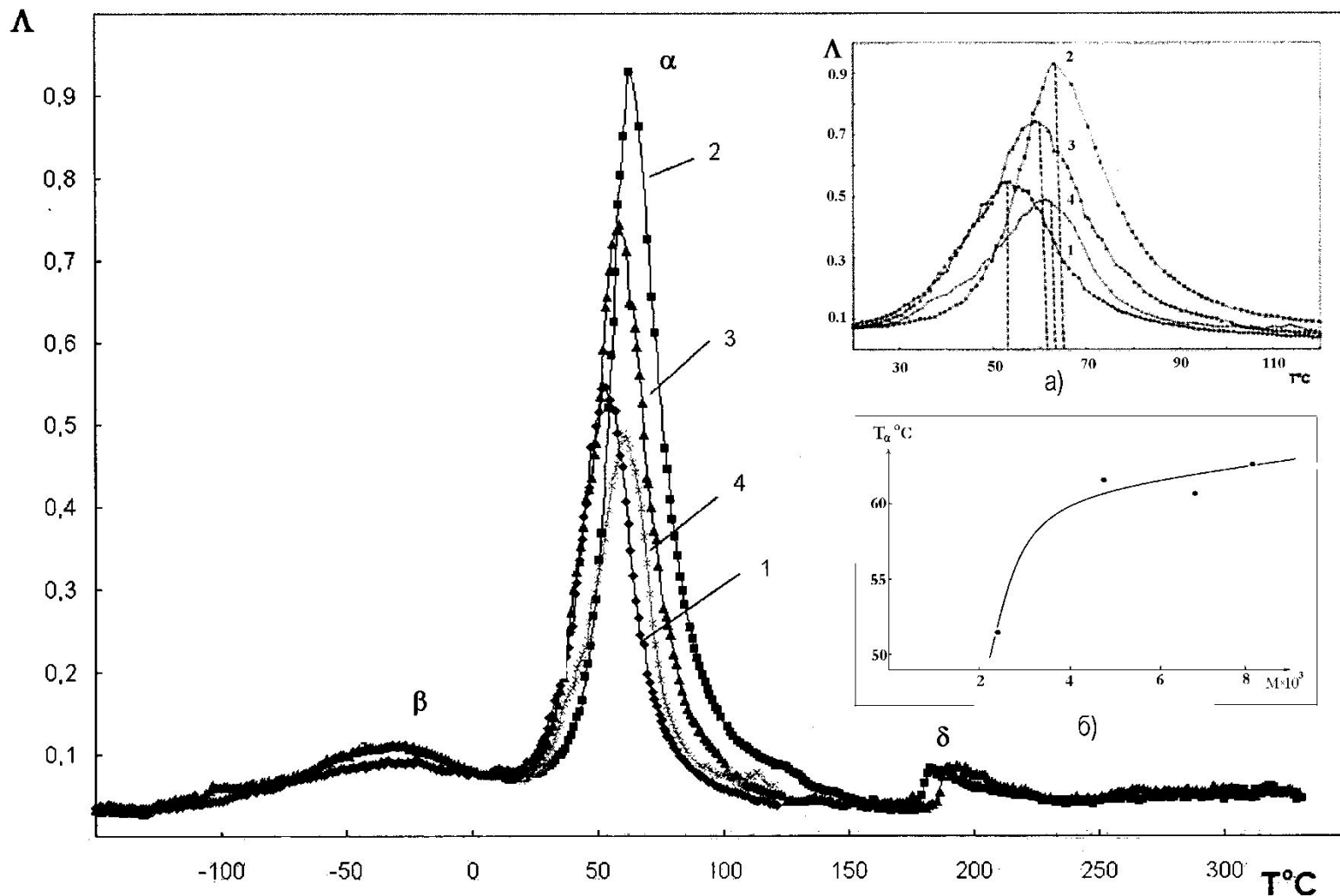
*Электронно-микроскопические фотографии
пористого поливинилформала*

Метод внутреннего трения

Метод внутреннего трения является динамическим методом исследования неупругих свойств конденсированных систем. В этом методе измеряемыми величинами являются диссипативные или тесно с ними связанные характеристики.

В данной работе применялись два метода внутреннего трения:

1. Метод свободно – затухающих крутильных колебаний.
2. Метод вынужденных изгибающих колебаний.



Спектры внутреннего трения дегидратированных плёнок ПВС различной молекулярной массы. Кривая 1 – $M = 22 \cdot 10^3$; кривая 2 – $M = 55 \cdot 10^3$; кривая 3 – $M = 68 \cdot 10^3$; кривая 4 – $M = 81 \cdot 10^3$.

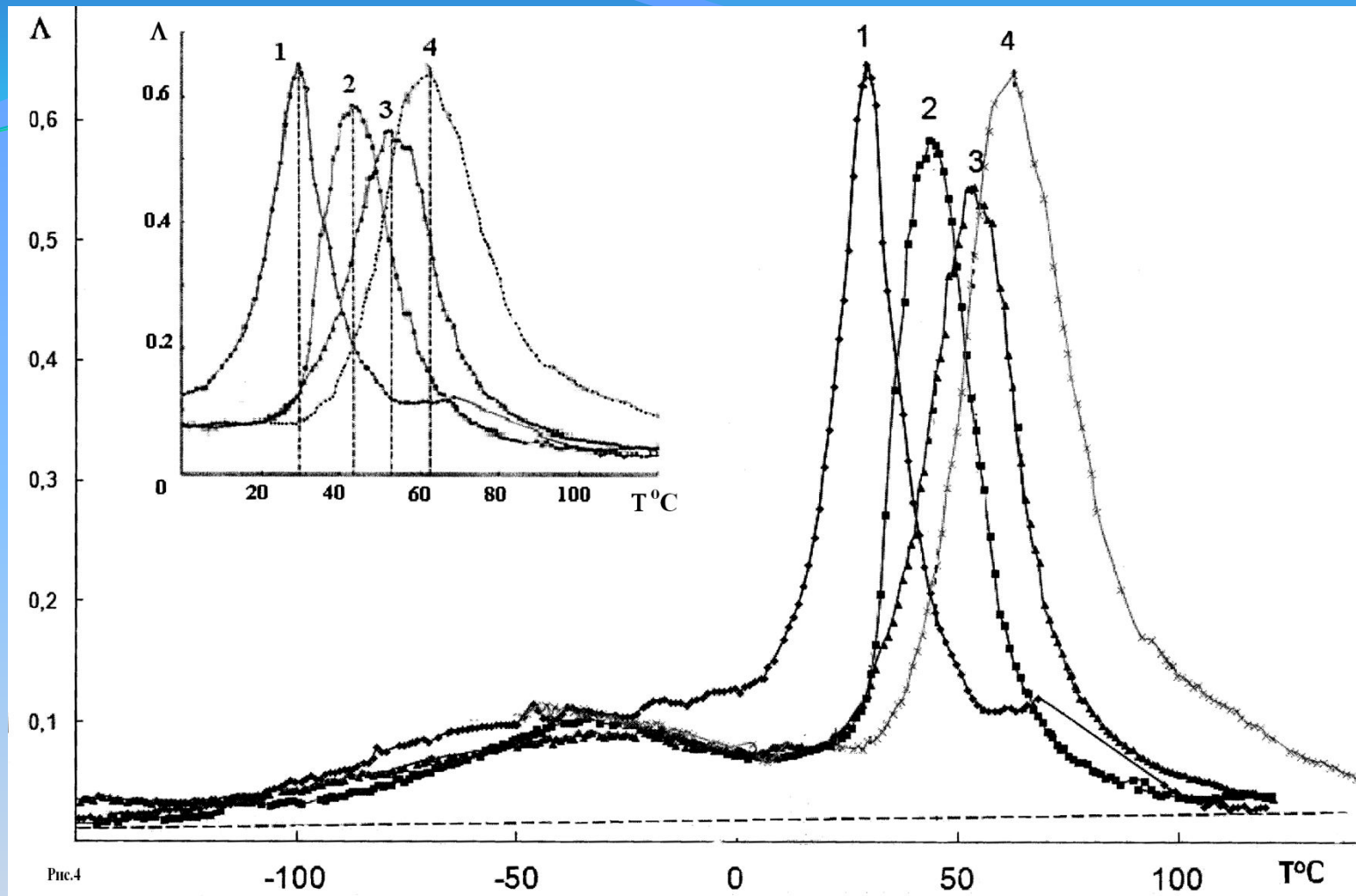
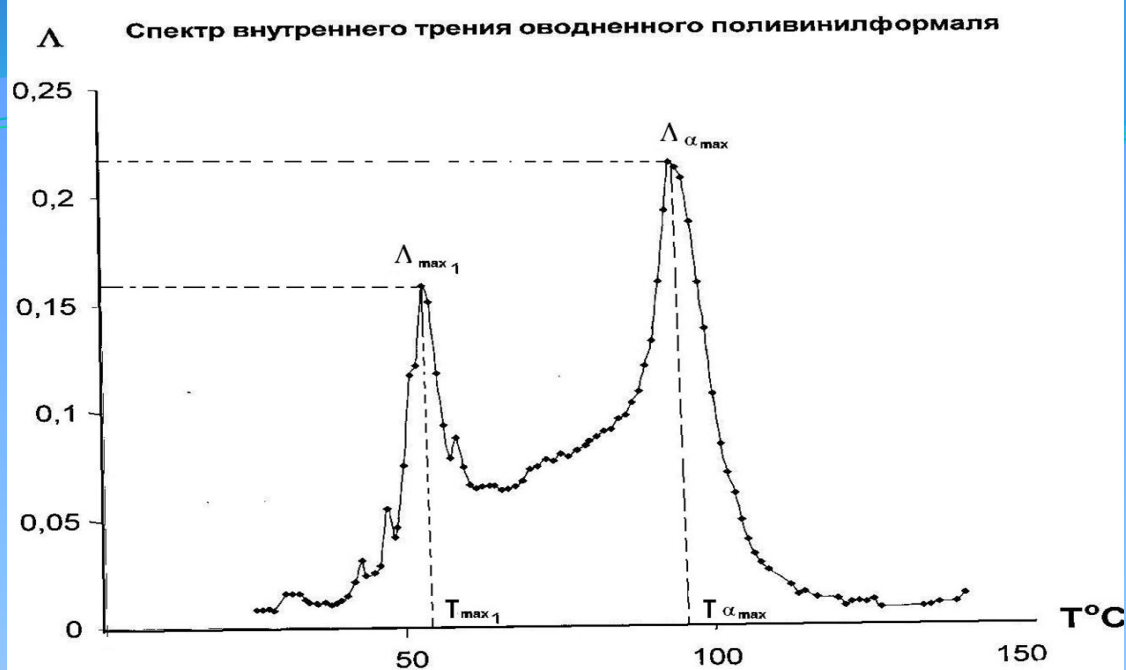
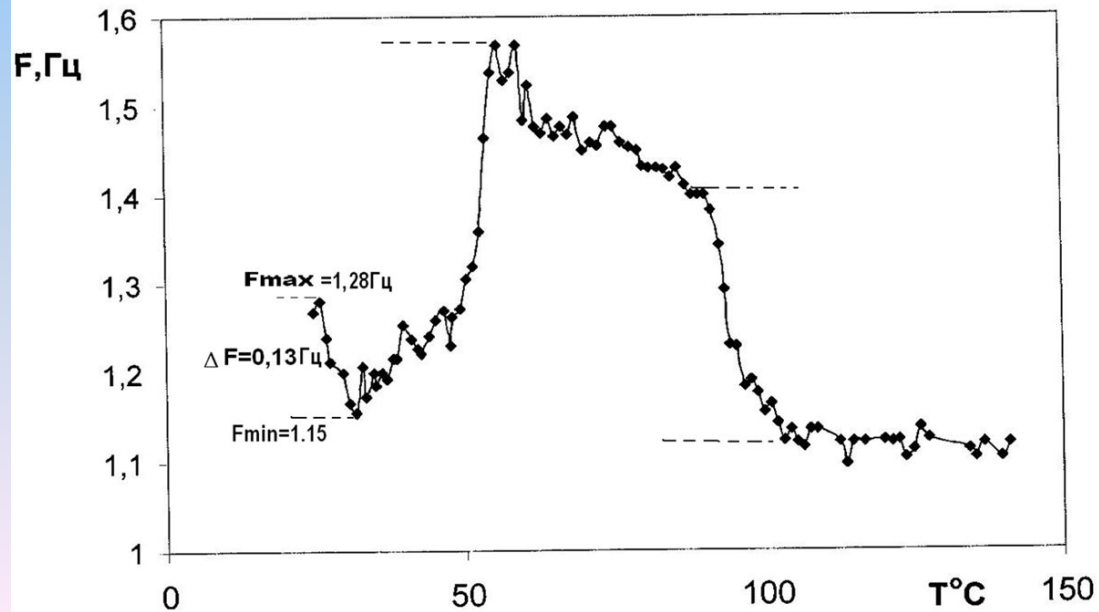


Рис.4

Спектры внутреннего трения плёнок ПВС, $M = 22 \cdot 10^3$, с различной степенью гидратации. Кривая 1 – воздушно сухой (9.0 мас.% H_2O), кривая 2 – высушенный в эксикаторе над хлористым кальцием (2.5% мас.% H_2O), кривая 3 – прогретый до $120^\circ C$ (0.5 мас.% H_2O) (второй цикл измерений), кривая 4 – прогретый до $150^\circ C$ (менее 0.5 мас.% H_2O) (третий цикл измерений).



зависимость частоты затухающих колебаний от температуры образца оводненного поливинилформала



Выводы

1. Изучены реологические свойства водных растворов ПВС различных концентрации и молекулярных масс. Кривые течения водных растворов ПВС характеризуются двумя типами неньютоновского течения.
2. Для всех рассмотренных растворов смена неньютоновского режима течения происходит при одной температуре ($T=40^{\circ}\text{C}$), кроме того переход к ньютоновскому течению наблюдается при скоростях сдвига примерно 10^0 c^{-1} .
3. Проведен анализ причин неньютоновского течения на базе смены водородных связей водных растворах при изменении их температуры и высушивании, обусловленных образованием локальных структур в гидрофильном полимере ПВС.
4. По химической реакции ацеталирования ПВС получены пленки ППВФ. Методом электронной микроскопии показано, что полученные образцы имеют пористо – ячеистую конденсационную структуру.
5. Методом внутреннего трения изучена структура ПВС с разной степенью гидратации. Установлено, что при уменьшении количества адсорбированной воды температура стеклования растет.
6. Анализ спектров внутреннего трения ППВФ показывает, в образцах наблюдается переход из высокоэластичного состояния в твердое, что сопровождается резким повышением частоты колебательного процесса (возрастание модуля упругости).

Спасибо за внимание!