Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

Е.А. Литманович

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

К СПЕЦПРАКТИКУМУ «РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ»

Утверждено

учебно-методической комиссией

кафедры высокомолекулярных соединений

Под редакцией

дхн, проф. М.С. Аржакова

Москва 2017 г.

РАЗДЕЛ 1. Исследование растворов полимеров методами статического и динамического светорассеяния

Теоретическая часть.

Светорассеяние – один из основных количественных методов исследования полимеров в растворе, который, не требуя специальной калибровки, позволяет напрямую определять молекулярную массу и радиус инерции макромолекул, а также позволяет оценивать термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия.

Метод основан на классической теории Рэлея рассеяния[1] света малыми частицами в газах. Свет, т.е. электромагнитное излучение с интервалом длин волн от ~ 380 до ~ 760 нм, проходя через среду, взаимодействует с ее веществом, индуцируя диполи. В переменном поле диполь колеблется с частотой падающего света и является источником вторичного излучения света во всех направлениях, кроме своей оси, с той же длиной волны, что и падающий свет (рис. 1.1).

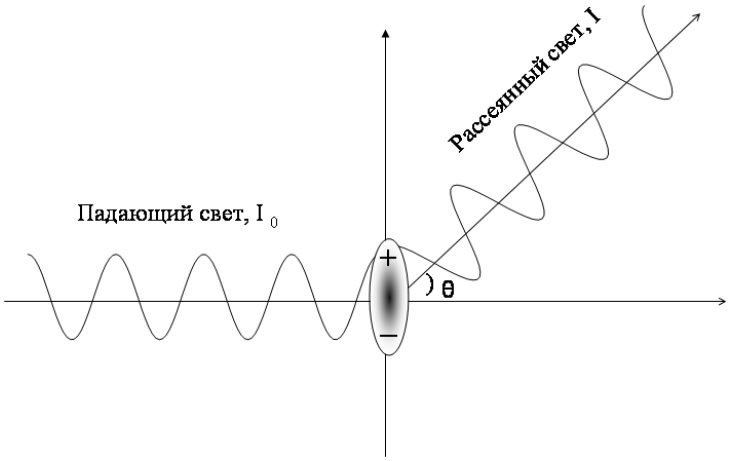


Рис. 1.1. Схема возникновения рассеянного света.

Если частицы среды образуют правильные ряды (квазирешетчатая модель жидкости), то свет, рассеянный от разных частиц, интерферирует, и интерференция уничтожает светорассеяние. Однако, из-за хаотического теплового движения молекул равные небольшие объемы жидкости или газа содержат разное число частиц; в результате возникают флуктуации плотности. В растворах, помимо флуктуаций плотности растворителя, возникают флуктуации концентрации растворенного вещества. В результате среда становится оптически неоднородной, и на этих неоднородностях

[1] Рассеяние света – распространение света в среде не по законам геометрической оптики.

рассеивается свет. *Интенсивность рассеянного света зависит от числа, размеров, поляризуемости и асимметрии частиц.*

Существует два основных метода исследования рассеяния света: статическое и динамическое светорассеяние. *Статическое*, или упругое, светорассеяние позволяет определить *молекулярную массу*, *второй вириальный коэффициент* и, при определенных условиях, *радиус инерции* макромолекул. *Динамическое*, или квазиупругое, светорассеяние дает возможность измерить *коэффициент диффузии* и рассчитать *гидродинамический радиус* полимерных цепей в растворе.

I. Статическое светорассеяние.

Рассеяние света малыми частицами.

В приемник излучения попадает свет, рассеянный всеми частицами, находящимися в объеме фокусировки источника. Рассеяние от ансамбля N невзаимодействующих частиц является суммой их излучений. Интенсивность рассеянного света I зависит от длины волны падающего света λ_0, интенсивности падающего света I_0, рассеивающего объема Ω, расстояния от рассеивающего объема до приемника x, поляризуемости молекулы α, концентрации рассеивающих частиц N_0 и угла рассеяния θ:

$$I = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 x^2}\alpha^2 N_0 \Omega I_0 P(\theta) \tag{1.1}$$

В уравнении (1.1) $P(\theta)$ – функция, содержащая угловую зависимость интенсивности рассеяния. Она называется «фактор внутримолекулярной интерференции», физический смысл будет рассмотрен ниже.

Для того чтобы исключить из уравнения характеристики прибора, интенсивность рассеянного света заменяют коэффициентом рассеяния R_θ (или отношением Рэлея):

$$R_\theta = \frac{Ix^2}{I_0\Omega} \tag{1.2}$$

Или, с учетом (1.1),

$$R_\theta = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4}\alpha^2 N_0 P(\theta) \tag{1.3}$$

Используя отношение Рэлея, можно получить уравнение, связывающее молекулярную массу рассеивающих частиц M с измеряемыми параметрами: $R_\theta = K \cdot c \cdot M \cdot P(\theta)$, где К – оптическая постоянная раствора: $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$; $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ - инкремент показателя преломления, измеряемый с помощью дифференциального рефрактометра (n – показатель преломления раствора, c – концентрация); n_0 – показатель преломления растворителя.

Вид функции $P(\theta)$ определяется размерами и формой рассеивающих частиц. Для малых частиц, размер которых меньше 1/20 длины волны лазерного света (λ/20), функция $P(\theta)$=1, то есть, для малых частиц интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния. Угловую зависимость интенсивности рассеянного света представляют в виде индикатрисы рассеяния.

Если смотреть сверху на плоскость, проходящую через падающий луч и приемник излучения, то индикатриса рассеяния для малых частиц представляет собой окружность (рис. 1.2):

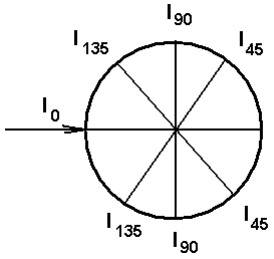


Рис. 1.2. Индикатриса рассеяния для частиц размером меньше λ/20.

С учетом флуктуаций концентрации выражение для R_θ можно представить следующим образом:

$$R_\theta = Kc\frac{RT}{\partial \Pi / \partial c} \tag{1.4}$$

Отсюда видно, что *интенсивность рассеяния обратно пропорциональна производной осмотического давления по концентрации* $\partial \Pi / \partial c$, т.е. *осмотическое давление*

препятствует развитию флуктуации концентрации. Чем быстрее растет осмотическое давление с ростом концентрации, тем меньше величина средней флуктуации и, следовательно, тем меньше средняя интенсивность рассеянного света.

Используя уравнение для осмотического давления в виде $\frac{\partial \Pi}{\partial c} = \frac{RT}{M} + 2RTA_2c$, получаем выражение, называемое ***уравнением Дебая***:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c \qquad (1.5)$$

Из уравнения (1.5) видно, что для небольших молекул (с размером меньше λ/20) *зависимость Kc/R_θ от концентрации линейна*, причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине молекулярной массы, а тангенс угла наклона – удвоенному значению второго вириального коэффициента.

Рассеяние света большими частицами.

Другая картина рассеяния наблюдается для случая, когда размер рассеивающих частиц лежит в интервале от $\lambda/20$ до $\lambda/2$. Такие размеры имеют, например, макромолекулы с молекулярной массой от сотен тысяч до нескольких миллионов. В этом случае вторичные волны, рассеянные разными участками одной большой молекулы, имеют сдвиг по фазе, поскольку они проходят разный путь до приемника. Интерференция этих волн приводит к ослаблению рассеянного света. В направлении падающего света разность фаз равна нулю, поэтому интерференции нет. С увеличением угла рассеяния разность фаз возрастает. В результате возникает асимметрия рассеяния: если для малых частиц индикатриса рассеяния симметрична, то в случае больших частиц она асимметрична, и интенсивность рассеянного света уменьшается с ростом угла рассеяния:

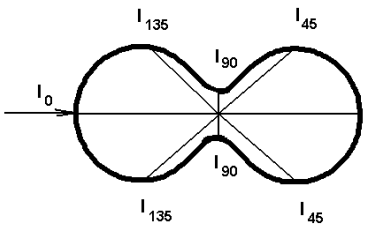


Рис. 1.3. Индикатриса рассеяния для частиц размером от λ/20 до λ/2.

Если же размеры рассеивающих частиц сравнимы с длиной волны падающего света, то индикатриса рассеяния представляет собой чередование брэгговских минимумов и максимумов. В этом случае рассеяние не описывается уравнениями Рэлея и Дебая. ***Определение молекулярных характеристик частиц методом Рэлеевского светорассеяния возможно только при условии, что их размеры меньше λ/2.***

В методе светорассеяния измерения интенсивности рассеянного света, как правило, проводят в плоскости, перпендикулярной плоскости поляризации падающего света. Интервал углов рассеяния θ составляет при малоугловом рассеянии от 3 до 7°, при широкоугловом – от 30 до 150°. Уменьшение интенсивности рассеянного света в результате интерференции приводит к тому, что в случае больших частиц расчет по уравнению Дебая дает кажущуюся величину молекулярной массы, которая существенно меньше истинной. Эта ошибка будет тем больше, чем больше размер частиц и чем больше угол рассеяния. Чтобы получить истинное значение молекулярной массы больших частиц, необходимо либо работать под очень малыми углами (4-5°), либо проводить экстраполяцию на нулевой угол.

Метод двойной экстраполяции.

Асимметрия рассеяния тем больше, чем больше размер макромолекул, поэтому угловая зависимость интенсивности рассеянного света в растворах больших частиц дает возможность определить их радиус инерции (R_g). В этом случае $P(\theta)\neq 1$, и основное уравнение светорассеяния называется *уравнением Дебая-Зимма* и выглядит следующим образом:

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \cdot \overline{R_g^2} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 \cdot c \qquad (1.6)$$

Для нахождения молекулярной массы, 2-го вириального коэффициента и радиуса инерции используют метод двойной экстраполяции, или построение диаграммы Зимма (рис. 1.4). Готовят серию растворов разной концентрации, и для каждого раствора измеряют интенсивность рассеяния под разными углами. Результаты светорассеяния представляют в виде зависимости Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2) + a \cdot c$, где a – масштабная константа, выбираемая для удобства работы с графиком ($a \cdot c_{max} \approx 1$). Линию AB получают экстраполяцией к нулевой концентрации, а линию AD – экстраполяцией к нулевому углу. Ордината точки A равна обратной величине молекулярной массы; из угла наклона прямой AD определяют 2-й

вириальный коэффициент: tgα=2A_2, а из угла наклона прямой *AB* – радиус инерции макромолекулы:

$$\frac{tg\varphi}{A_0}=\frac{4\pi^2n^2}{3\lambda^2}\left\langle \overline{R_g}\right\rangle^2$$, где A_0=1/*M*

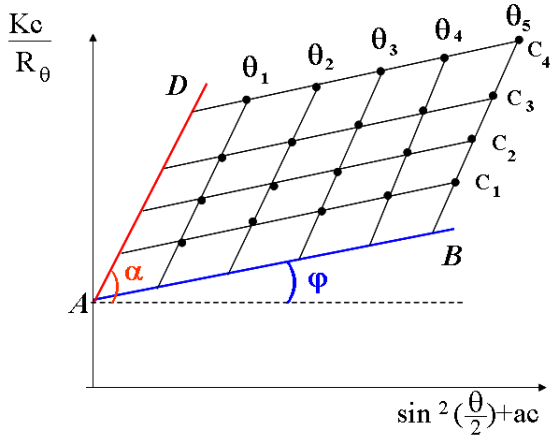


Рис. 1.4. Пример построения диаграммы Зимма.

В случае полидисперсных полимеров легко видеть, что метод светорассеяния дает величину средневесовой молекулярной массы:

$$\Delta R_\theta=\sum_i\left(\Delta R_i\right)=K\overline{M}c=K\sum_i M_ic_i$$

$$\overline{M}=\frac{\sum_i M_ic_i}{\sum_i c_i}=\overline{M_W}$$

II. Динамическое светорассеяние.

В методе *статического светорассеяния*, рассмотренного выше, измеряется средняя интенсивность рассеянного света, которая определяется средней величиной флуктуации концентрации. *Динамическое светорассеяние* позволяет определить время жизни флуктуации. Флуктуация концентрации возникает и рассасывается благодаря диффузии полимерных клубков. Поэтому время жизни флуктуации связано с величиной коэффициента трансляционной диффузии макромолекул.

В методе динамического светорассеяния измеряется корреляционная функция $g_2(\tau)$, показывающая корреляцию значений интенсивности рассеянного света, измеренных через промежуток времени τ:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2 \rangle}$$

Если величина τ мала по сравнению с временем жизни флуктуации концентрации, значение $g_2(\tau)$ максимально, если τ много больше времени жизни флуктуации, $g_2(\tau)=0$, то есть, $g_2(\tau)$ затухает с ростом τ от максимального значения до нуля. Из времени затухания[2] корреляционной функции рассчитывается коэффициент диффузии D:

$$g_2(\tau) = 1 + C\left[\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Z(D)\exp\left(-q^2 D\tau\right)dD\right]^2 \qquad (1.7)$$

В уравнении (1.7) $Z(D)$ – функция распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии, C – параметр, $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0}\sin\frac{\theta}{2}$ – волновой вектор рассеяния.

Уравнение (1.7) аналитически не решается, поэтому его решают численно, например, с помощью разложения в ряд (метод кумулянтов) или методом регуляризации (при этом получают функцию $Z(D)$).

В общем случае, растворы полимеров неидеальны, поэтому эффективный коэффициент диффузии зависит от концентрации:

$$D = D_0\left(1 + k_D \cdot c\right) \qquad (1.8)$$

где k_D – параметр, определяющийся как термодинамическими, так и гидродинамическими взаимодействиями в растворе. Коэффициент диффузии D_0 связан с гидродинамическим радиусом частицы R_h уравнением Эйнштейна-Стокса (η - вязкость растворителя):

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \qquad (1.9)$$

[2] Время, за которое функция уменьшается в e раз.

Для жестких сферических частиц, таких как, например, золи и латексы, гидродинамический радиус практически совпадает с геометрическим радиусом. Для полимерных клубков, которые не имеют сферической формы и могут быть частично протекаемы для растворителя, гидродинамический радиус является некоторым условным параметром, в отличие от радиуса инерции. Для определения гидродинамического радиуса необходимо измерить коэффициенты диффузии в серии растворов разной концентрации, провести экстраполяцию на нулевую концентрацию, и полученную величину D_0 подставить в уравнение (1.9).

Сочетание методов динамического и статического светорассеяния дает возможность получить информацию о форме макромолекул. Отношение радиуса инерции к гидродинамическому радиусу называется форм-фактором и характеризует геометрию рассеивающих частиц. Значения форм-факторов для некоторых макромолекулярных структур приведены в таблице 1.

Таблица 1. Форм-факторы некоторых макромолекулярных объектов.

Архитектура частицы	Сплошная сфера	Клубок в θ-растворителе	Клубок в хорошем растворителе	Четырехлучевая звезда	Стержень
R_g/R_h	0.79	1.5	1.8	1.3	>2.0

Таким образом, определив радиус инерции методом статического светорассеяния, а гидродинамический радиус – методом динамического светорассеяния, можно оценить форму макромолекул в растворе.

Практическая часть.

Описание прибора и методика работы.

Гониометр рассеянного лазерного света (рис. 1.5) состоит из гелий-неонового лазера (1), кюветного отделения (2), фотоумножителя (ФЭУ) (3), поворотного столика (4), снабженного стопорным рычагом (5) и платы коррелятора, подключенной к COM-порту компьютера (6).

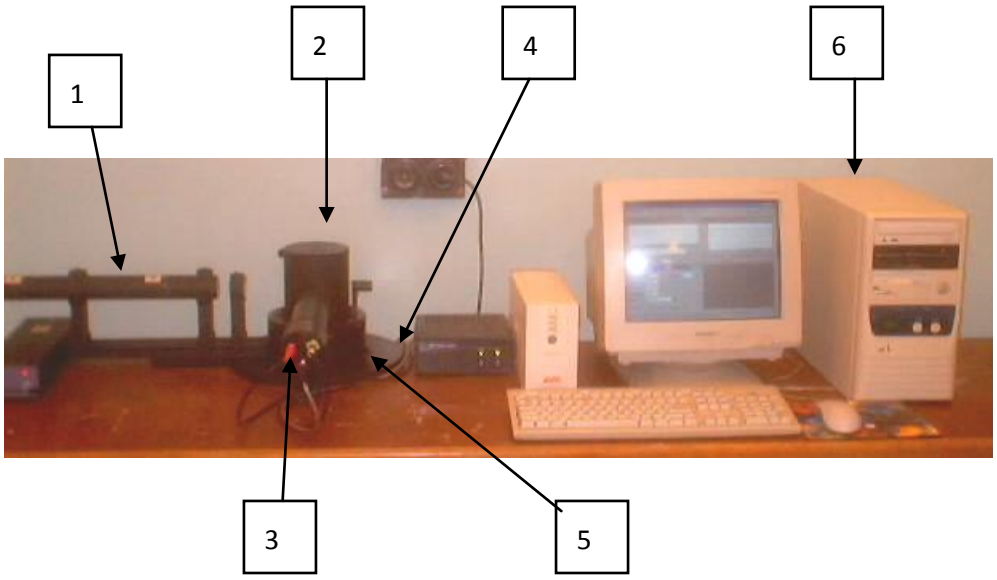


Рис. 1.5. Внешний вид гониометра рассеянного лазерного света.

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 “FlexCor”.

Порядок работы на гониометре.

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.

1. Снять крышку с кюветного отделения.
2. Взять кювету с исследуемым раствором (или растворителем) за верхнюю часть и аккуратно вставить ее сверху в тефлоновую муфту кюветного отделения так, чтобы крышка кюветы находилась на одном уровне с металлическими штырьками муфты.
3. Закрыть кюветное отделение крышкой.
4. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
5. Повернуть ФЭУ на нужный угол. Для этого взять рукой кожух ФЭУ за нижнюю часть и поворачивать, пока метка «0» на подвижной части поворотного столика не совпадет с меткой требуемого угла на неподвижной части.
6. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
7. Произвести необходимые измерения и вычисления с помощью программы “FlexCor”. Если в ходе работы требуется изменить угол рассеяния, повторить операции № 4-7.
8. Снять крышку кюветного отделения.
9. 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.
10. Тщательно и аккуратно протереть кювету от толуола специальной салфеткой, поставить на стеклянную подставку.
11. Закрыть кюветное отделение.

Программа “FlexCor”.

Программа запускается двойным щелчком по значку “FlexCor” на рабочем столе компьютера.

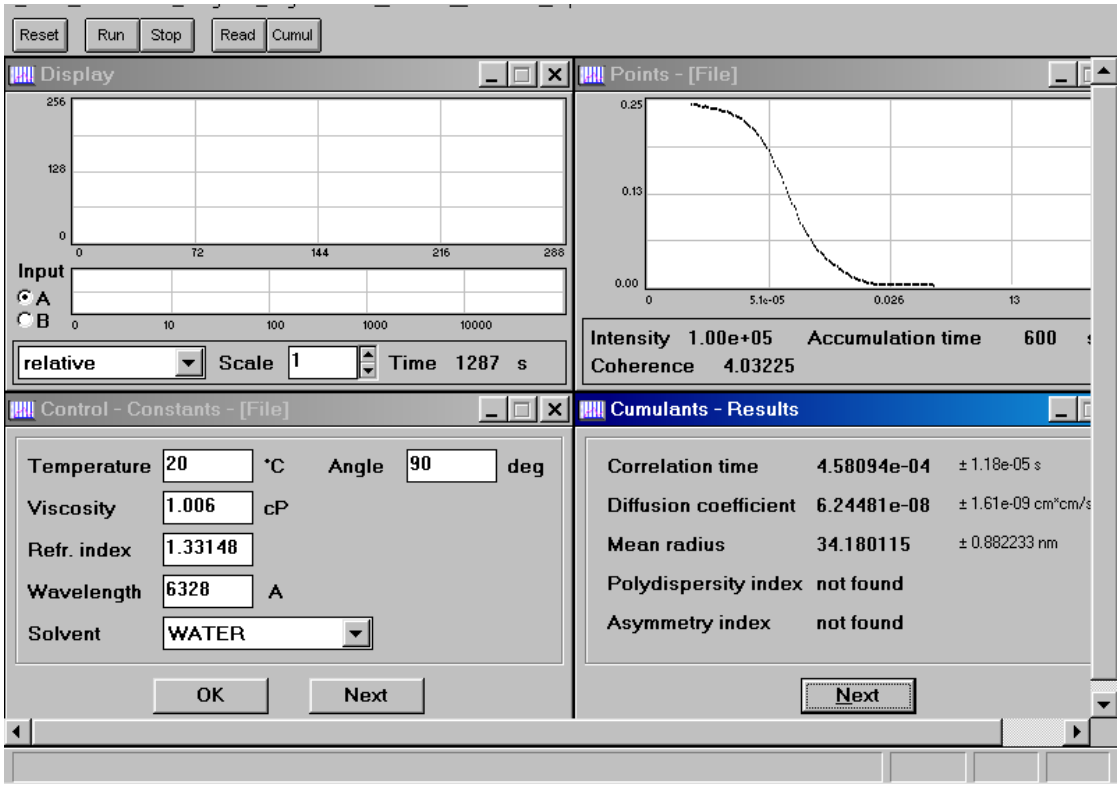


Рис. 1.6. Главное окно программы.

Главное окно программы (рис. 1.6) состоит из нескольких частей. В верхней части окна расположена ***панель кнопок***, которая содержит кнопки управления коррелятором (Reset, Run, Stop) и кнопки обработки результатов (Read, Cumul). Кроме того, главное окно программы содержит ***клиентские окна***, которые по мере необходимости вызываются в главное окно.

Панель кнопок:

Кнопка Reset обнуляет показания коррелятора.

Кнопка Run запускает процесс измерения.

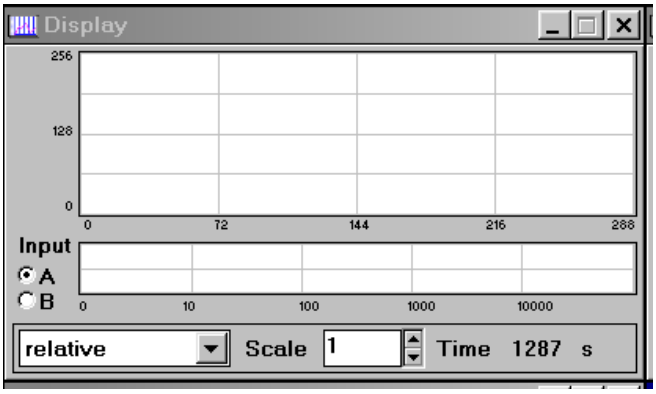
Кнопка Stop останавливает коррелятор без сброса показаний.

Кнопка Read позволяет считывать показания коррелятора, результат появится на экране в окне Points.

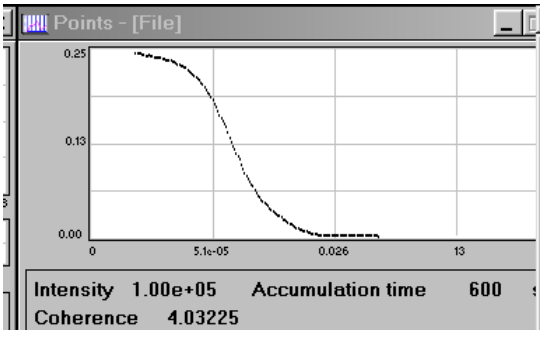
Кнопка Cumul запускает программу математической обработки корреляционной функции, записанной в окне Points, по методу кумулянтов. Результат появится в окне Cumulants.

В главном окне могут размещаться следующие ***клиентские окна*** программы:

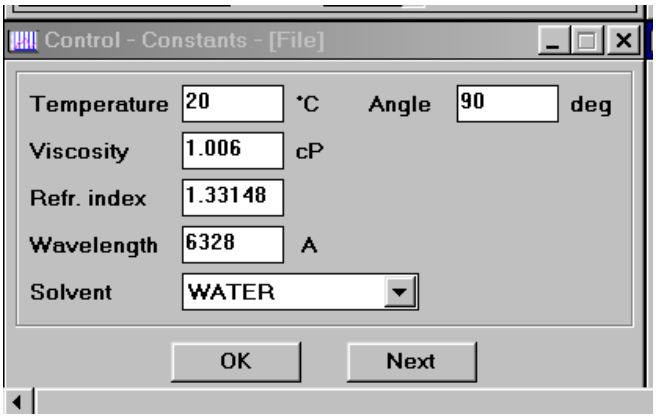
Окно ***Display*** для наблюдения за накоплением корреляционной функции в коррелляторе. В нижней части окна находится счетчик, показывающий время накопления сигнала (Time) в секундах.



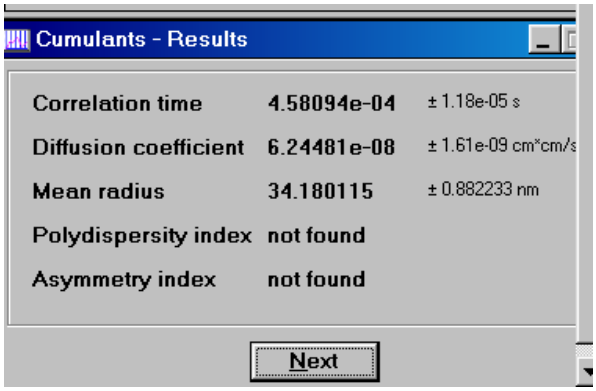
Окно ***Points***, в котором отображается корреляционная функция, считанная из памяти коррелятора в память компьютера для обработки. Корреляционная функция появляется в окне при нажатии кнопки Read, при этом процесс накопления сигнала не останавливается. В нижней части окна указано время накопления (Accumulation time) в секундах и значение средней интенсивности рассеянного света за этот промежуток времени (Intensity). Интенсивность рассеянного света измеряется в фотоотсчетах в секунду – counts per second (cps).



Окно ***Control***, в котором пользователь должен установить параметры эксперимента. Окно содержит сведения о режиме работы коррелятора (вкладка Correlator setup); температуре, длине волны лазерного света, угле рассеяния, вязкости и показателе преломления растворителя (вкладка Constants). Для перехода к другой вкладке следует нажать кнопку Next в нижней части окна Control. Угол рассеяния (в градусах) и температуру (в градусах Цельсия) необходимо ввести в строки Angle и Temperature соответственно. Растворитель выбирается из раскрывающегося списка Solvent. Параметры растворителя устанавливаются автоматически. Новые параметры вступают в силу при нажатии кнопки OK.



Окно ***Cumulants***, в котором отображаются результаты обработки измеренной корреляционной функции с помощью программы кумулянтов.



Выход из программы осуществляется аналогично выходу из любого приложения Windows. На вопрос программы, сохранить ли сделанные изменения, следует ответить No.

ЗАДАЧА 1. Исследование макромолекул в растворе методом статического светорассеяния

Цель работы: определение молекулярной массы и радиуса инерции макромолекул, а также второго вириального коэффициента раствора.

Реактивы: растворы полистирола в толуоле разных концентраций ($C_0=1\cdot10^{-2}$; $C_1=5\cdot10^{-3}$; $C_2=2.5\cdot10^{-3}$; $C_3=1.25\cdot10^{-3}$; $C_4=6.3\cdot10^{-4}$ г/см^3), дважды перегнанный толуол (растворитель).

Приборы: гониометр рассеянного лазерного света, дифференциальный лазерный рефрактометр.

Методика работы.

I) Измерение индикатрис рассеяния растворов.

1. Внимательно ознакомиться с порядком работы на гониометре и программой управления коррелятором.
2. Снять крышку с кюветного отделения.
3. Взять флакон с раствором концентрации C_0 за верхнюю часть и аккуратно вставить его сверху в тефлоновую муфту кюветного отделения так, чтобы крышка флакона 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 140^0. Для этого взять рукой кожух ФЭУ за нижнюю часть и поворачивать, пока метка «0» на подвижной части поворотного столика не совпадет с меткой «140» 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 появится значение интенсивности рассеяния раствора в фотоотсчетах в секунду (cps), записать результат в таблицу в графу $G_9(C_0)$.
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 135^0.
13. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
14. Произвести измерения (п.8-10).
15. Аналогичным образом измерить интенсивность рассеяния под углами от 130до 30^0 с шагом 5^0.
16. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop.
17. Снять крышку кюветного отделения.
18. Вынуть флакон, одной рукой аккуратно поднимая его за верхнюю часть и слегка поворачивая по часовой стрелке, а другой придерживая муфту кюветного отделения за металлические штырьки.
19. Тщательно и аккуратно протереть флакон от толуола специальной салфеткой, поставить на стеклянную подставку.
20. Поместить в кюветное отделение флакон с раствором концентрации C_1, повторить п.2-16, результаты измерений записывать в соответствующие графы таблицы.
21. Аналогичные измерения произвести для растворов C_2, C_3 и C_4, а также для растворителя.
22. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop, аккуратно вынуть флакон, протереть его, закрыть кюветное отделение крышкой.
23. Перекрыв лазерный луч, измерить темновой ток ($G_{темн}$).

Результаты оформить в виде таблицы 1:

Таблица 1.

$G_{темн}$ =

ϑ, ^{0}	G_ϑ, cps					
	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	Р-ль
140						
…						
…						
…						
30						

II) Измерение инкремента показателя преломления раствора.

Измерение инкремента показателя преломления $\frac{\partial n}{\partial c}$ проводят при помощи дифференциального лазерного рефрактометра Optilab T-Rex (программа Astra 6), с использованием тех же растворов, для которых измеряли светорассеяние.

1. При помощи инжектора ввести растворитель (толуол) в обе кюветы рефрактометра, выдержать 30 минут для термостатирования.
2. Произвести измерение базовой линии.
3. Перекрыть кювету сравнения.
4. Набрать в шприц раствор минимальной концентрации (C_4), при помощи инжектора ввести раствор в измерительную кювету рефрактометра, выдержать 30 минут.
5. Произвести измерение показателя преломления раствора.
6. Повторить операции 4 – 5 для растворов концентрации C_3, C_2, C_1 и C_0 (эксперимент следует проводить строго по увеличению концентраций растворов).
7. Промыть измерительную кювету большим объемом растворителя (не менее 10 мл), произвести повторное измерение базовой линии.
8. Следуя указаниям программы Astra 6, определить инкремент показателя преломления раствора полистирола в толуоле, результат записать в журнал.

III) Обработка результатов.

Расчет R_θ.

Отношение Рэлея рассчитывается по формуле:

$$R_\theta = \alpha(G_{p\text{-}p} - G_{p\text{-}ритель}) \cdot sin\theta \,,$$

где α - приборный коэффициент:

$$\alpha = \frac{1{,}1416 \cdot 10^{-5}}{G_{tol}(90^0) - G_{темн}}$$

Расчет оптической постоянной.

Оптическая постоянная раствора *K* рассчитывается по формуле:

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

где *n* – показатель преломления растворителя

$n_{\text{толуола}}$=1,494;

$\frac{\partial n}{\partial c}$ - инкремент показателя преломления раствора (использовать значение, полученное с помощью дифференциального рефрактометра);

λ - длина волны лазерного света

λ=633 нм (перевести в см!);

N_A – число Авогадро

Построить диаграмму Зимма.

Для этого:

1) Построить зависимости $\frac{Kc}{R_\theta}$ от $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + a \cdot c$, где a – численный коэффициент, выбираемый так, чтобы $a \cdot c_{max} \approx 1$.

2) Для каждого угла провести экстраполяцию на нулевую концентрацию:

$$c = 0 \Rightarrow Abs(\theta_i) = \sin^2(\frac{\theta_i}{2})$$

3) По полученным точкам провести прямую экстраполяции на нулевую концентрацию (АВ).

4) Для каждой концентрации провести экстраполяцию на нулевой угол:

$$\theta = 0 \Rightarrow \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = 0 \Rightarrow Abs(c_i) = a \cdot c_i$$

5) По полученным точкам провести прямую экстраполяции на нулевой угол (AD).

По ординате точки пересечения экстраполяционных прямых определить молекулярную массу полистирола.

Из углов наклона определить радиус инерции макромолекул и второй вириальный коэффициент раствора, сделать вывод о качестве растворителя.

ЗАДАЧА 2. Исследование латексов полистирола методом динамического светорассеяния

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

Реактивы: водные дисперсии латексов полистирола.

Прибор: гониометр рассеянного лазерного света.

Методика работы.

I) 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. Закрыть кюветное отделение крышкой.
5. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
6. Повернуть ФЭУ на угол 50^0. 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 Points появится значение интенсивности рассеяния раствора (строка 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 55^0.
13. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
14. Произвести измерения (п.8-10).

15. Аналогичным образом измерить интенсивность рассеяния с интервалом 5^0 до угла 150^0.
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.

II) Обработка результатов.

Результаты оформить в виде таблицы:

θ	G_θ			$G\cdot\sin\theta/G_{50}$		
	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 50^0 для нормировки.

Построить графики зависимости $G\cdot\sin\theta/G_{50}$ от θ для всех исследованных латексов.

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

III) 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. Закрыть 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 кумулянтов, нажав кнопку Cumul. Результаты появятся в окне Cumulants. Записать значение гидродинамического радиуса (строка Mean Radius).
9. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop.
10. Снять крышку кюветного отделения.
11. 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.
12. Тщательно и аккуратно протереть кювету от толуола специальной салфеткой, поставить на стеклянную подставку.
13. Поместить в кюветное отделение кювету с латексом PL, повторить п.6-12.
14. Аналогичные измерения произвести для латекса SL.
15. Остановить коррелятор, нажав кнопку Stop, аккуратно вынуть кювету, протереть ее, закрыть кюветное отделение крышкой.

Сравнить полученные значения размеров частиц латексов с λ/20 и λ/2. Проверить правильность выводов, сделанных в п.I по индикатрисам рассеяния.

РАЗДЕЛ 2. Исследование растворов полимеров методами капиллярной и ротационной вискозиметрии.

Теоретическая часть.

Метод вискозиметрии – один из простейших в аппаратурном оформлении, и в то же время он позволяет получать такие важные характеристики макромолекул, как молекулярная масса, размеры, коэффициент набухания, степень полидисперсности и др. Вязкость, или внутреннее трение, обусловлена взаимодействием молекул жидкости. А поскольку взаимодействие частиц является условием существования жидкого состояния, то всякая жидкость является вязкой. Вязкость жидкости проявляется при ее течении. Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости.

Единицей измерения вязкости является Паскаль-секунда (1 Па·с = 1 Н с·м$^{-2}$). Кроме того, используется внесистемная единица измерения вязкости - Пуаз (1Пуаз=1дин·с·см$^{-2}$). Например, вязкость воды при 20^{o}С составляет 0,01 Пуаз или 1 сантипуаз (сП); вязкости бензола, ацетона и др. - 0,6 ÷ 7 сП; вязкости расплавов полимеров - 10^{11}÷10^{12} Пуаз; вязкости растворов полимеров лежат в пределах 0,01÷10^{12} Пуаз.

Разбавленные растворы полимеров, как правило, изучают при помощи капиллярных вискозиметров, для исследования полуразбавленных и концентрированных растворов применяют ротационные вискозиметры.

I) Ротационная вискозиметрия.

Ротационные вискозиметры имеют различные конфигурации рабочих узлов (цилиндр-цилиндр, конус-плоскость), могут работать в режиме постоянных скоростей или постоянных напряжений сдвига. Кроме того, существуют виброреометры, позволяющие изучить реологические характеристики жидкостей под воздействием вибрации. Рассмотрим принцип действия ротационного вискозиметра типа «цилиндр-цилиндр», работающего в режиме постоянных скоростей сдвига.

Рабочий узел ротационного вискозиметра состоит из двух коаксиальных цилиндров, наружный цилиндр закреплен неподвижно, а внутренний может вращаться с различными скоростями. Исследуемая жидкость помещается в узкую щель между наружным и

внутренним цилиндром. Течение жидкости в щели (с зазором *x*) характеризуется возникновением градиента скорости ($\frac{\partial v}{\partial x} = \dot{\gamma}$) вследствие того, что слой, непосредственно примыкающий к стенке наружного цилиндра, остается неподвижным, а слой, примыкающий к стенке внутреннего цилиндра, движется с той же скоростью, с которой вращается цилиндр (рис. 2.1). Ламинарный поток, т.е. послойное перемещение жидкости, описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига (τ), вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{2.1}$$

Коэффициент пропорциональности (η) называется коэффициентом вязкости или динамической вязкостью.

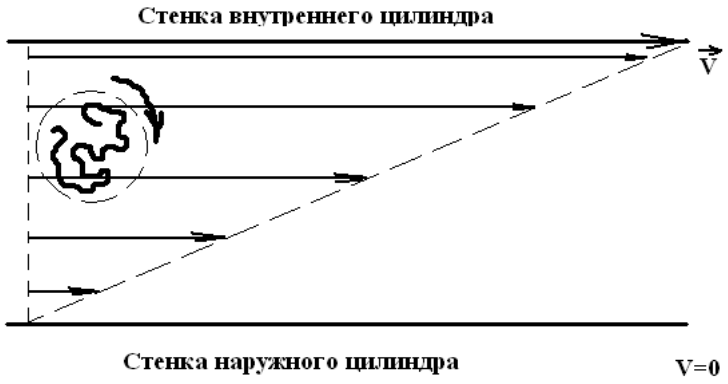


Рис. 2.1 Распределение скоростей жидкости в зазоре ротационного вискозиметра.

Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Это связано, с одной стороны, с большими затратами энергии на преодоление сил взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель при течении. С другой стороны, макромолекула, будучи помещенной в ламинарный поток растворителя, оказывается разными своими частями в слоях, движущихся с разными скоростями (см. рис. 2.1). В результате этого молекула испытывает действие момента сил, который заставляет ее вращаться в потоке, что требует дополнительной затраты энергии. Жидкость, для которой вязкость не зависит от напряжения сдвига или градиента скорости, называется ньютоновской, если же вязкость зависит от режима деформирования, то такие жидкости называют неньютоновскими (рис. 2.2).

(1) (2)

Рис. 2.2. Кривые течения ньютоновской (1) и неньютоновской (2) жидкостей.

Полуразбавленные и концентрированные растворы, а также расплавы полимеров, как правило, являются неньютоновскими жидкостями. Рассмотрим причины такого поведения на примере полуразбавленного раствора полимера. В полуразбавленном растворе полимерные клубки перекрываются, проникают друг в друга, в результате в растворе формируется флуктуационная сетка зацеплений. При течении раствора происходит перемещение центров масс клубков, при этом цепи движутся по механизму рептаций: макромолекула не может двигаться независимо и вынуждена «проползать» между узлами зацеплений с соседними цепями. «Выползая» из одних узлов, макромолекула образует новые узлы сетки. Пока течение происходит с небольшой скоростью, количество разрушенных узлов равно количеству вновь образовавшихся, таким образом, концентрация узлов зацеплений в объеме раствора остается постоянной. В результате прочность сетки не зависит от скорости сдвига, и вязкость раствора не меняется. Такой режим испытаний называется течением раствора с неразрушенной структурой, а вязкость – наибольшей ньютоновской вязкостью. При дальнейшем увеличении скорости сдвига количество вновь образующихся узлов начинает отставать от количества разрушенных при течении узлов. В этом режиме прочность структуры раствора, а следовательно и вязкость, уменьшается с ростом скорости сдвига. Такое явление называют аномалией вязкости. Наконец, при очень больших скоростях сдвига сетка зацеплений разрушается, новые узлы зацеплений не образуются, вязкость становится низкой и перестает зависеть от скорости сдвига. Такой режим называется течением раствора с полностью разрушенной структурой, а соответствующую вязкость – наименьшей ньютоновской вязкостью.

Таким образом, полуразбавленные растворы полимеров обнаруживают две области ньютоновского поведения в зависимости от величины скорости или напряжения сдвига: область наибольшей ($\eta_{нб}$) и наименьшей ($\eta_{нм}$) ньютоновской вязкости (рис. 2.3). Между

ними располагается область аномалии вязкости. Максимальное напряжение сдвига, при котором еще не происходит разрушения структуры раствора, называется пределом ньютоновского течения ($\tau_{пр}$). Предел ньютоновского течения характеризует прочность сетки зацеплений.

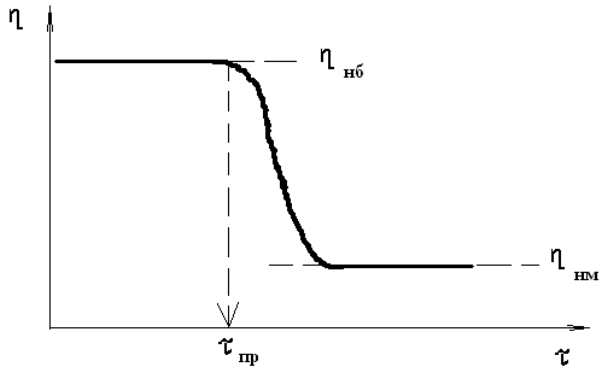


Рис. 2.3. Зависимость вязкости полуразбавленного раствора полимера от напряжения сдвига.

Еще один важный параметр, определяемый из данных вискозиметрии,- энергия активации вязкого течения. Энергия активации – это энергия, необходимая для совершения элементарного акта течения. Для экспериментального определения энергии активации течения измеряют динамическую вязкость раствора при различных температурах. Температурная зависимость вязкости описывается уравнением Аррениуса-Френкеля-Эйринга:

$$\eta = Ae^{\frac{E_A}{RT}} \tag{2.2}$$

В разбавленных растворах в элементарном акте течения сегмент макромолекулы обменивается местами с молекулами растворителя, поэтому энергия активации сравнима с энергией активации течения чистого растворителя и не зависит от концентрации раствора. В полуразбавленных растворах наблюдается резкий рост энергии активации течения с увеличением концентрации, поскольку сетка зацеплений препятствует независимому перемещению сегментов.

II) Капиллярная вискозиметрия.

В методе капиллярной вискозиметрии измеряют время, за которое фиксированный объем жидкости вытекает через капилляр фиксированных длины и диаметра под действием силы тяжести. Распределение векторов скорости жидкости по сечению капилляра показано на рис. 2.4.

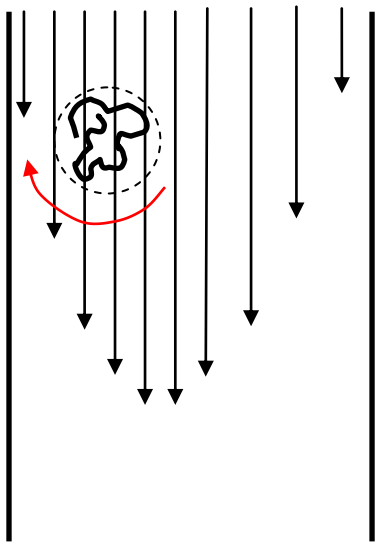


Рис. 2.4. Распределение скоростей жидкости в капиллярном вискозиметре.

Поскольку развивающиеся при таком течении напряжения сдвига очень малы, обычно работа в капиллярной вискозиметрии проводится в области наибольшей ньютоновской вязкости. В разбавленных растворах, в отличие от полуразбавленных, полимерные клубки не перекрываются, макромолекулы изолированы и движутся независимо друг от друга. Кроме того, при малых напряжениях сдвига при течении не происходит разворачивания клубков и их ориентации по потоку. Таким образом, капиллярная вискозиметрия дает возможность определения молекулярных характеристик макромолекул: молекулярной массы, конформации, гибкости цепи и т.д.

Измерение вязкости по времени истечения жидкостей основано на уравнении Пуазейля (2.3), которое, в свою очередь, выведено из закона Ньютона (2.1):

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 \eta l} \qquad (2.3)$$

, где Q - количество жидкости, протекающей через капилляр за время t; r и l- соответственно, радиус и длина капилляра; ΔP - разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет под действием собственного веса, то $\Delta P = \Delta h \cdot \rho \cdot g$, где Δh - высота столба жидкости в приборе, ρ - плотность жидкости, g - ускорение силы тяжести. Подставляя выражение для ΔP в уравнение (2.3) и решая последнее относительно η, получим:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta h \cdot g}{8Ql} \rho t = K \rho t \tag{2.4}$$

где $K = \frac{\pi r^4 \Delta h \cdot g}{8Ql}$ называется постоянной вискозиметра и рассчитывается по времени течения в данном вискозиметре (t_1) жидкости с известной вязкостью (η_1) и плотностью (ρ_1): $K = \frac{\eta_1}{\rho_1 t_1}$. Однако, при исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а относительную, т.е. отношение времени истечения раствора к времени истечения чистого растворителя, которое при условии, что плотности разбавленного раствора и растворителя практически совпадают, равно отношению вязкости раствора полимера (η) к вязкости чистого растворителя (η_0):

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Для вязкости разбавленного раствора непроницаемых, сплошных невзаимодействующих сферических частиц справедлива формула Эйнштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \cdot \varphi \tag{2.5}$$

где φ - объемная доля растворенного вещества; 2,5 - коэффициент, определяющийся формой частицы.

Введем некоторые определения. Отношение $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ показывает относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера и называется удельной вязкостью ($\eta_{уд}$), отношение $\eta_{уд}/C$ - приведенной вязкостью ($\eta_{пр}$) и $\lim_{C \to 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right)$ называется характеристической вязкостью [η].

Как видно из определения, получить величину характеристической вязкости можно экстраполяцией приведенной вязкости к нулевой концентрации раствора. Концентрационная зависимость приведенной вязкости линейна, она описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 \cdot C \qquad (2.6)$$

Таким образом, $[\eta]$ можно найти как начальную ординату этой прямой.

Размерность характеристической вязкости (как и приведенной) - обратная концентрация. В вискозиметрических экспериментах концентрацию традиционно измеряют в г/дл, поэтому размерность характеристической вязкости дл/г, то есть, отношение объема к массе. Поскольку эта величина получается при бесконечном разбавлении раствора, то характеристическая вязкость есть (с точностью до численного коэффициента) отношение объема изолированного полимерного клубка к массе макромолекулы. Понятно, что такое отношение определяется и молекулярной массой полимера, и конформацией и гибкостью цепи, и качеством растворителя. Поэтому характеристическая вязкость является одной из важнейших характеристик макромолекул в растворе.

Рассмотрим связь характеристической вязкости с молекулярной массой в виде зависимости $[\eta] = f(M)$ для некоторых конформаций макромолекул.

1. Конформация глобулы. Глобула – это сплошная частица, плотность которой постоянна по всему объему. Поэтому объем глобулы пропорционален ее массе: $V_g \cong M$. Следовательно, характеристическая вязкость $[\eta]_g \cong \frac{V_g}{M} \cong \frac{M}{M} \cong M^0$.
2. Гауссов клубок. Конформацию гауссова клубка имеют все модельные цепи в вакууме, а также полимеры в θ-растворителе. Объем клубка пропорционален кубу его линейного размера, т.е. среднеквадратичного расстояния между концами цепи: $V_\theta \cong \left(\overline{h_\theta^2}\right)^{3/2}$. Поскольку $\overline{h_\theta^2} = Nl^2$ (где N – степень полимеризации), для характеристической вязкости получаем: $[\eta]_\theta \cong \frac{V_\theta}{M} \cong \frac{M^{3/2}}{M} \cong M^{1/2}$.
3. Гибкоцепной полимер в атермическом растворителе. Для цепи в атермическом растворителе линейный размер (радиус по Флори) пропорционален массе в степени

3/5, поэтому объем такого клубка $V_a \cong (R_F)^3 \cong M^{9/5}$. Соответственно, $[\eta]_a \cong \frac{V_a}{M} \cong \frac{M^{9/5}}{M} \cong M^{4/5}$.

4. Стержнеобразный полимер. При вращении в потоке гидродинамический объем стержня равен объему шара с диаметром, равным длине стержня. Длина стержнеобразной макромолекулы пропорциональна ее молекулярной массе, следовательно $[\eta]_{rod} \cong \frac{V_{rod}}{M} \cong \frac{M^3}{M} \cong M^2$.

Таким образом, на основе модельных представлений связь характеристической вязкости с молекулярной массой полимера задается степенной функцией $[\eta] \cong M^a$, где показатель степени *a* определяется конформацией макромолекулы. Мы рассмотрели конформации от максимально свернутой (глобула) до максимально вытянутой (стержень), поэтому очевидно, что параметр *a* может изменяться в пределах $0 \le a \le 2$, при этом значение *a* увеличивается с ростом степени разворачивания полимерной цепи. Выведенное нами соотношение между характеристической вязкостью и молекулярной массой полимера первоначально было получено эмпирически и называется уравнением Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^a \qquad (2.7)$$

Уравнение (2.7) справедливо для широкого круга полимерных веществ и является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров.

Постоянная $K = 10^{-2} - 10^{-5}$ зависит от температуры и природы полимера и растворителя. Показатель *a* зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи. Для глобулярных полимеров $a = 0$; для гауссовых клубков в θ-условиях $a = 0{,}5$; для гибких макромолекул в хороших растворителях $a = 0{,}6 - 0{,}8$; для жестких макромолекул, т.е. протекаемых клубков, $a = 1{,}0 - 1{,}5$; для палочкообразных частиц $a = 1{,}7 - 2{,}0$. Эти экспериментальные данные полностью соответствуют результатам, полученным нами выше для модельных систем.

Ясно, что для определения молекулярной массы полимера по уравнению Марка-Куна-Хаувинка необходимо предварительное знание констант *K* и *a*. Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера является

относительным. Константы K и a находят, представив уравнение в логарифмической форме:

$$\mathrm{Lg}\,[\eta] = \lg K + a \lg M \qquad (2.8)$$

и определив экспериментально характеристические вязкости и молекулярные массы для серии узких фракций полимера. Молекулярные массы фракций определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния и др.). Из прямолинейной зависимости lg [η] от lg M находят K и a.

Выражение для характеристической вязкости полимера в θ-растворителе, после подстановки численных коэффициентов, называется формулой Флори-Фокса:

$$[\eta]_\theta = \Phi \frac{\left(\overline{h_\theta^2}\right)^{3/2}}{M} \qquad (2.9)$$

где Φ – постоянная Флори (Φ=2.84×10^{23} моль$^{-1}$).

С использованием формулы (2.9) можно, измерив характеристическую вязкость и рассчитав по уравнению (2.7) молекулярную массу полимера, определить невозмущенные размеры макромолекул $\left(\overline{h_\theta^2}\right)^{1/2}$ и размер статистического сегмента (A): $A = \frac{\left(\overline{h_\theta^2}\right)^{1/2}}{N \cdot l}$, где N – степень полимеризации, l – длина звена.

Важно отметить также, что характеристическая вязкость служит критерием перехода из разбавленного в полуразбавленный режим раствора. Действительно, раствор полимера является разбавленным при условии, что средняя концентрация звеньев в растворе существенно меньше, чем концентрация звеньев в объеме полимерного клубка ($C_{кл}$). Переход в полуразбавленный режим происходит, когда весь объем раствора заполняется клубками, т.е. при условии равенства средней по объему концентрации и $C_{кл}$. Такая концентрация раствора называется ***концентрацией кроссовера*** и обозначается C*. Поскольку характеристическая вязкость – это отношение объема клубка к массе макромолекулы, очевидно, что $[\eta] \cong \frac{1}{C^*}$. Таким образом, при $C < \frac{1}{[\eta]}$ раствор разбавленный, при $C > \frac{1}{[\eta]}$ - полуразбавленный.

Практическая часть.

ЗАДАЧА 3. Исследование макромолекул в растворе методом капиллярной вискозиметрии

Цель работы: определение концентрации кроссовера (C^*) и концентрации образования сетки зацеплений (C_e) в растворе полимера.

Реактивы: раствор полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) в 0.05 М NaCl концентрации 15 г/дл, 0.05 М NaCl (растворитель).

Оборудование: вискозиметр Уббелоде, термостат, груша резиновая, секундомер, дозатор на 5 мл, стеклянный стакан объемом 50 мл, магнитная мешалка, мешальник.

Методика работы.

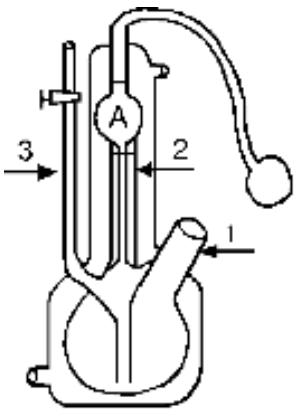


Рис. 2.5. Схема вискозиметра Уббелоде.

1. С помощью дозатора поместить в вискозиметр (рис. 2.5) 8 мл исходного раствора ПДАДМАХ через трубку (1).
2. При перекрытом кране на трубке (3) при помощи груши заполнить раствором измерительный шарик *A* (уровень раствора должен находиться выше верхней метки).
3. Отсоединить грушу, вынуть кран из трубки (3), включить секундомер в момент, когда уровень раствора в вискозиметре совпадет с верхней меткой.
4. Остановить секундомер в момент, когда уровень раствора в вискозиметре совпадет с нижней меткой (2), результат записать в журнал.
5. С помощью дозатора через трубку (1) добавить в вискозиметр 1 мл растворителя.

6. При перекрытом кране на трубке (3), барботируя воздух при помощи груши, тщательно перемешать раствор, затем набрать раствор в измерительный шарик и выдавить обратно для ополаскивания.
7. Повторить операции 2 – 4.
8. Описанным образом измерить времена истечения раствора, добавляя последовательно 1; 1; 1; 2; 2; 2; 2; 4; 4; 4; 4 и 4 мл растворителя.
9. Вылить раствор из вискозиметра в стеклянный стакан.
10. При помощи дозатора отобрать из стакана 8 мл раствора, поместить в вискозиметр.
11. Добавить в вискозиметр 1 мл растворителя, перемешать, ополоснуть рабочий узел, измерить время истечения.
12. Повторить операции 8 – 9, все времена истечения записывать в журнал.
13. По окончании измерений вылить раствор из вискозиметра и тщательно промыть прибор растворителем.
14. Поместить в чистый вискозиметр 8 мл растворителя, трижды измерить время истечения (t_0), записать в журнал среднее значение.

Обработка результатов.

Результаты оформить в виде таблицы:

Время истечения растворителя: t_0=

$V_{р\text{-}ра}$, мл	C, г/дл	t, с	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{пр}$, дл/г
8	15				
…	…				

Построить зависимость логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации. По излому зависимости определить C_e.

Для начального участка ($C<C_e$) построить зависимость приведенной вязкости от концентрации. Экстраполяцией к нулевой концентрации определить характеристическую вязкость $[\eta]$. С использованием значения $[\eta]$ рассчитать C^*.

Какие изменения происходят с раствором в области концентраций C* и C_e? Совпадают ли значения C* и C_e? В чем причина столь сильного различия этих величин?

ЗАДАЧА 4. Исследование раствора полимера методом ротационной вискозиметрии

Цель работы: получение кривых течения полуразбавленных растворов полимера, определение энергии активации вязкого течения.

Реактивы: водные растворы полиакриламида концентрации 20; 15 и 10 г/дл.

Оборудование: ротационный вискозиметр Rheotest 2, термостат, шприц объемом 5 мл.

Методика работы.

1. Вставить внутренний цилиндр Z в зажим вискозиметра (рис. 2.6 (а)).
2. При помощи шприца поместить 5 мл раствора концентрации 20% в устройство заполнения ячейки Z вискозиметра (рис. 2.6 (б)).
3. Присоединить устройство заполнения к наружному цилиндру ячейки Z (рис 2.6 (в)).
4. Закрепить наружный цилиндр с образцом на статоре вискозиметра (рис. 2.6 (г)).
5. Присоединить термостатирующую насадку как показано на рис. 2.6 (д).
6. Включить термостат, подождать 15 минут для установления заданной температуры (25^0C).
7. Рукоятками переключения передач (рис. 2.6 (д)) задать такую скорость вращения, при которой стрелка миллиамперметра отклонится на 5 делений средней шкалы (рис. 2.6 (е)).
8. Последовательно увеличивать скорость вращения ротора, записывая показания миллиамперметра в журнал. Угловую скорость для каждой передачи определить по таблице (рис 2.7).
9. После окончания измерений (либо максимальная скорость вращения ротора, либо показание миллиамперметра 100 делений на 2 диапазоне) выключить измерительный блок.
10. Задать на термостате следующую температуру (30^0C), подождать 15 минут для термостатирования.
11. Повторить операции 6 – 8, результаты записывать в журнал.
12. То же повторить при температуре 45 и 60^0C.

а

б

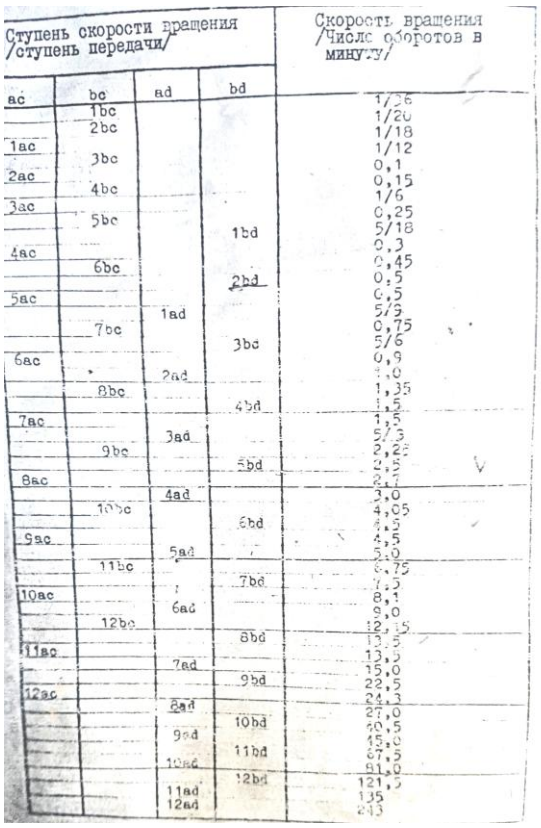
в

г

д

е

Рис. 2.6. Порядок работы с ротационным вискозиметром.



Ступень скорости вращения /ступень передачи/				Скорость вращения /Число оборотов в минуту/
ac	bc	ad	bd	
	1bc			1/26
	2bc			1/20
1ac				1/18
	3bc			1/12
2ac				0,1
	4bc			0,15
3ac				1/6
	5bc			0,25
			1bd	5/18
4ac				0,3
	6bc			0,45
			2bd	0,5
5ac				0,5
		1ad		5/9
	7bc			0,75
			3bd	5/6
6ac				0,9
		2ad		1,0
	8bc			1,35
			4bd	1,5
7ac				1,5
		3ad		5/3
	9bc			2,25
			5bd	2,5
8ac				3,7
		4ad		3,0
	10bc			4,05
			6bd	4,5
9ac				4,5
		5ad		5,0
	11bc			6,75
			7bd	7,5
10ac				8,1
		6ad		9,0
	12bc			12,15
			8bd	13,5
11ac				13,5
		7ad		15,0
			9bd	22,5
12ac				24,3
		8ad		27,0
			10bd	30,5
		9ad		45,0
			11bd	67,5
		10ad		81,0
			12bd	121,5
		11ad		135
		12ad		243

Рис. 2.7. Таблица угловых скоростей ротационного вискозиметра.

Обработка результатов.

Из угловых скоростей ω и показаний миллиамперметра α рассчитать, соответственно, градиенты скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжения сдвига τ по следующим формулам:

$$\dot{\gamma} = 4.75\omega$$

$\tau_1 = 4.09\alpha_1$ (1-й диапазон)

$\tau_2 = 43.3\alpha_2$ (2-й диапазон)

Динамическую вязкость η рассчитывать по формуле: $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ [Па·с].

Для каждой температуры и концентрации построить кривую течения в виде зависимости логарифма динамической вязкости от логарифма скорости сдвига.

Из начальных горизонтальных участков зависимостей определить значения наибольшей ньютоновской вязкости.

Построить зависимости наибольшей вязкости от температуры для всех исследованных растворов.

Полученные зависимости обсчитать по уравнению Аррениуса-Френкеля-Эйринга: $\eta = Ae^{\frac{E_A}{RT}}$.

Рассчитанные значения энергии активации вязкого течения занести в журнал.

Каков механизм течения полуразбавленного раствора полимера?

Почему энергия активации течения зависит от концентрации?

Список рекомендованной литературы:

1. В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель «Структура макромолекул в растворах» - М. «Наука», 1964.
2. А.А. Тагер «Физико-химия полимеров» - М. «Научный мир», 2007.
3. Дой М., Эдвардс С. «Динамическая теория полимеров» - М. «Мир», 1998.
4. Де Жен П. «идеи скейлинга в физике полимеров» - М. «Мир», 1982.

Оглавление

РАЗДЕЛ 1. Исследование растворов полимеров методами статического и динамического светорассеяния 2
Теоретическая часть. 2
I. Статическое светорассеяние. 3
Рассеяние света малыми частицами. 3
Рассеяние света большими частицами. 5
Метод двойной экстраполяции. 6
II. Динамическое светорассеяние. 7
Практическая часть. 10
Описание прибора и методика работы. 10
Порядок работы на гониометре. 11
ЗАДАЧА 1. Исследование макромолекул в растворе методом статического светорассеяния 15
ЗАДАЧА 2. Исследование латексов полистирола методом динамического светорассеяния 20
РАЗДЕЛ 2. Исследование растворов полимеров методами капиллярной и ротационной вискозиметрии 23
Теоретическая часть. 23
I) Ротационная вискозиметрия. 23
II) Капиллярная вискозиметрия 27
Практическая часть. 32
ЗАДАЧА 3. Исследование макромолекул в растворе методом капиллярной вискозиметрии 32
ЗАДАЧА 4. Исследование раствора полимера методом ротационной вискозиметрии 34
Список рекомендованной литературы: 38