

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Е.А. Лысенко, А.А. Ефимова, И.В. Чернов, Е.А. Литманович

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ
РАБОТАМ ПО РАСТВОРАМ ПОЛИМЕРОВ**

ЧАСТЬ II

Москва 2011 г.

**Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет**

кафедра высокомолекулярных соединений

Е.А. Лысенко, А.А. Ефимова, И.В. Чернов, Е.А. Литманович

**Утверждено учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ
РАБОТАМ ПО РАСТВОРАМ ПОЛИМЕРОВ**

(часть 2)

**Под редакцией чл.-кор. РАН,
проф. В.П.Шibaева**

Москва -2011 г.

«Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров» предназначены для внутреннего использования в общем практикуме по высокомолекулярным соединениям на Химическом факультете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Разработки содержат методические указания для выполнения студентами практических работ в разделе «Растворы полимеров», состоят из 2 частей. Экспериментальным работам (часть 2) предшествует теоретический раздел (часть 1), в котором содержатся основные сведения, необходимые для выполнения работ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Экспериментальная часть

	Стр.
Задача 1. Определение Θ -температуры раствора полимера по критическим температурам растворения	5
Задача 2. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров	6
<i>Вариант 1. Определение коэффициента набухания макромолекул</i>	9
<i>Вариант 2. Оценка полидисперсности полимера</i>	11
<i>Вариант 3. Определение коэффициента набухания макромолекул</i>	11
<i>Вариант 4. Определение коэффициента набухания макромолекул</i>	14
<i>Вариант 5: Определение молекулярной массы полимера</i>	15
Задача 3. Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом турбидиметрического титрования	15
Задача 4. Исследование макромолекул в растворе методом светорассеяния	19
<i>Вариант 1. Определение молекулярной массы, гидродинамического радиуса макромолекул, второго вириального коэффициента</i>	20
<i>Вариант 2. Определение размеров частиц латекса</i>	24

Задача 1: Определение Θ -температуры раствора полимера по критическим температурам растворения

Цель работы: Получение фазовых диаграмм для нескольких фракций полистирола в циклогексане и определение Θ -температуры раствора полимера.

Реактивы: Растворы разных концентраций фракций полистирола разных молекулярных масс в циклогексане.

Номера пробирок	Молекулярные массы	Концентрации, г/дл
11 – 15	362000	0.5; 1; 2; 3; 4
21 – 25	271000	1; 2; 3; 4; 5
31 – 35	203000	2; 3; 4; 5; 6
41 – 45	160000	3; 4; 5; 6; 7
51 – 55	130000	4; 5; 6; 7; 8
61 – 65	77300	4.5; 5.5; 6.5; 7.5; 8.5
71 – 75	66000	5; 6; 7; 8; 9
81 – 85	57600	5.5; 6.5; 7.5; 8.5; 9.5

Приборы: Термостат воздушный, термостат водный, ампулы с рабочими растворами.

Методика работы

Запаянные стеклянные ампулы со смесями фракций полистирола с циклогексаном разных составов помещают в воздушный термостат, нагретый до 40 – 50°C, и в течение 30 мин выдерживают их при этой температуре, периодически взбалтывая содержимое ампул, до образования гомогенных прозрачных растворов.

Затем ампулы переносят в водный термостат, предварительно нагретый до 35°C. Выдержав растворы при этой температуре 5 мин, начинают их охлаждать. Для этого на контактном термометре задают температуру на 5° ниже и включают водяное охлаждение термостата. Когда температура достигнет заданного значения, понижают температуру на контактном термометре еще на 5° и т.д. Температура в водном термостате должна снижаться со скоростью 1 – 2°C за 10 мин.

Помутнение растворов в ампулах фиксируют визуально: за температуру фазового расслоения ($T_{ФР}$) принимают ту температуру, при которой становится невидимым через рабочий раствор печатный текст на газетном листе, помещенном позади термостата с ампулами. Температуру отмечают по контрольному термометру в водном термостате.

Форма записи результатов

Молекулярные массы фракций	
№ ампул	
Концентрация растворов, г/дл	
Температура фазового расслоения	

Обработка результатов

Для всех фракций строят фазовые диаграммы, откладывая по оси ординат $T_{ФР}$, по оси абсцисс – концентрацию раствора. Отмечают критические температуры растворения ($T_{КР}$) полистирола разных молекулярных масс в циклогексане.

Для нахождения Θ -температуры строят зависимость $1/T_{КР}$ от $1/\sqrt{M}$. Экстраполяцией полученной зависимости к $1/\sqrt{M} = 0$ находят величину $1/\Theta$.

Форма записи результатов

M	$1/\sqrt{M}$	$T_{КР}$, К	$1/T_{КР}$	Θ , К	Θ °С

Задание: Объяснить фазовые диаграммы системы полистирол – циклогексан. Дать определение Θ -температуры на основании выполненной работы.

Задача 2: Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров

Данная работа включает несколько вариантов:

1. определение коэффициента набухания макромолекул,
2. оценка полидисперсности полимера,
3. определение невозмущенных размеров макромолекул по вязкости раствора полимера в хорошем растворителе,
4. определение невозмущенных размеров макромолекул в Θ -условиях,
5. определение молекулярной массы полимера.

Реактивы: **Растворы полимеров:** полибутилметакрилата в метилэтилкетоне и изопропиловом спирте, полистирола в толуоле и метилэтилкетоне, трех фракций полистирола в бензоле, поликарбоната в

хлороформе, полиметилметакрилата в хлороформе.

Растворители: бензол, толуол, метилэтилкетон, изопропиловый спирт, хлороформ.

Приборы и посуда:

Термостат, вискозиметр Уббелодде, секундомер, груша резиновая, цилиндры мерные на 10 мл.

Все варианты работы выполняются с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде при 25°C.

Порядок работы с вискозиметром

1. Подготовка вискозиметра к работе.

Установив на контактном термометре 25°C, включают термостат в сеть на ~220В. Вискозиметр промывают растворителем, с которым предстоит работать. Для этого в вискозиметр через трубку 1 вводят 8 мл растворителя. Закрыв кран на трубке 3, с помощью груши, надетой на трубку 2, заполняют капилляр и измерительный шарик А растворителем. Отсоединив грушу от прибора, дают растворителю стечь в основной резервуар вискозиметра. Повторяют эту процедуру 2–3 раза и выливают растворитель через трубку 1 в склянку для слива.

2. Измерение времени истечения растворителя.

Мерным цилиндром вводят в вискозиметр 8 мл растворителя. После 5-минутного термостатирования приступают к измерению времени истечения. С помощью груши заполняют трубку 2 растворителем так, чтобы уровень его был на 2–3см выше верхней метки над измерительным шариком. Отсоединяют грушу от прибора и открывают кран трубки 3. Растворитель из трубки 3 и шарика А начинает стекать в резервуар вискозиметра. Отмечают по секундомеру время истечения растворителя от верхней метки над измерительным шариком до нижней – под ним. Время истечения определяют не менее трех раз, причем отсчеты по секундомеру должны различаться не более чем на 0.4 сек. В процессе измерения следят за постоянством температуры и чистотой измеряемых жидкостей. Измерив время истечения растворителя, выливают последний из вискозиметра по возможности более полно, вытесняя из капилляра с помощью груши.

3. Измерение времени истечения растворов полимера разных концентраций.

Помещают в вискозиметр 8 мл исходного раствора полимера, термостатируют раствор в течение

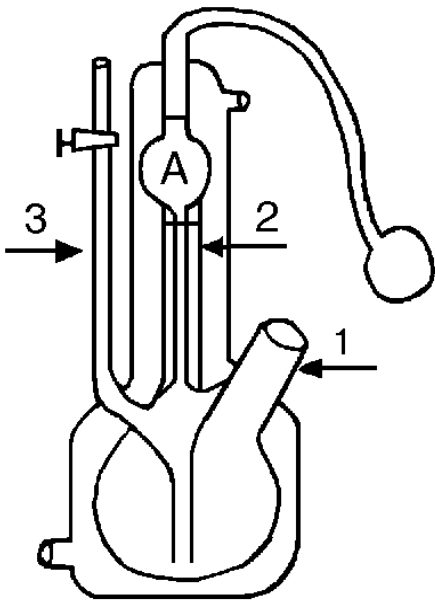


Рис.1. Вискозиметр Уббелодев

~5 мин и измеряют время его истечения через капилляр. Разбавление раствора производят непосредственно в вискозиметре, последовательно добавляя 8 мл, еще раз 8 мл и еще 16 мл растворителя. Каждый раз тщательно перемешивают раствор, барботируя воздух с помощью груши. Все измерения записывают в тетрадь. После окончания измерений выливают раствор полимера из вискозиметра в склянку для слива и тщательно моют вискозиметр растворителем. Вновь измеряют время истечения растворителя, сопоставляя его со временем, измеренным в начале работы.

4. Первичная обработка данных.

Для каждой концентрации раствора и чистого растворителя вычисляют среднее время истечения. Результаты измерений записывают в таблицу 1:

Полимер:

Температура измерения:

Растворитель:

Время истечения растворителя:

Объем раствора, мл	c (полимера), г/дл	t (время истечения раствора), сек	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{уд.} = \frac{t-t_0}{t_0}$	$\eta_{уд} = \frac{\eta_{пр}}{c}$, дл/г

Здесь t_0 – время истечения растворителя,

$\eta_{отн}$ – относительная вязкость раствора,

$\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора,

$\eta_{пр}$ – приведенная вязкость раствора.

По данным таблицы 1 строят зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора. Экстраполяцией полученной зависимости к нулевой концентрации полимера находят характеристическую вязкость.

Молекулярную массу вычисляют по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = K * M^a, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора полимера,
 K, a – постоянные, характеризующие систему полимер – растворитель при данной температуре. Значения K и a для ряда систем при 25°C приведены в таблице 2:

Система полимер – растворитель	$K*10^4$, дл/г	a
Полистирол - бензол	2.7	0.66
Полистирол - толуол	1.18	0.72
Полистирол - метилэтилкетон	3.9	0.57
Полиметилметакрилат - хлороформ	0.48	0.8
Полибутилметакрилат - метилэтилкетон	0.16	0.81
Полибутилметакрилат - изопропанол	3.66	0.5
Поликарбонат - хлороформ	27.7	0.5

Невозмущенные размеры макромолекул полимера в Θ -условиях вычисляются по уравнению Флори-Фокса:

$$[\eta]_{\theta} = \Phi * \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}, \quad (2)$$

где $(\bar{h}^2)^{3/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы,
 Φ – постоянная Флори, равная $2.84*10^{23}$ (в системе СГС).

Вариант 1: Определение коэффициента набухания макромолекул

Цель работы: Определение характеристических вязкостей одного и того же полимера в хорошем и Θ -растворителях, вычисление молекулярной массы полимера, коэффициента набухания, невозмущенных размеров и величины статистического сегмента макромолекул полимера.

Объектами исследования являются две системы:

- 1) раствор полибутилметакрилата (ПБМА) в хорошем растворителе – метилэтилкетоне (МЭК),
- 2) раствор ПБМА в Θ -растворителе – изопропанол (ИПС).

Концентрации исходных растворов 1 г/дл. Для двух систем определяют характеристические вязкости, как описано выше в разделе “Порядок работы с вискозиметром”.

Обработка результатов

- В одних координатах строят две зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора для ПБМА в хорошем и Θ -растворителях и определяют две характеристические вязкости.
- По уравнению (1) рассчитывают молекулярную массу ПБМА по вязкости в хорошем растворителе, используя значения констант K и a , приведенные в таблице 2.

- По формуле:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \right)^{1/3}$$
 вычисляют коэффициент набухания макромолекул ПБМА.

- По уравнению (2) находят невозмущенные размеры макромолекул ПБМА.

- Величину статистического сегмента (A) макромолекул ПБМА вычисляют по формуле:

$$A = \frac{\bar{h}_{\Theta}^2}{\left(2\bar{P}_n \cdot l \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} \right)},$$

где \bar{P}_n – степень полимеризации ПБМА,
 $l = 1.54 \text{ Е}$ – длина связи С – С,
 $\vartheta = 109.5^\circ$ – валентный угол ($\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.816$).

- Зная проекцию одного мономерного звена на ось макромолекулы ($2l \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}$), можно найти число мономерных звеньев в сегменте по формуле:

$$n = \frac{A}{2l \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}}.$$

Результаты расчетов записывают в таблицу:

\bar{M}_{η}	α	$(\bar{h}_{\Theta}^2)^{1/2}, \text{ Е}$	$A, \text{ Е}$	n

Задание: Объяснить влияние качества растворителя на размеры макромолекул и характеристическую вязкость полимера. Что характеризуют невозмущенные размеры и величина статистического сегмента ?

Вариант 2: Оценка полидисперсности полимера

Цель работы: Определение характеристических вязкостей одного и того же полимера в хорошем и плохом растворителях, вычисление молекулярных масс полимера и оценка его полидисперсности.

Объектами исследования являются две системы:

- 1) раствор полистирола (ПС) в хорошем растворителе – толуоле (ТЛ),
- 2) раствор ПС в плохом (вернее в худшем по сравнению с ТЛ) растворителе – метилэтилкетоне (МЭК).

Концентрации исходных растворов 1 г/дл. Для двух систем определяют характеристические вязкости, как описано выше в разделе “Порядок работы с вискозиметром”.

Обработка результатов

- В одних координатах строят две зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора для ПС в хорошем и плохом растворителях и определяют две характеристические вязкости.
- По уравнению (1) рассчитывают молекулярные массы ПС в ТЛ и МЭК, используя значения констант K и a , приведенные в таблице 2.
- Вычисляют отношение молекулярных масс ПС в хорошем и плохом растворителях, которое служит мерой полидисперсности полимера.

Результаты расчетов записывают в таблицу:

Система	$[\eta]$ (дл/г)	\bar{M}_η	$\frac{\bar{M}_x}{\bar{M}_n}$

Задание: Объяснить влияние качества растворителя на характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера. Чем обусловлена полидисперсность полимера и как еще ее можно оценить?

Вариант 3: Определение невозмущенных размеров макромолекул по вязкости раствора полимера в хорошем растворителе

Цель работы: Определение характеристических вязкостей трех фракций полимера в одном и том же хорошем растворителе, вычисление невозмущенных размеров макромолекул и параметра взаимодействия Хаггинса.

В θ -растворителе макромолекула принимает невозмущенные размеры. Это достигается благодаря тому, что увеличение энтропии системы, обусловленное смешением звеньев полимерной цепи с молекулами растворителя, компенсируется положительной энтальпией взаимодействия полимер – растворитель. При этом макромолекула имеет такие же размеры, что и изолированная цепочка в отсутствие каких-либо возмущающих воздействий. Однако для многих полимеров подбор

θ -растворителя является сложной задачей и в ряде случаев его вообще невозможно подобрать.

Штокмайером и Фиксманом было выведено уравнение:

$$[\eta] = K_{\theta} * \sqrt{M} + 0.51 * \Phi * B * M, \quad (3)$$

позволяющее определить невозмущенные размеры макромолекулы по вязкости раствора полимера в хорошем растворителе. Первое слагаемое уравнения (3) учитывает ближние взаимодействия в макромолекуле, которые определяют невозмущенные размеры полимерной цепи. Второе слагаемое характеризует дальние взаимодействия полимер – полимер и полимер – растворитель. Определение невозмущенных размеров основано на том, что влияние дальних взаимодействий может быть устранено экстраполяцией к бесконечно малой молекулярной массе полимера. Это уравнение справедливо для гибкоцепных полимеров не слишком высоких молекулярных масс в любых растворителях, в которых полимерный клубок можно считать непроницаемым для потока растворителя. Переписав уравнение (3) в виде:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_{\theta} + 0.51 * \Phi * B * \sqrt{M} \quad (4)$$

и построив график зависимости $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} , находят K_{θ} и B .

На основании уравнений (1) и (2) для полимера в θ -условиях можно записать для невозмущенных размеров макромолекулы:

$$(\bar{h}_{\theta^2})^{1/2} = \left(\frac{K_{\theta}}{\Phi} \right)^{1/3} * \sqrt{M} \quad (5)$$

Параметр взаимодействия Хаггинса определяют, используя уравнение:

$$B = V_{y\partial}^2 * \frac{(1 - 2\chi)}{(\bar{V}_1 * N_A)}, \quad (6)$$

где $V_{y\partial}$ – удельный объем полимера,
 \bar{V}_1 – парциальный мольный объем растворителя,
 N_A – число Авогадро.

Выполнение работы

Объектами исследования являются растворы трех фракций полистирола (ПС) разных молекулярных масс в бензоле. Исходная концентрация всех растворов – 1 г/дл. Для трех растворов определяют характеристические вязкости, как описано выше в разделе “Порядок работы с вискозиметром”.

Обработка результатов

- В одних координатах строят три зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора для трех образцов ПС разных молекулярных масс и определяют три характеристические вязкости.
- По уравнению (1) рассчитывают молекулярные массы трех фракций ПС, используя значения констант K и a , приведенные в таблице 2.
- Согласно уравнению (4) строят зависимость $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} , по углу наклона которой вычисляют постоянную B , а экстраполируя эту зависимость к $\sqrt{M} \rightarrow 0$, находят постоянную K_θ .
- По уравнению (5) вычисляют невозмущенные размеры для любой фракции ПС, принимая постоянную Φ равной $2.84 \cdot 10^{23}$ (в системе СГС).
- На основании уравнения (6) вычисляют параметр взаимодействия для системы ПС – бензол при 25°C , принимая парциальный мольный объем бензола равным $88.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ и удельный объем ПС равным $0.93 \text{ см}^3/\text{г}$.

Результаты расчетов записывают в таблицу:

$[\eta]$, дл/г	$[\eta]$, см ³ /г	M_n	\sqrt{M}	$[\eta] / \sqrt{M}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$, Е	χ

Задание: Объяснить влияние молекулярной массы полимера на зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора. Что характеризуют невозмущенные размеры макромолекул? Какой смысл имеет параметр взаимодействия для системы полимер-растворитель?

Вариант 4: Определение невозмущенных размеров макромолекул в Θ -условиях

Цель работы: Определение характеристической вязкости раствора полимера в Θ -растворителе, вычисление невозмущенных размеров и величины статистического сегмента макромолекул полимера.

Объектом исследования является один из растворов:

- 1) раствор полибутилметакрилата (ПБМА) в изопропаноле (ИПС) исходной концентрации 1 г/дл,
- 2) раствор поликарбоната (ПК) на основе 2,2-дифенилолпропана в хлороформе исходной концентрации 2 г/дл.

Определяют характеристическую вязкость раствора полимера, как описано выше в разделе “Порядок работы с вискозиметром”.

Обработка результатов

- Строят зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора для исследуемой системы и находят характеристическую вязкость.
- По уравнению (1) рассчитывают молекулярную массу полимера, используя значения констант K и a , приведенные в таблице 2.
- По уравнению (2) вычисляют невозмущенные размеры макромолекул.
- Величину статистического сегмента (A) рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{\bar{h} \theta^2}{(\bar{P}_N * l_{3B})},$$
 где \bar{P}_N – степень полимеризации полимера,
 l_{3B} – проекция одного мономерного звена на ось макромолекулы (для ПБМА $l_{3B} = 2.5$ Е, для ПК $l_{3B} = 14.0$ Е).
- По формуле $n = A / l_{3B}$ определяют число мономерных звеньев в сегменте.

Результаты расчетов записывают в таблицу:

[η], дл/г	\bar{M}_η	$(\bar{h} \theta^2)^{1/2}$, Е	A, Е	n

Задание: Объяснить, что означают Θ -условия состояния раствора полимера. Что характеризуют невозмущенные размеры и величина статистического сегмента макромолекулы ?

Вариант 5: Определение молекулярной массы полимера

Цель работы: Определение характеристической вязкости раствора полимера в хорошем растворителе, вычисление средневязкостной молекулярной массы полимера.

Объектом исследования является один из растворов:

- 1) раствор полибутилметакрилата (ПБМА) в метилэтилкетоне (МЭК) исходной концентрации 1 г/дл,
- 2) раствор полиметилметакрилата (ПММА) в хлороформе исходной концентрации 0.5 г/дл.
- 3) раствор полистирола (ПС) в толуоле исходной концентрации 1 г/дл.

Определяют характеристическую вязкость раствора полимера, как описано выше в разделе “**Порядок работы с вискозиметром**”.

Обработка результатов

- Строят зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора для исследуемой системы и находят характеристическую вязкость.
- По уравнению (1) рассчитывают молекулярную массу полимера, используя значения констант K и a , приведенные в таблице 2.

Задание: Объяснить зависимость вязкости от концентрации и молекулярной массы полимера. Чем обусловлены высокие значения характеристической вязкости раствора полимера ?

Задача 3: Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом турбидиметрического титрования

Цель работы: Получение интегральной и построение дифференциальной кривых турбидиметрического титрования раствора полимера.

Реактивы: Раствор полистирола в бензоле (0.005 г/дл)
 Раствор полиметилметакрилата в ацетоне (0.02 г/дл)
 Растворители: бензол, ацетон, этанол, вода.

Приборы и посуда: Фотометр ЛФМ-72, кюветы 18 мм × 30 мм (2 шт), магнитная мешалка, бюретка на 20 мл, колба плоскодонная на 50 мл, цифровая пипетка с наконечником.

Подготовка фотометра к работе

1. Выдвигают ручку "род работ" на себя до упора (оптический канал перекрыт).
2. Устанавливают в крайнее положение ручки:
 - "чувствительность грубо" – против часовой стрелки,
 - "чувствительность плавно" – против часовой стрелки,
 - "нуль грубо" – по часовой стрелке.

3. Включают прибор в сеть на ~220 В и нажимают кнопку "сеть": должна загореться индикаторная лампочка.
4. Через 5 – 10 минут ручкой "нуль плавно" подводят стрелку прибора к отметке "0".
5. Задвигают ручку "род работ" до упора и ручкой "100" подводят стрелку прибора к отметке 100.
6. Нажимают кнопку "расширитель" и ручкой "нуль грубо" устанавливают стрелку прибора на отметку 20 – 25 делений шкалы.
7. Ручкой "чувствительность плавно" возвращают стрелку к отметке 100. Отжимают кнопку "расширитель".

Методика работы

Исследуемыми системами могут быть:

- 1) Раствор полиметилметакрилата в ацетоне, осадитель – вода;
- 2) Раствор полистирола в бензоле, осадитель – этанол.

Турбидиметрическое титрование выполняют на фотометре ЛМФ при комнатной температуре. Осадитель добавляют либо из бюретки, либо с помощью цифровой пипетки.

Порядок работы с цифровой пипеткой

- Вращая операционную головку пипетки, устанавливают в окне ручки значение добавляемого объема растворителя.
- Одевают съемный наконечник на конус пипетки.
- Взятие пробы: а) держа пипетку правой рукой так, чтобы указательный палец находился под ушком ручки пипетки, осторожно нажимают головку плунжера до первой остановки,
б) погружают наконечник на 2-3 мм в жидкость и медленно отпускают головку плунжера (проба взята),
в) для выливания пробы мягко нажимают на головку плунжера до первой остановки, через 1 сек нажимают до второй остановки.
- После работы снимают наконечник с помощью специального толкателя и моют его водой.

Грубое титрование. В плоскодонную колбу наливают 10 мл исходного раствора полимера, погружают в раствор стерженек магнитной мешалки, устанавливают колбу на столик магнитной мешалки и при перемешивании титруют раствор осадителем до появления еле заметной на глаз мутности. Замечают объем осадителя, пошедший на грубое титрование.

Точное титрование выполняют непосредственно в рабочей кювете.

1. Наливают в рабочую кювету 10мл исходного раствора полимера и погружают в раствор стерженек магнитной мешалки. В кювету

- сравнения наливают растворитель (смесь ацетона с водой или бензола с этанолом) до метки на кювете.
2. При открывании блока кюветодержателя оптический канал лучше перекрыть, выдвигая ручку **"род работ"** на себя до упора. При измерении канал открывают, задвинув ручку **"род работ"**.
 3. Устанавливают в кюветодержатель кювету с растворителем так, чтобы световой пучок падал на малые грани кюветы. Ручкой **"100"** приводят стрелку прибора к отметке: 100. Вынимают кювету с растворителем из прибора.
 4. В световой пучок помещают кювету с раствором. После установления постоянного значения снимают показания по шкале прибора (коэффициент пропускания). По номограмме, укрепленной на лицевой стороне прибора, переводят коэффициент пропускания в значения оптической плотности.
 5. Кювету с раствором помещают на столик магнитной мешалки и при непрерывном перемешивании раствора добавляют осадитель в количестве на 1 мл меньше, чем пошло на грубое титрование. Измеряют оптическую плотность этого раствора.
 6. Продолжают турбидиметрическое титрование, добавляя осадитель по 0.05 – 0.15 мл и каждый раз измеряя оптическую плотность раствора. В процессе титрования следят за тем, чтобы раствор был хорошо перемешан после добавления очередной порции осадителя и чтобы стенки кювет, через которые проходит пучок света, были всегда чистыми.
 7. Титрование заканчивают при получении нескольких одинаковых значений оптической плотности раствора.
 8. Выключают прибор, нажав кнопку **"сеть"** и вынув вилку из розетки. Раствор из рабочей кюветы выливают в склянку для слива (сохраните стерженек мешалки!) и растворителем из кюветы сравнения споласкивают рабочую кювету.

Результаты измерений оформляют в виде таблицы:

Исследуемая система:

Начальный объем и концентрация раствора:

Объем осадителя, пошедший на грубое титрование:

V	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	1 - γ	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

где V – объем добавленного осадителя,

γ – объемная доля осадителя,

D – оптическая плотность раствора полимера,

D_0 – оптическая плотность до порога осаждения, т. е.

- оптическая плотность еще прозрачного раствора полимера до начала выделения из него второй фазы,
- D_1 – оптическая плотность, обусловленная выделенным полимером,
- D_2 – оптическая плотность с поправкой на разбавление раствора осадителем.

Обработка результатов

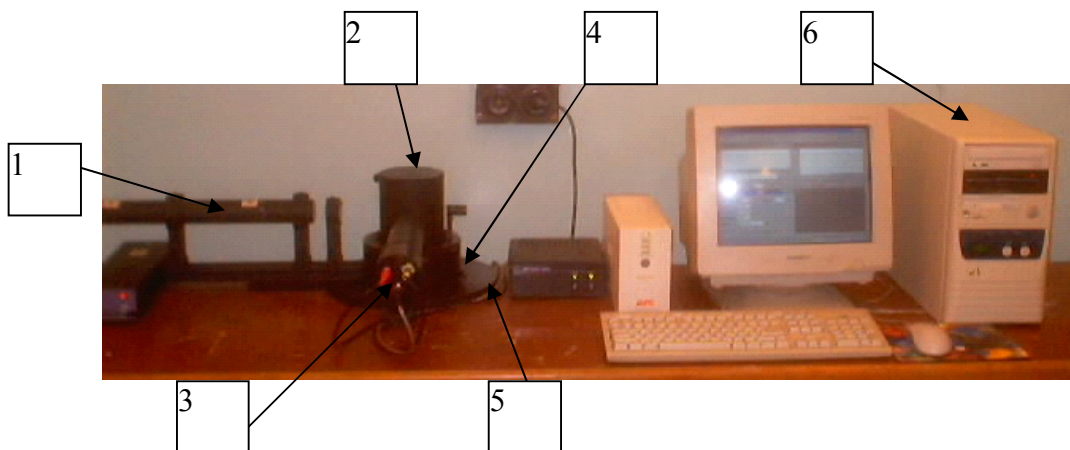
Строят интегральную кривую турбидиметрического титрования, откладывая по оси абсцисс γ , по оси ординат D_2 . Выполняют графическое дифференцирование этой кривой по γ . Для этого на оси абсцисс выбирают на равном расстоянии друг от друга точки, из которых проводят ординаты до пересечения с кривой, и из точек пересечения проводят прямые, параллельные оси абсцисс, до пересечения со следующей ординатой. Вычисляют отношение приращений $\Delta D_2 / \Delta \gamma$ для каждой выбранной точки. Строят дифференциальную кривую турбидиметрического титрования, т. е. зависимость $\Delta D_2 / \Delta \gamma$ от γ на том же графике, что и интегральная кривая.

Задание: Объяснить ход полученных интегральной и дифференциальной кривых турбидиметрического титрования. Как можно перейти от кривых турбидиметрического титрования к кривым молекулярно–массового распределения? Что такое полидисперсность полимера и от чего она зависит?

Задача 4: Исследование макромолекул в растворе методом светорассеяния

Описание прибора

Гониометр рассеянного лазерного света состоит из гелий-неонового лазера (1), кюветного отделения (2), фотоумножителя (ФЭУ) (3), поворотного столика (4), снабженного стопорным рычагом (5) и платы коррелятора, подключенной к СОМ-порту компьютера (6).



Лазер используется в качестве источника монохроматического вертикально поляризованного света. Луч падающего света сфокусирован по центру кюветы, помещаемой в кюветное отделение. Кюветное отделение заполняется иммерсионной жидкостью, имеющей показатель преломления близкий к показателю преломления материала кюветы (в данном приборе иммерсионной жидкостью служит толуол). Поскольку рассеивается только очень небольшая доля падающего излучения, для измерения интенсивности рассеянного света используется ФЭУ, который многократно усиливает сигнал. ФЭУ может перемещаться в горизонтальной плоскости вокруг рабочей кюветы, что позволяет измерять интенсивность света, рассеянного под разными углами. Сигнал с ФЭУ попадает на коррелятор и обрабатывается при помощи программы “Photocor-FC”.

Включение и выключение прибора производится лаборантом!

Внимание! В процессе работы необходимо следить за чистотой рабочих поверхностей кювет. Малейшие загрязнения или царапины внесут большую ошибку в результаты измерений.

Вариант 1: Определение молекулярной массы, гидродинамического радиуса макромолекул, второго вириального коэффициента

Цель работы: определение молекулярной массы и гидродинамического радиуса макромолекул, а также второго вириального коэффициента раствора полимера методом светорассеяния.

Реактивы: растворы полиакриламида в воде разных концентраций ($\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ г/см³), бидистиллированная вода (растворитель).

Прибор: гониометр рассеянного лазерного света.

Методика работы

1) Измерение индикатрисы рассеяния раствора полимера.

1. Внимательно выслушать инструкцию о порядке работы на гониометре и программе управления коррелятором.
2. Снять крышку с кюветного отделения.
3. Взять кювету с раствором наибольшей концентрации (№4) за верхнюю часть и аккуратно вставить ее сверху в тефлоновую муфту кюветного отделения так, чтобы крышка кюветы оказалась на одном уровне с металлическими штырьками муфты.
4. Закрыть кюветное отделение крышкой.
5. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
6. Повернуть ФЭУ на угол 50° . Для этого взять рукой кожух ФЭУ за нижнюю часть и поворачивать, пока метка «0» на подвижной части поворотного столика не совпадет с меткой «50» на неподвижной части.
7. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
- 8.левой кнопкой мыши нажать кнопку Reset для сброса коррелятора, затем нажать кнопку Run.
9. Через 1 минуту прочитать показания коррелятора, нажав кнопку Read. В нижней части окна “Photocor-FC” появится значение интенсивности рассеяния раствора (строка Mean Intensity =), записать результат в таблицу 1 в графу G_{θ} .
10. Измерения (п.8-9) произвести 3 раза, записать результаты, рассчитать среднее арифметическое, записать в графу \bar{G}_{θ} .
11. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop.
12. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
13. Повернуть ФЭУ на угол 70° .
14. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
15. Произвести измерения (п.8-11).
16. Аналогичным образом измерить интенсивность рассеяния под углами 90° , 110° и 130° .

Обработка результатов

Результаты оформить в виде таблицы 1:

Таблица 1.

ϑ	$\sin\vartheta$	G_ϑ			\overline{G}_ϑ	$\overline{G}_\vartheta \cdot \sin \vartheta / \overline{G}_{90}$
50	0,766					
70	0,940					
90	1					
110	0,940					
130	0,766					

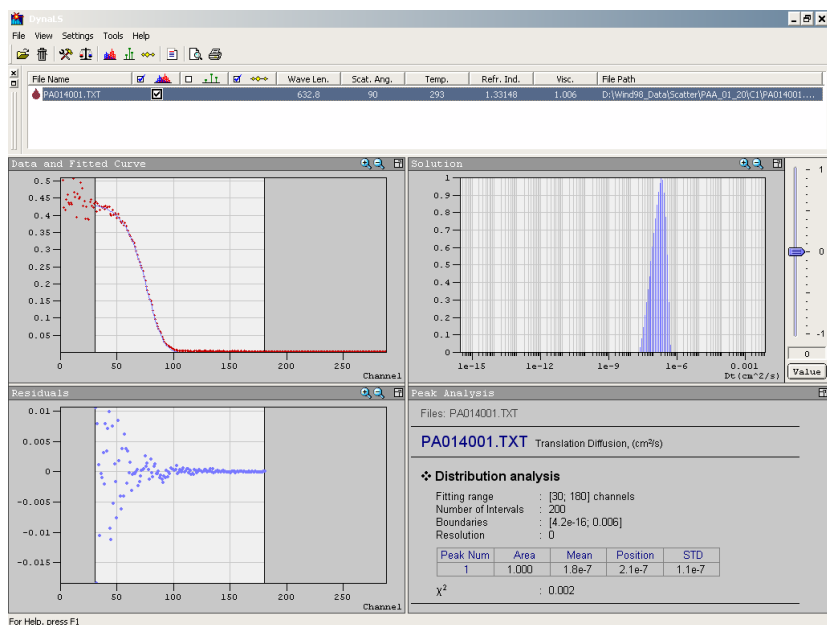
В последней колонке интенсивность рассеяния умножают на синус угла рассеяния, чтобы учесть изменение рассеивающего объема, и делят на интенсивность рассеяния под углом 90^0 для нормировки.

Построить зависимость $\overline{G}_\vartheta \cdot \sin \vartheta / \overline{G}_{90}$ от ϑ . Если ордината графика в пределах 10%-й погрешности не изменяется с изменением ϑ , индикатриса рассеяния симметрична. Если нормированная интенсивность рассеяния закономерно уменьшается с ростом ϑ , наблюдается асимметрия рассеяния. Сделать вывод о порядке размеров макромолекул в растворе (сравнить с $\lambda/20$). Истинное или кажущееся значение молекулярной массы получится при измерении методом светорассеяния?

II) Измерение молекулярной массы, 2-го вириального коэффициента и гидродинамического радиуса

1. Повернуть ФЭУ на угол рассеяния 90^0 и зафиксировать стопорным рычагом.
2. Начать измерение, нажав последовательно кнопки Reset и Run.
3. Через 5 минут прочитать показания коррелятора, нажав кнопку Read. В нижней части окна "Photocor-FC" появится значение интенсивности рассеяния раствора (строка Mean Intensity =), записать результат в таблицу 2 в графу G_ϑ .

Запустить программу обработки корреляционной функции по методу регуляризации, нажав кнопку DynaLS (после этого на вкладке "Info" на панели задач нажать "ОК"). Результаты появятся в окне DynaLS:



Записать значение коэффициента диффузии в $\text{cm}^2/\text{с}$ (строка Position) в таблицу 3.

1. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop.
2. Снять крышку кюветного отделения.
3. Вынуть кювету, одной рукой аккуратно поднимая ее за верхнюю часть и слегка поворачивая по часовой стрелке, а другой придерживая муфту кюветного отделения за металлические штырьки.
4. Тщательно и аккуратно протереть кювету от толуола специальной салфеткой, поставить на стеклянную подставку.
5. Поместить в прибор кювету с раствором №3, повторить п.2-8.
6. Аналогичные измерения произвести для растворов №2 и №1, а также для растворителя (кювета №0). Для растворителя обработку по методу кумулянтов проводить не надо, измерить только интенсивность рассеяния, результат записать в таблицу 2 в ячейку «G(p-ритель)».
7. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop, аккуратно вынуть кювету, протереть ее, закрыть кюветное отделение крышкой.

Обработка результатов.

1) Статическое светорассеяние.

Результаты оформить в виде таблицы 2:

Таблица 2.

№	$C, \text{г}/\text{см}^3$	G	G-G _{р-ритель}	$R_g, \text{см}^{-1}$	$\frac{K \cdot c}{R_g}, \text{МОЛЬ}/\text{Г}$
1					
2					
3					
4					
0 (р-ритель)	-		-	-	-

Расчет R_g .

Отношение Рэлея рассчитывается по формуле:

$$R_g = \alpha \cdot (G_{p-p} - G_{p-рутель}) \cdot \sin^2 \theta,$$

где α - приборный коэффициент (узнать у лаборанта).

Расчет оптической постоянной.

Оптическая постоянная раствора K рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{\lambda^4 N_A},$$

где n – показатель преломления растворителя ($n_{\text{воды}}=1,33$)

$\frac{\partial n}{\partial c}$ - инкремент показателя преломления раствора ($\frac{\partial n}{\partial c}=0,163 \text{ см}^3/\text{г}$)

λ - длина волны лазерного света ($\lambda=633 \text{ нм}$ - перевести в см!)

N_A – число Авогадро

Построить зависимость $\frac{K \cdot c}{R_g}$ от c . Учитывая, что эта зависимость

описывается уравнением Дебая: $\frac{K \cdot c}{R_g} = \frac{1}{M} + 2A_2 \cdot c$,

рассчитать молекулярную массу полимера и 2-й вириальный коэффициент раствора. Сделать вывод о качестве растворителя. Какого типа усредненная молекулярная масса определяется методом светорассеяния?

3) Динамическое светорассеяние.

Результаты оформить в виде таблицы 3:

Таблица 3.

№	$C, \text{ г/см}^3$	$D, \text{ см}^2/\text{с}$
1		
2		
3		
4		

Построить зависимость $D(c)$. Учитывая, что концентрационная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением:

$$D=D_0(1+k_d \cdot c),$$

найти величину D_0 , из которой рассчитать гидродинамический радиус по формуле Эйнштейна – Стокса:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0}, [\text{см}]$$

где

k – константа Больцмана

$k=1,38 \cdot 10^{-16}$ [Эрг/К]

T – температура, °К

η - вязкость растворителя, [Пуаз]

(вязкость воды в сантипуазах при температуре опыта приведена в окне Control).

Сравнить полученное значение размера макромолекул с $\lambda/20$. Проверить правильность вывода, сделанного по индикатрисе рассеяния.

Вариант 2: Определение размеров частиц латекса

Цель работы: измерение индикатрис рассеяния и определение размеров частиц латекса методом светорассеяния.

Реактивы: водные дисперсии латексов полистирола.

Прибор: гониометр рассеянного лазерного света.

Методика работы.

1) Измерение индикатрисы рассеяния латекса.

1. Внимательно выслушать инструкцию о порядке работы на гониометре и программе управления коррелятором.
2. Снять крышку с кюветного отделения.
3. Взять кювету с образцом латекса QL за верхнюю часть и аккуратно вставить ее сверху в тефлоновую муфту кюветного отделения.
4. Закрывать кюветное отделение крышкой.
5. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
6. Повернуть ФЭУ на угол 50° . Для этого взять рукой кожух ФЭУ за нижнюю часть и поворачивать, пока метка «0» на подвижной части поворотного столика не совпадет с меткой «50» на неподвижной части.
7. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
- 8.левой кнопкой мыши нажать кнопку Reset для сброса коррелятора, затем нажать кнопку Run.
9. Через 1 минуту прочитать показания коррелятора, нажав кнопку Read. В нижней части окна “Photocor-FC” появится значение интенсивности рассеяния раствора (строка Mean Intensity =), записать результат в таблицу в графу G_9 .
10. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop.

11. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
12. Повернуть ФЭУ на угол 55° .
13. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
14. Произвести измерения (п.8-10).
15. Аналогичным образом измерить интенсивность рассеяния с интервалом 5° до угла 150° .
16. Снять крышку кюветного отделения.
17. Вынуть кювету, одной рукой аккуратно поднимая ее за верхнюю часть и слегка поворачивая по часовой стрелке, а другой придерживая муфту кюветного отделения за металлические штырьки.
18. Тщательно и аккуратно протереть кювету от толуола специальной салфеткой, поставить на стеклянную подставку.
19. Поместить в кюветное отделение кювету с образцом латекса PL, повторить п.4-15. Затем аналогичным образом измерить индикатрису рассеяния латекса SL.

Обработка результатов.

Результаты оформить в виде таблицы:

ϑ	G_{ϑ}			$G \cdot \sin\theta / G_{90}$		
	QL	PL	SL	QL	PL	SL
50						
55						
...						
145						
150						

В последней колонке интенсивность рассеяния умножают на синус угла рассеяния, чтобы учесть изменение рассеивающего объема, и делят на интенсивность рассеяния под углом 90° для нормировки.

Построить графики зависимости $G \cdot \sin\theta / G_{90}$ от ϑ для всех исследованных латексов.

Сделать вывод о порядке размеров частиц в растворе (сравнить с $\lambda/20$ и $\lambda/2$).

II) Измерение размеров частиц латекса.

1. Снять крышку с кюветного отделения.

2. Взять кювету с образцом латекса QL за верхнюю часть и аккуратно вставить ее сверху в тефлоновую муфту кюветного отделения.
3. Закрывать кюветное отделение крышкой.
4. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
5. Повернуть ФЭУ на угол рассеяния 90^0 и зафиксировать стопорным рычагом.
6. Начать измерение, нажав последовательно кнопки Reset и Run.
7. Через 5 минут прочитать показания коррелятора, нажав кнопку Read.
8. Запустить программу обработки корреляционной функции по методу регуляризации, нажав кнопку DynaLS (после этого на вкладке "Info" на панели задач нажать "OK"). Результаты появятся в окне DynaLS
9. Записать значение коэффициента диффузии в $\text{см}^2/\text{с}$ (строка Position) в таблицу 3.
10. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop.
11. Снять крышку кюветного отделения.
12. Вынуть кювету, одной рукой аккуратно поднимая ее за верхнюю часть и слегка поворачивая по часовой стрелке, а другой придерживая муфту кюветного отделения за металлические штырьки.
13. Тщательно и аккуратно протереть кювету от толуола специальной салфеткой, поставить на стеклянную подставку.
14. Поместить в кюветное отделение кювету с латексом PL, повторить п.6-12.
15. Аналогичные измерения произвести для латекса SL.
16. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop, аккуратно вынуть кювету, протереть ее, закрыть кюветное отделение крышкой.

Сравнить полученные значения размеров частиц латексов с $\lambda/20$ и $\lambda/2$. Проверить правильность выводов, сделанных в п.1 по индикатрисам рассеяния.

Литература

- Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
- Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. Wiley, New York, 1976.