

## РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ, ЗАДАЧА 3

### Определение невозмущенных размеров макромолекул

<b>Реактивы:</b>	<b>Растворы полимеров:</b> полибутилметакрилата в изопропиловом спирте, поликарбоната в хлороформе.
	<b>Растворители:</b> изопропиловый спирт, хлороформ.
<b>Приборы и посуда:</b>	Термостат, вискозиметр Уббелодде, секундомер, груша резиновая, цилиндры мерные на 10 мл.
<b>Цель работы:</b>	Определение характеристической вязкости раствора полимера в $\theta$ -растворителе, вычисление невозмущенных размеров и величины статистического сегмента макромолекул полимера.

Работа выполняется с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде.

#### Порядок работы с вискозиметром

##### **1. Подготовка вискозиметра к работе.**

Установив на контактном термометре нужную температуру, 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 не должны различаться 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.

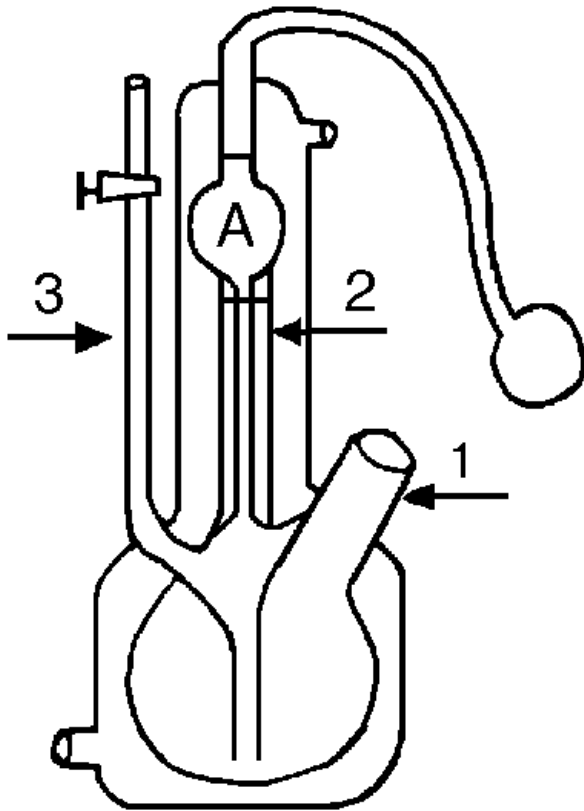


Рис.1. Вискозиметр Уббелодев

Помещают в вискозиметр 8 мл исходного раствора полимера, термостатируют раствор в течение ~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 с временем, измеренным в начале работы.

### 4. Первичная обработка данных.

Для каждой концентрации раствора и чистого растворителя вычисляют среднее время истечения, результаты записывают в таблицу 1:

Полимер:

Температура измерения:

Растворитель:

Время истечения растворителя:

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

$\Phi$  – постоянная Флори, равная  $2.84*10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

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

Результаты расчетов записывают в таблицу:

$[\eta]$ , дл/г	$\bar{M}_\eta$	$(\bar{h} \theta^2)^{1/2}$ , $\text{\AA}$	$A$ , $\text{\AA}$	$n$

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