

По формулам (IV.28)—(IV.31) рассчитывают степень адсорбционной насыщенности латексных частиц θ_s , площадь s_0 , приходящаяся на одну молекулу стабилизатора в насыщенном адсорбционном слое, и удельную поверхность системы $s_{уд}$. Необходимые для расчета значения A_s и ρ получают от преподавателя.

Работа 23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ И МИЦЕЛЛЯРНОЙ МАССЫ ПАВ НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы:

определение молярной массы полимера и второго вириального коэффициента; определение мицеллярной массы ПАВ и числа агрегации.

Нефелометрия — оптический метод исследования, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного системой. Этот метод является более точным и высокочувствительным по сравнению с турбидиметрией. Исследование растворов полимеров методом нефелометрии позволяет определить не только их молярную массу и размеры макромолекул, но и параметры взаимодействия между полимером и растворителем, параметры гибкости цепи и другие характеристики макромолекул в растворе.

Рассеяние света дисперсными системами, содержащими сферические, не поглощающие свет частицы, описывается теорией Рэлея (см. гл. II). Уравнение Рэлея (II.36) обычно применяют для определения размеров частиц или их концентрации в системе. Однако если каждая рассеивающая свет частица состоит всего из одной молекулы, как это имеет место в разбавленных и неассоциированных растворах полимерных веществ, то с его помощью можно определить и молярную массу полимера M . В этом случае уравнение Рэлея принимает вид:

$$\tau = K \frac{cM}{\lambda^4 \rho_2^2 N_A}, \quad (IV.33)$$

где K — константа, зависящая от показателей преломления раствора n и растворителя n_0 ; c — массовая концентрация раствора; ρ_2 — плотность частиц; N_A — число Авогадро.

Уравнение (IV.33) может быть использовано для определения молярной массы лишь некоторых полимерных веществ, например, низкомолекулярных белков в растворах электролитов. Для большин-

ства же полимерных растворов эта формула дает большие погрешности при расчете M . Это связано, прежде всего, с тем, что в теории Рэлея рассматриваются плотные и оптически изотропные частицы, электрические диполи которых распространяют свет в одной и той же фазе, т. е. системы, в которых интенсивность рассеянного света частицей равна сумме интенсивностей светорассеяния всеми ее диполями. В растворах полимеров это условие, как правило, не выполняется, поскольку клубки макромолекул всегда содержат какое-то количество низкомолекулярной жидкости. В связи с этим для расчетов молярных масс полимеров по данным рассеяния света в основном используют уравнение Дебая.

В основе метода Дебая лежит подход, примененный Эйнштейном при описании рассеяния света гомогенными системами. Эйнштейн принимал, что светорассеяние жидкостями и растворами обуславливается флуктуациями плотности и концентрации вещества. В растворах рассеяние света, связанное с флуктуациями плотности, намного меньше, чем рассеяние, возникающее за счет флуктуаций концентрации растворенного вещества. Поэтому при расчете интенсивности рассеянного света в них рассматривается только второе явление. Согласно Эйнштейну, количество оптических неоднородностей, образующихся в растворах вследствие флуктуаций концентрации, определяется соотношением энергии, необходимой для возникновения этих флуктуаций, и энергии теплового движения молекул. Флуктуации концентрации и оптической плотности в растворах по Эйнштейну рассчитываются через изменение осмотического давления π .

Дебай использовал эти представления для разбавленных растворов гибкоцепных полимеров, принимая, что в них рассеивающими центрами (оптическими неоднородностями) являются сами макромолекулы — молекулярные клубки. В отсутствие их взаимодействия согласно Дебаю:

$$\frac{Hc}{\tau_{изб}} = \frac{1}{M} + 2A_2c, \quad (IV.34)$$

где H — константа для данной системы полимер—растворитель; τ — мутность; A_2 — второй вириальный коэффициент.

Для неполяризованного (естественного) падающего света константа H равна

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 [(n - n_0)/c]^2}{3\lambda_{вак}^4 N_A}, \quad (IV.35)$$

где n и n_0 — показатели преломления соответственно раствора и растворителя; $\lambda_{вак}$ — длина волны света в вакууме; $\pi = 3,14\dots$

В сильно разбавленных растворах разность показателей преломления ($n - n_0$) пропорциональна концентрации растворенного вещества. В связи с этим концентрационный градиент показателя преломления dn/dc Дебая заменил на так называемый инкремент показателя преломления $\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)$. Поскольку в теории Эйнштейна

интенсивность светорассеяния I_θ , обусловленного флуктуациями концентрации растворенного вещества, определяется как разность между общей интенсивностью рассеянного света I_θ и интенсивностью светорассеяния чистым растворителем $I_{\theta(0)}$, то в уравнении Дебая (IV.34) мутность $\tau_{изб}$ определяется как

$$\tau_{изб} = \tau - \tau_0, \quad (IV.36)$$

где τ и τ_0 — мутность раствора и растворителя соответственно.

Согласно уравнению (IV.34) зависимость $Hc/\tau_{изб}$ от концентрации раствора в области малых значений c графически выражается прямой линией. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, соответствует величине, обратной молярной массе полимера M (ее среднемассовому значению). Тангенс угла наклона прямой отражает термодинамическое сродство между полимером и растворителем, которое в данном случае характеризуется величиной второго вириального коэффициента A_2 . Таким образом, метод Дебая является абсолютным и не требует калибровки. Для нахождения молярной массы полимеров этим методом достаточно получить концентрационную зависимость мутности τ раствора и рассчитать величину константы H . Для этого дополнительно требуется измерить величины показателей преломления растворителя n_0 и растворов n в области малых концентраций и найти по ним значения инкремента показателя преломления. Для определения этих параметров лучше всего использовать интерферометр или дифференциальный рефрактометр. Значения показателя преломления n_0 и инкремента показателя преломления $(n - n_0)/c$ для некоторых систем полимер—растворитель приведены в таблице (табл. IV.7).

Необходимо отметить, что уравнение Дебая применимо только для сильно разбавленных растворов полимеров, когда $c < 0,1\%$. При этом оно выполняется только в том случае, если размеры макромолекулярных клубков не превышают 40–50 нм, т. е. меньше $(1/20)\lambda$. При больших размерах рассеивающих частиц в них возникает внутримолекулярная интерференция и суммарная интенсивность светорассеяния системой уменьшается. В результате при расчете по уравнению (IV.34) получаются заниженные значения молярной массы. Для определения истинных значений M в таких системах необходи-

Таблица IV.7. Показатель преломления некоторых растворителей n_0 и $(n - n_0)/c$ для систем полимер—растворитель при $\lambda_{\text{вжк}} = 546$ нм

Система полимер—растворитель	n_0	$(n - n_0)/c$ см ² /г
Полистирол—бензол	1,498	0,106
Полистирол—толуол	1,494	0,109
Полиметилметакрилат—ацетон	1,357	0,134
Поливинилацетат—ацетон	1,357	0,104
Поливиниловый спирт—вода	1,330	0,170

мо учесть зависимость интенсивности рассеянного света от угла θ и в уравнение Дебая ввести соответствующую поправку.

Метод Дебая может быть применен также к растворам ПАВ, содержащим мицеллы, если они являются рэлеевскими частицами и раствор достаточно разбавленный. В этом случае уравнение Дебая принимает следующий вид:

$$\frac{H(c - \text{ККМ})}{\tau - \tau_{\text{ККМ}}} = \frac{1}{M_{\text{миц}}} + 2A_2(c - \text{ККМ}), \quad (IV.37)$$

где τ и $\tau_{\text{ККМ}}$ — мутность раствора при $c > \text{ККМ}$ и $c = \text{ККМ}$ соответственно; $M_{\text{миц}}$ — мицеллярная масса ПАВ.

С помощью уравнения (IV.37) можно найти такие важнейшие характеристики ПАВ, как мицеллярная масса $M_{\text{миц}}$ и вириальный коэффициент A_2 , позволяющий оценить взаимодействие мицелл с растворителем. Значение $M_{\text{миц}}$ определяется как величина, обратная отрезку, отсекаемому на оси ординат на графике зависимости $H(c - \text{ККМ})/(\tau - \tau_{\text{ККМ}}) = f(c - \text{ККМ})$. При известной молярной массе M поверхностно-активного вещества по значению $M_{\text{миц}}$ можно рассчитать также число агрегации $m = M_{\text{миц}}/M$.

При определении молекулярных характеристик методом светорассеяния следует обращать особое внимание на очистку исследуемых растворов. Поскольку интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату объема частиц, наличие примесей, имеющих большие размеры, может вызвать значительные погрешности при обработке экспериментальных данных. Обычно очистку растворов проводят фильтрованием через пористые стеклянные или бактериальные фильтры, используют также метод центрифугирования.

Порядок выполнения работы**Часть 1. Определение молярной массы полимеров**

Для проведения работы необходимы:

- нефелометр;
- пипетки емкостью 5 и 10 мл;
- раствор полимера, например, полиметилметакрилата в ацетоне или поливинилового спирта в воде;
- растворитель.

В работе используют предварительно обеспыленные растворитель и исходный раствор полимера. Мутность исследуемых систем определяют с помощью нефелометра. Вначале измеряют мутность растворителя τ_0 . Для этого в измерительную кварцевую кювету наливают 20 мл растворителя, кювету закрывают стеклянной крышкой, термостатируют и проводят измерения его мутности не менее пяти раз. Измерения осуществляют при длине волны падающего света λ , указанной преподавателем. По полученным данным находят среднюю величину мутности растворителя $\bar{\tau}_0$.

Аналогичным образом определяют мутность $\bar{\tau}$ исходного раствора полимера (объем раствора в кювете также составляет 20 мл). Затем из кюветы пипеткой отбирают 5 мл раствора и добавляют такой же объем обеспыленного растворителя (для отбора раствора и внесения растворителя используют отдельные пипетки). Раствор перемешивают путем осторожного покачивания кюветы и после термостатирования определяют его мутность. Таким образом проводят 8–10 операций по разбавлению растворов и измерению их мутности.

Для определения значений M и A_2 вычисляют избыточную мутность растворов, которую находят как разность мутности раствора $\bar{\tau}$ и мутности растворителя $\bar{\tau}_0$ [см. уравнение (IV.36)], затем по уравнению (IV.35) рассчитывают константу H .

Для каждой концентрации раствора полимера рассчитывают величину $Hc/\tau_{изб}$. Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу (табл. IV.8).

Таблица IV.8. Экспериментальные и расчетные данные для определения молярной массы полимера и второго вириального коэффициента нефелометрическим методом

Концентрация раствора c , г/см ³	Мутность					$\bar{\tau}$	Избыточная мутность $\tau_{изб} = \bar{\tau} - \bar{\tau}_0$, см ⁻¹	$\frac{Hc}{\tau_{изб}}$
	$\tau_{(1)}$	$\tau_{(2)}$	$\tau_{(3)}$	$\tau_{(4)}$	$\tau_{(5)}$			

Строят график зависимости $Hc/\tau_{изб} = f(c)$ и по нему находят молярную массу полимера как величину, обратную отрезку, отсекаемому на оси ординат, и второй вириальный коэффициент по тангенсу угла наклона прямой.

Часть 2. Определение мицеллярной массы ПАВ

Для проведения работы необходимы:

- нефелометр;
- пипетки емкостью 5 и 10 мл;
- водный раствор ПАВ, например, додецилсульфата натрия;
- обеспыленная вода.

При проведении работы и для приготовления исходных растворов ПАВ используют предварительно обеспыленную воду. Определяют мутность растворителя и растворов ПАВ в соответствии с указаниями, данными в части I работы. Значения ККМ и $\tau_{ККМ}$ указываются преподавателем или определяются экспериментально.

По формуле (IV.35) вычисляют константу H (значения n_0 и $(n - n_0)/c$ определяются экспериментально при помощи интерферометра). Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу (табл. IV.9).

Таблица IV.9. Экспериментальные и расчетные данные для определения мицеллярной массы ПАВ нефелометрическим методом

Концентрация раствора c , г/см ³	Мутность					$\bar{\tau}$	$\frac{H(c - ККМ)}{\bar{\tau} - \tau_{ККМ}}$
	$\tau_{(1)}$	$\tau_{(2)}$	$\tau_{(3)}$	$\tau_{(4)}$	$\tau_{(5)}$		

По данным таблицы строят график зависимости

$$H(c - ККМ)/(\bar{\tau} - \tau_{ККМ}) = f(c - ККМ)$$

и, экстраполируя прямую до пересечения с осью ординат, находят мицеллярную массу $M_{миц}$ как величину, обратную отрезку, отсекаемому на оси ординат. Рассчитывают число агрегации m исследуемого ПАВ.