

Polimerek molekulatömegének meghatározása

Elméleti alap: Szántó Ferenc: *A kolloidkémia alapjai*, VIII.4/C és VIII.4/H fejezetek

Gyakorlat típusa: Egyéni

Gyakorlat célja: Egy polimer molekulatömegének meghatározása vizes oldatokban határviszkozitás (viszkozimetria) és szórt fény intenzitásának (statikus fényszórás) mérése által.

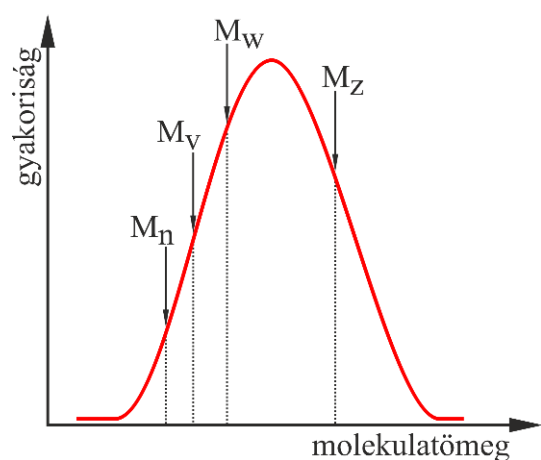
1. Bevezetés

1.1. Polimeroldatok tulajdonságai

A polimerek (más néven makromolekulák) kis molekulákból (ún. monomerekből) kovalens kötással felépülő óriásmolekulák. Napjainkban a polimereket széles körben alkalmazzák orvosi biológiai, gyógyszerészeti és kozmetikai célokra is, ugyanis pl. a krémek, illetve kenőcsök viszkozitását gyakran polimerekkel állítják be, vagy a hatóanyagok kioldódását és felszívódását is makromolekulákkal szabályozhatják. Továbbá olajipari alkalmazásuk is jelentős a megnövelt hatékonyságú olajkitermelés során, ahol viszkozitásnövelő (lásd 1.2. fejezet) tulajdonságukat hasznosítják.

Kémiai szerkezetük rendkívül változatos (pl. lineáris vagy térhálós láncok, eltérő funkciós csoportok stb.) és ebből következően a tulajdonságaik is. A makromolekulák alkalmas oldószerben oldódnak, ám oldhatóságuk számottevően csökken a molekulatömeg növekedésével. A kis molekulájú anyagokhoz képest a polimerek oldódása általában jóval lassabb. A szilárd szemcsékbe hatoló oldószer molekulák szolvatálják (ha az oldószer víz, akkor hidratálják) a láncokat. Ekkor a szemcsék térfogata nő, duzzadnak, majd a duzzadás korlátlanra válik, azaz a szolvatált láncok kiszabadulnak és az egyedi gombolyagok oldatba kerülnek. A folyamat végén kolloid oldat keletkezik, amelyben a makromolekulák homogén térbeli eloszlással rendelkeznek.

A polimerek sok jellemző fizikai-kémiai sajátosságát oldatban szokták vizsgálni, melyek jelentősen eltérnek a kis molekulájú vegyületeknél tapasztaltaktól. Lényeges eltérés, hogy molekulatömegük nem



1. ábra. Polimerek molekulatömeg eloszlásának illusztrálása az M_n , M_v , M_w és M_z értékek feltüntetésével.

adható meg egyetlen számmal. Még monodiszperz minta esetén is egy (szűk) méretintervallummal jellemezhető a molekulatömeg-eloszlás (1. ábra). A polimeroldatok gyakran mért, jellemző tulajdonságai az ozmózisnyomás, a fényszórás, az ülepedés centrifugális erőterben és a viszkozitás. Ezek a paraméterek egyben lehetőségek is a molekulatömeg meghatározására, amelyek különféle átlagos molekulatömegeket eredményeznek. Például az ozmózisnyomás koncentrációfüggéséből a szám szerinti (M_n), a fényszórásból a tömeg szerinti súlyozott átlag (M_w), az ülepedési sebességből az ún. Z-átlag (M_z) molekulatömeg számolható, illetve létezik a viszkozitás szerinti molekulatömeg (M_v) is. Általában M_n a legalacsonyabb molekulatömegű frakcióról ad információt, M_w az eloszlási görbe középpontjához legközelebb eső átlag, M_z pedig a legnagyobb molekulatömegű részt írja le. Az M_v a polimer oldószerrel való kapcsolatát jellemzi, értéke az M_w és M_n között helyezkedik el.

Utóbbi kettő aránya (M_w/M_n) adja az egyes polimerek jellemző paraméterét a polidiszperzitási indexet, amely növekedése a szélesebb molekulatömeg eloszlást jelzi. A jelen gyakorlatban egy makromolekula M_v és M_w értékeit határozzuk meg kétféle módszerrel a következők szerint. A továbbiakban két módszert mutatunk be, melyekkel egy adott polimer M_v és M_w értékeit határozzuk meg.

1.2. Polimerek viszkozitása

A viszkozitás, más néven a belső súrlódás, egy fluid rendszer (gáz vagy folyadék) belső ellenállásának mértéke a csúsztató feszültséggel (a fluid rendszer áramlását előidéző erővel) szemben. Egy csőben (kapillárisban) kialakuló áramlási viszonyokat illusztrálja a 2. ábra. Nem túl nagy áramlási sebességeknél ún. lamináris áramlás alakul ki. Ekkor a közeg rétegesen áramlik, mintha végtelen számú koaxiális henger

mozogva egymáson. A részecskék mikroszkopikus szinten történő mozgásának iránya a makroszkopikus áramlással párhuzamos, annak az áramlás irányára merőleges összetevője nincs, azaz a rétegek nem keverednek egymással. Ugyanakkor a koaxiális rétegek sebessége az áramlás határához (pl. a cső falához) mért távolságtól függően különböző lehet (lásd: eltérő hosszúságú fekete nyilak a 2. ábrán). A rétegek párhuzamos és egyenletes áramlása esetén az elmozdulás irányával ellentétes irányú belső súrlódási erő (F) egyenesen arányos a súrlódó felületek nagyságának (A) és a sebességgradiensnek a szorzatával (kétdimenziós esetben, a cső hosszanti metszetét tekintve ez utóbbi megegyezik a du/dy deriválttal, azaz az áramlási sebesség egységnyi távolságra eső változásával). Az arányossági tényező az adott fluidumra jellemző ún. dinamikai viszkozitás (η):

$$F = \eta A \frac{du}{dy} \quad (1)$$

A newtoni folyadékok olyan rendszerek, amelyek viszkozitása független a rájuk ható erőktől (pl. víz), nem rendelkeznek pszeudoplasztikus tulajdonságokkal. Ezek viszkozitását legegyszerűbben az ún. Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel határozhatjuk meg az átfolyási idők méréseivel (3. ábra). A Hagen–Poiseuille-törvény szerint a térfogatáramlási sebesség (Q , azaz a kapillárison átáramló folyadék V térfogatának és t átfolyási idejének hányadosa) függ a kapilláris geometriájától és a folyadék minőségétől:

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4}{8L\eta} \Delta p \quad (2)$$

ahol R és L a kapilláris sugara és hossza, $\Delta p = \rho gh$ a hidrosztatikai nyomáskülönbség (h a két szárban lévő folyadékoszlopok magasságának különbsége, g a nehézségi gyorsulás és ρ a folyadék sűrűsége). Azonos körülmények között (ugyanazon kapilláris és átáramló térfogat esetén), az állandókat összevonva a következő összefüggést kapjuk:

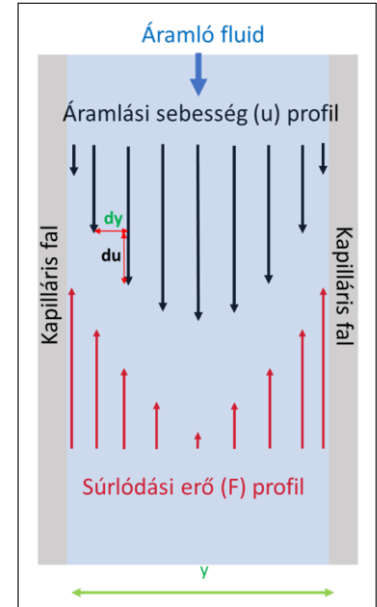
$$t = k \frac{\eta}{\rho} = k \eta_{kin} \quad (3)$$

ahol η_{kin} az ún. kinematikai viszkozitás. Noha megfelelő kalibrációval (ismert η és ρ) az adott kapilláris viszkoziméterre jellemző k érték meghatározható, ezután pedig egy másik folyadék kinematikai viszkozitása közvetlenül is mérhető, a gyakorlatban inkább relatív mérésekhez használjuk ezt a technikát. Két folyadék (pl. két eltérő koncentrációjú polimeroldat) összehasonlításakor ugyanis:

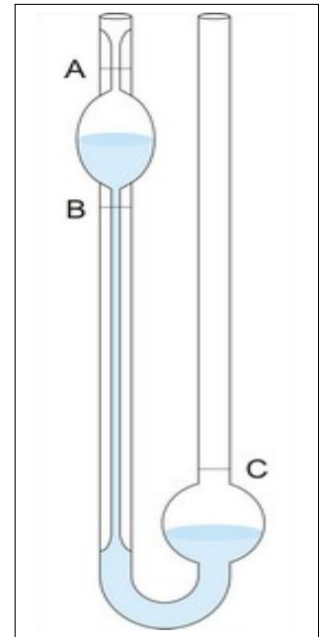
$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\eta_{kin,1}}{\eta_{kin,2}} = \frac{\eta_1 \rho_2}{\eta_2 \rho_1} \quad (4)$$

Ha híg oldatokkal dolgozunk, és feltételezhető, hogy a vizsgált oldat sűrűsége csak kismértékben tér el az oldószer sűrűségétől, akkor az átfolyási idők (és így a kinematikai viszkozítások) aránya jó közelítéssel a dinamikai viszkozítások arányával egyezik meg, azaz:

$$\frac{t_{oldat}}{t_{oldószér}} = \frac{\eta_{kin,oldat}}{\eta_{kin,oldószér}} \approx \frac{\eta_{oldat}}{\eta_{oldószér}} = \eta_{rel} \quad (5)$$



2. ábra. Áramlási profilok egy csőben (kapillárisban).



3. ábra. Az Ostwald-féle kapilláris viszkoziméter sematikus ábrája.

ahol η_{rel} az oldatnak a tiszta oldószerhez viszonyított relatív viszkozitása.

Megfelelően híg, newtoni folyadékként viselkedő polimeroldatok relatív viszkozitását legegyszerűbben a fenti Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel határozhatjuk meg az átfolyási idők mérésével. Gömb alakú kolloid részecskéket (pl. független polimergombolyagokat) tartalmazó oldatok η_{rel} értékei kizárólag azok térfogattörtjétől (ϕ) függnak az Einstein-összefüggés szerint:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5\phi \quad (6)$$

A polimer térfogattörtje megadható a V_{oldat} térfogatú oldatban lévő polimer térfogatának ($V_{polimer}$) ismeretében, ami a V_{oldat} térfogatban feloldott polimer tömegének ($m_{polimer}$) és az általa alkotott gombolyag sűrűségének (ρ_g) ismeretében számolható:

$$\phi = \frac{V_{polimer}}{V_{oldat}} = \frac{m_{polimer}}{V_{oldat}\rho_g} = \frac{c_{polimer}}{\rho_g} \quad (7)$$

ahol $c_{polimer}$ a polimeroldat tömegkoncentrációja. A (7) kifejezést a (6)-ba helyettesítve kapjuk az

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \frac{c_{polimer}}{\rho_g} \quad (8)$$

összefüggést, amelyet átrendezve:

$$\frac{\eta_{rel}-1}{c_{polimer}} = \frac{2,5}{\rho_g} = \frac{\eta_{sp}}{c_{polimer}} \quad (9)$$

ahol $\eta_{sp} = (\eta_{oldat} - \eta_{oldószer})/\eta_{oldószer}$ a specifikus viszkozitás. Ez utóbbi egyenlet csak végtelen híg oldatokban érvényes, ahol az áramló makromolekulás gombolyagok közötti kölcsönhatás elhanyagolható, ami csak nulla koncentrációra extrapolált határértékként érhető el. Az $\eta_{sp}/c_{polimer}$ adatokat a polimerkoncentráció függvényében ábrázolva és nulla polimerkoncentrációra extrapolálva megkapjuk az ún. határviszkozitást, vagy más néven intrinsic, azaz az oldott anyag–oldószer rendszerre jellemző viszkozitási határértéket ($[\eta]$):

$$\lim_{c_{polimer} \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_{polimer}} = [\eta] = \frac{2,5}{\rho_g} \quad (10)$$

A (10) összefüggés mutatja, hogy a polimerek oldásakor tapasztalható viszkozitásnövekedés fordítva arányos a ρ_g átlagos gombolyagsűrűséggel. Ez azt jelenti, hogy nagy ρ_g értékű, kompakt makromolekula gombolyagok kevésbé változtatják az oldat viszkozitását, míg a jól szolvatált, laza polimergombolyagok egymással is kapcsolatba kerülve jelentősen csökkentik a folyási képességet, azaz növelik a viszkozitást. A Kuhn-féle gyökös törvény szerint:

$$\rho_g = K_P(M_v)^{-1/2} \quad (11)$$

ahol K_P a polimerre jellemző állandó. Ezek szerint a statisztikus gombolyag sűrűsége a növekvő molekulatömeggel (M_v , viszkozitás szerinti átlagos molekulatömeg, lásd 1.1. fejezet) csökken, mivel a makromolekulalánccokat egyre kevésbé tartják kompakt formában a láncok közötti kölcsönhatások, így a polimer egyre jobban kigombolyodik. A (10) és (11) egyenleteket összevonva egy, a molekulatömeg meghatározására használható összefüggéshez jutunk:

$$[\eta] = \frac{2,5}{K_P(M_v)^{-1/2}} = K_\eta(M_v)^{1/2} \quad (12)$$

amely a θ -állapotban lévő, ideális statisztikus gombolyagot tartalmazó oldatra vonatkozó Kuhn-féle viszkozitástörvényként ismert. A θ -állapotban a polimergombolyag kölcsönhatásmentes, vagyis kvázi-ideális állapotban van. Ekkor az oldószer–polimer és a polimer–polimer kölcsönhatások úgy kompenzálják egymást, hogy a statisztikus gombolyag méretét kizárólag a kémiai szerkezet által megszabott flexibilitás határozza meg. Amennyiben a polimergombolyag az alkalmazott oldószerben (vagy oldószerkeletben) nincs ebben az állapotban, mert a szolvatáció a polimerlánc kigombolyodását eredményezi, a ρ_g gombolyagsűrűség csökken és az egyenlet $1/2$ exponense nő. Ekkor az $1/2$ helyett az oldószer jóságától, azaz a szolvatációtól függő értékkel (a) kell számolni. A határviszkozitás tetszőleges szolvatáció esetén a Kuhn–Mark–Houwink-egyenlettel adható meg:

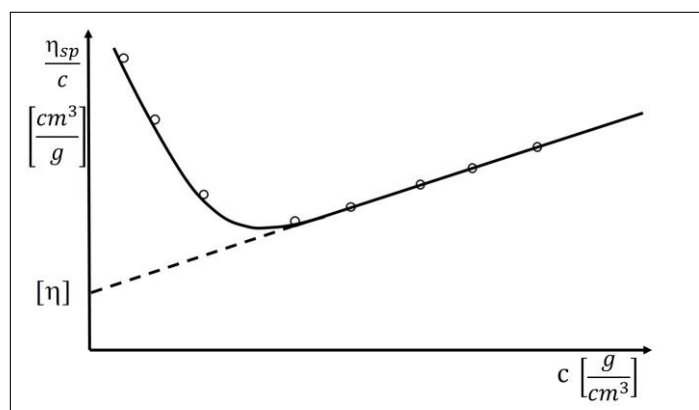
$$[\eta] = K_{\eta}(M_v)^a \quad (13)$$

Az a kitevő az oldószer–polimer kölcsönhatástól függő állandó, melynek értéke általában 0,5–0,85 között változik, és K_{η} a polimertől függő állandó. Ezen konstansok numerikus értékei nagyszámú polimer-oldószer párra megtalálhatók a megfelelő kézikönyvekben. Néhány adatot az 1. táblázatban foglaltunk össze.

1. táblázat. A Kuhn–Mark–Houwink-egyenlet állandói különféle polimeroldatokra.

Polimer	Oldószer	t (°C)	K_{η} (cm ³ /g)	a
Polietilén	Xilol	75	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,74
Polisztirol	Toluol	30	$1,20 \cdot 10^{-2}$	0,72
PMMA	Metil-etil-keton	25	$0,58 \cdot 10^{-2}$	0,72
PVA, PEG	Víz	25	$4,28 \cdot 10^{-2}$	0,64
Epoxi gyanta	Dioxán	25	$3,98 \cdot 10^{-2}$	0,61

Végeredményben tehát, mérve az oldószer és a különböző koncentrációjú oldatok t_{oldat} és $t_{oldószer}$ kifolyási idő értékeit, az $\eta_{sp}/c_{polimer}$ adatok számolhatók, melyeket a $c_{polimer}$ függvényében ábrázolva meghatározható az $[\eta]$ határviszkozitás (4. ábra).



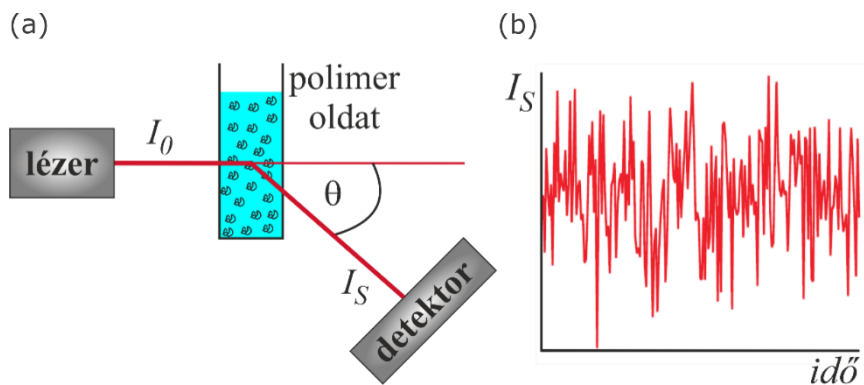
4. ábra. A határviszkozitás $[\eta]$ meghatározása grafikus extrapolációval a polimeroldatok viszkozitásának koncentrációfüggéséből.

Ebből a megfelelő empirikus konstansok ismeretében a polimer M_v viszkozitás szerinti átlag molekulatömege számítható a (13) egyenlet segítségével.

1.3. Polimerek fényszórása

A különböző szórési technikák a leghatékonyabb módszerek közé tartoznak különböző anyagi rendszerek szerkezetének meghatározására. Ideális esetben a sugárzás hullámhosszának a vizsgálandó objektumok méretéhez kell hasonlítania. Ezért a röntgensugárzást többek között a molekulák szerkezetére vonatkozó információk megszerzésére használják, míg a látható tartományba eső elektromágneses sugárzás segítségével inkább nagyobb objektumok, például a polimerek, micellák vagy nanorészecskék vizsgálhatók. A fényszórás (ún. Tyndall effektus) jelenségének alapvető feltétele, hogy a közeg és a benne eloszlott szórást okozó objektum törésmutatója különböző legyen. A polimerek fényszórása a makromolekulák mérete és szerkezete miatt következik be, és információt adhat a polimerláncok elrendeződéséről és tulajdonságairól, mint például a molekulatömegük tömeg szerinti átlagáról (M_w , lásd 1.1. fejezet). Emellett a szórt fény intenzitása és irányfüggése segíthet meghatározni a polimerek alakját és oldatbeli kölcsönhatásait is.

A gyakorlat második részében statikus fényszórás módszer segítségével határozzuk meg a kiadott polimer molekulatömegét (M_w) az oldott makromolekulákról szórt lézerefény detektálása alapján. A kísérleti elrendezést sematikus az 5.a ábra mutatja.



5. ábra. A fényszórásmérő kísérleti elrendezése (a), illetve a szórt fény időbeli változása (b) polimeroldatok esetében.

Az I_0 intenzitású lézersugarat optikai lencse segítségével a mintatartó küvettára fókuszáljuk és a szórt fény intenzitását (I_S) egy detektorral mérjük, a beeső és a szórt sugár közötti szöggént meghatározott szórési szögben (θ), amely a kísérleti elrendezéstől függően $15\text{--}175^\circ$ között változhat. Ahogyan az 5.b ábrán látható, az I_S értékei időben fluktuációt mutatnak, amelyet a fényszórást okozó objektumok (esetünkben a polimergombolyagok) Brown-mozgása eredményez. A fluktuáció hőmérsékletfüggő intenzitását az ún. dinamikus fényszórás technika segítségével a polimerek translációs diffúziós állandójának, és abból a Stokes–Einstein-egyenlettel számított hidrodinamikai méretének meghatározására is felhasználhatjuk. Azonban a mostani gyakorlat során csak az I_S időbeli átlagértékét használjuk fel az M_w molekulatömeg meghatározására. Ennek elvi alapjait a következőkben részletezzük.

Statikus fényszórásmérés esetén a diszperzióban lévő részecskékről szórt fény intenzitását a Rayleigh-szórás határozza meg. Rayleigh-aránynak (R_θ) nevezzük a polimer (vagy más) minta által szórt (I_S) és a beeső (I_0) fény intenzitásának arányát. Mivel a részecskékkal kölcsönhatásba lépő fény intenzitását nehéz mérni, az általános megközelítés szerint a minta fényszórását egy jól ismert referenciamintához képest határozzuk meg, és ebből számítjuk a Rayleigh-arányt. Általában a toluolt használjuk referenciaként az alábbi módon:

$$R_\theta = \frac{I_S^M \tilde{n}_0^2}{I_S^T \tilde{n}_T^2} R_\theta^T \quad (14)$$

ahol I_S^M a polimer mintán mért szórt fény intenzitása θ szórési szögnél, $\tilde{n}_0$ az oldószer törésmutatója, I_S^T a toluolon mért szórt fény intenzitása, $\tilde{n}_T$ a toluol törésmutatója és R_θ^T a toluol Rayleigh-aránya (ismert érték, lásd 3.2. fejezet). A besugárzó fény hullámhosszánál kisebb méretű részecskék (mint esetünkben a polimer gombolyagok) esetén, ahol a fényszórás szögfüggése nem számottevő, a Rayleigh-szórás alapján az alábbi összefüggés írható fel:

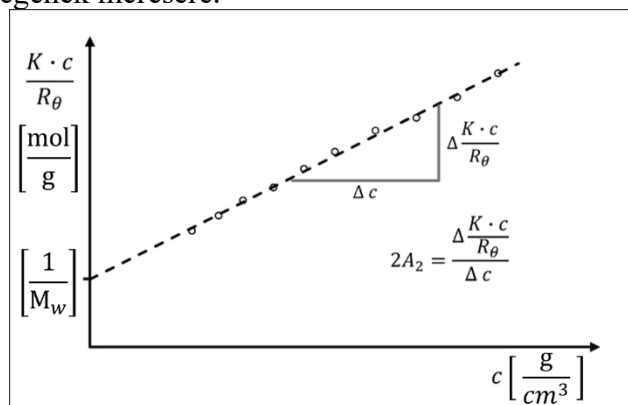
$$\frac{Kc_{polimer}}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c_{polimer} \quad (15)$$

ahol K egy optikai állandó és A_2 a második viriál együttható, amely a polimer–polimer és polimer–oldószermolekula kölcsönhatások egymáshoz való viszonyulását írja le. Eszerint ha A_2 értéke pozitív szám, a polimerláncok között taszító kölcsönhatások vannak jelen, míg negatív érték esetén vonzzák egymást és egymáshoz tapadhatnak. A K állandót az alábbi módon számíthatjuk:

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\tilde{n}_0 \frac{d\tilde{n}}{dc} \right)^2 \quad (16)$$

ahol λ_0 a besugárzó fény hullámhossza, N_A az Avogadro-szám, $d\tilde{n}/dc_{polimer}$ pedig a törésmutató változása a polimer koncentrációjának függvényében. Az utóbbi értéket független mérésekből határozhatjuk meg, a jelen gyakorlat esetében ez ismert (lásd 3.2 fejezet).

Összességében a (15) egyenlet szerint, különböző polimer koncentrációknál elvégzett statikus fényszórásmérésekből számított pontokra illesztett egyenes paramétereiből M_w és K értékek meghatározhatók. Erre mutat példát az ún. Debye-diagram (6. ábra), amelyet széles körben használnak polimerek M_w molekulatömegének mérésére.



6. ábra. A szórt fény intenzitásából és a polimer koncentrációból számított Debye-diagram.

2. A gyakorlatok kivitelezése

2.1. Oldatkészítés

Figyeljen arra, hogy a fényszórás mérése során a porszennyezés hibákat okozhat, így lehetőség szerint a minták minél kevesebb ideig legyenek fedetlenül.

1. A vizsgálandó polimer pormintából készítsen 50–65 g/dm³ koncentrációjú oldatot egy 200 cm³ térfogatú mérőlombikban. Ha a gyakorlatvezető más nem mond, 50 g/dm³ töménységű törzsoldatot készítsen. (célszerű ehhez főzőpoharat használni a bemérőcsónak helyett) A számításokat ellenőriztesse a gyakorlatvezetővel! Fontos, hogy a polimerek lassan oldódnak, kezdetben csak duzzadnak. Az oldat erőteljes rázogatas következtében erősen habzik.
2. A bemért tömeg alapján számítsa ki a polimer törzsoldat pontos tömegkoncentrációját.
3. Készítsen hígítási sort a 2. táblázat alapján. A kiadott 20 cm³-es mérőlombikokat jelölje számokkal 1-14-ig. Az egyes lombikokba automata pipetta segítségével mérje a táblázatban található térfogatú törzsoldatot. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor az „a” sorozatot kövesse.

2. táblázat. A készítendő oldatsorozat 20cm³-re hígítandó térfogatai.

Minta	Bemérendő törzsoldat /cm ³		
	a	b	c
1	16	16	16,5
2	12,8	13	12,8
3	10,2	10	10,5
4	8,2	8	8,2
5	6,5	6,5	6,4
6	5	5,2	5,1
7	4,2	4,4	4,3
8	3,5	3,6	3,4
9	7,6	7,6	7,6
10	7,2	7	7,2
11	5,6	5,8	5,7
12	2,8	3	2,8
13	2,3	2,2	2,2
14	1,7	1,7	1,7

4. Számítsa ki az egyes mérőlombikokban a polimer tömegkoncentrációját! Ezeket jegyezze fel a jegyzőkönyvbe!
5. Az 5-14-es számmal jelzett mérőlombikokból pipettázzon a kiadott műanyag küvetákba úgy, hogy azokat kb. 2/3-ig töltsse. Figyeljen arra, hogy a lézer a küvetta víztiszta oldalának alsó 1/3-án fog a küvetta belépni, így ne azon a részén fogja meg, mert a kézről a műanyagra tapadt szennyeződés befolyásolja a mérést!
6. A por elleni védekezés érdekében helyezzen kupakot a küvetákra!
7. A küvetákba mért oldatokat hagyja az asztalon és ne rázza fel őket, amíg elvégzi a gyakorlat másik részét az 1–8 sorozatjelű mérőlombikokban található polimeroldatokkal.

2.2. Polimeroldatok viszkozitásának meghatározása kapilláris viszkozimetriával

Végezze el a viszkozimetriás mérést a törzsoldattal és az 1–8-as sorozatjelű oldatokkal. Mérje az elkészített oldatok 5–5 cm³-ének relatív viszkozitását Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel. Mérés előtt alaposan mossa át desztillált vízzel a viszkozimétert; legalább 100 cm³-t szívasson át a kapillárison vízsugár-szivattyúval. Az 5 cm³ térfogatot pipettával mérje a viszkoziméter vastagabbik szárába (3. ábra C része). Szívja fel a folyadékot a viszkoziméter gömbjének felső jele fölé (3. ábra A része), vigyázva, hogy az oldat ne menjen a műanyagcsőbe. Ezt követően hagyja szabadon áramlani a folyadékot, és figyelje a meniszkusz süllyedését. Mérje az átfolyási időt úgy, hogy indítsa el a stoppert, amikor a süllyedő meniszkusz a felső jelen (3. ábra A része) áthalad és állítsa meg, amikor eléri az alsót (3. ábra B része). Az átfolyási időt először desztillált víz esetén határozza meg ($t_{oldószér}$). A mérést ismételje meg még kétszer. Ezt követően mérje az oldatok átfolyási idejét (t_{oldat}) a növekvő töménységnek megfelelő sorrendben, végül a törzsoldatét is. Ha az oktató mást nem mond, az átfolyási idő mérését a bemért 5 cm³ folyadék ismételt felszívásával, összesen kétszer kell elvégezni minden mintánál.

2.3. Polimeroldatok fényszórásának mérése

Mérje meg a küvetákba helyezett (5–14) polimeroldatok fényszórását az ALV-NIBS fényszórásmérő műszer segítségével. A műszer használatával kapcsolatban részletes leírást a mellékletben talál. Fontos, hogy a hallgató hozzon magával pendriveot, hogy a gyakorlat második részének adatsorát le tudja menteni.

3. A mérési adatok kiértékelése

3.1. Molekulatömeg meghatározása kapilláris viszkozimetriával

1. Számolja ki az oldatok relatív, illetve specifikus viszkozitását és foglalja össze az eredményeket a 3. táblázatnak megfelelően.

3. táblázat. A kapilláris viszkoziméterrel mért eredmények összefoglalása.

Polimeroldatok		$t_{\text{átfolyási}} / \text{s}$				η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c_{\text{polimer}} / \text{cm}^3/\text{g}$
	$c_{\text{polimer}} / \text{g}/\text{cm}^3$	1	2	3	átlag	—	—	—
oldószer						—	—	—
1								
...								
8								
törzsoldat								

2. Ábrázolja az $\eta_{\text{sp}}/c_{\text{polimer}}$ hányadost a c_{polimer} függvényében! A kísérleti pontok megfelelő részére fektetett egyenes nulla polimerkoncentrációra való extrapolációjával határozza meg a határviszkozitást és annak szórását (lásd Függelék; Excel LIN.ILL, Origin, QtiPlot, stb.). Az 1. táblázatban található konstansokat és a (13) egyenletet használva számolja ki a PEG minta viszkozitás szerinti átlag molekulatömegét (M_v) és annak szórását (lásd Függelék: szórásterjedés).

3.2. Molekulatömeg meghatározása statikus fényszórással

Készítse el a Debye-diagramot, a (15) egyenlet alapján! A számításokhoz szükséges állandók és korábban meghatározott értékek: $\theta = 173^\circ$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $\lambda_0 = 6,328 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$; $\tilde{n}_0 = 1,332$; $\tilde{n}_T = 1,494$; $R_\theta^T = 1,352 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$; $d\tilde{n}/dc = 0,138 \text{ g}^{-1}\text{cm}^3$; $I_S^T = 10,38 \text{ kHz}$.

1. A kiértékeléshez célszerű Excel-t használni. A műszer által kimentett fájlokat olvassa be Excel segítségével (Adatok → Adatok beolvasása → Szövegfájl beolvasása).
2. Mivel a mintába kerülhet por, amelyek kiugró pontokat okoznak a szórt fény intenzitásában (I_S^M), így nem a mért intenzitások átlagát használjuk, hanem azok mediánját (azaz középső elemét). Ezt az Excel MEDIÁN (MEDIAN) függvényével tudja meghatározni. Az intenzitások a műszer által kiadott fájlban a „Count Rate:” felirat alatt találhatók (7. ábra). Az első oszlopban az mérés időpontja szerepel (erre most nem lesz szükségünk), a másodikban a mért intenzitás kHz-ben. Előfordulhat, hogy a beolvasás során az Excel nem számértékként értelmezi az intenzitásokat. Ekkor érdemes az Excelbe beépített SZÁMÉRTÉK (NUMBERVALUE) függvényt használni.

"Count Rate"	Intenzitások
0.23438	0.55072
0.46875	0.51656
0.70313	0.46960
0.93750	0.49949
1.17188	0.37995
1.40625	0.48668
1.64063	0.52083
1.87500	0.35007
2.10938	0.44399
2.34375	0.48241
2.57813	0.48241

7. ábra. A fényszórásmérés során kapott eredményfájl szerkezete a szórt fény intenzitás (I_s^M) feltüntetésével.

- Számítsa ki K , majd az R_θ értékét minden mérési pontra! A mért és számolt értékeket a 4. táblázat szerint tüntesse fel.
- Készítsen táblázatot a mért és számolt adatokból az alábbiak szerint.

4. táblázat. A statikus fényszórásméréssel kapott eredmények összefoglalása.

Minta sorszáma	PEG koncentráció / g/cm ³	Mért intenzitások mediánja (I_s^M) / kHz	R_θ / cm ⁻¹	Kc/R_θ / mol/g
5				
...				
14				

- Készítse el a Debye-diagramot, majd a (15) egyenlet segítségével határozza meg a polimer M_w moláris tömegét és a második viriál együtthatót (A_2). Adja meg az értékek szórását is.
- Hasonlítsa össze a gyakorlat során meghatározott M_w és M_v értékeket és magyarázza az eltérést vagy hasonlóságot.
- Hasonlítsa a mért értékeket a kiadott polimer gyártó által közölt értékéhez.
- A viriál együttható értéke alapján következtessen a polimerek közötti kölcsönhatás jellegére.
- Értékelje a fényszórásmérési gyakorlatot 1–5-ös skálán az alábbi szempontok szerint:
 - Mennyire volt érthető a feladat leírása?
 - Mennyire volt nehéz a feladatok végrehajtása?
 - Mennyire kellett sietni, hogy beleférjen a gyakorlatra szánt időbe?
 - Mennyire volt nehéz a feladat kiértékelése?
 - Mennyire volt nehéz a műszer kezelése?
- Röviden fejtse ki a következő kérdéseket a fényszórásmérési feladattal kapcsolatban
 - Melyik molekulatömeg meghatározási mód tetszett Önnek jobban, és miért, melyiket gondolja pontosabbnak, reprodukálhatóbbnak?
 - Milyen nehézségekbe ütközött a fényszórásmérés során?
 - Mennyi új ismeretet sajátított el a gyakorlat során?
 - Volt a leírásban nehezen érthető rész?
 - Amennyiben egyéb hozzáfűzni valója van a gyakorlathoz, úgy azokat is szívesen fogadjuk.

Megjegyzés: A 9-10-es feladatok elvégzése az értékelés részét képezik, így azok elmulasztása, vagy nem megfelelő megválaszolása, érdemjegy levonásával jár. Ezek az adatok a későbbiekben anonim módon tudományos kiértékelés tárgyát képezhetik.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen mechanizmussal oldódnak a polimerek/makromolekulák?
2. Magyarázza a polimeroldatok egyik olyan tulajdonságát, aminek mérésével átlagos molekulatömeg határozható meg! Miért csak az átlagos molekulatömeg értelmezhető a polimerekre?
3. Melyek a newtoni folyadékok? Nevezzen meg két példát!
4. Mitől függ a polimeroldatok viszkozitása és általánosságban hogyan viszonyul a polimeroldatok viszkozitása a kis molekulájú vegyületek oldataihoz?
5. Hogyan határozható meg a határviszkozitás és milyen összefüggésben van a polimerek átlagos molekulatömegével?
6. Röviden írja le az Ostwald-féle kapilláris viszkoziméter működési elvét!
7. Egy felületaktív polimer vizes törzsoldatának készítésekor 65 g/dm^3 koncentrációt kell elérnie egy 200 cm^3 -es mérőlombikban szilárd polimerből kiindulva. Írja le az oldatkészítés menetét számolással alátámasztva!
8. A vizes PEG oldatok határviszkozitására $19,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ értéket határozott meg. Erre a rendszerre $K_\eta = 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ és $a = 0,64$. Mekkora a felhasznált PEG viszkozitás szerinti átlagos relatív molekulatömege (M_v)?
9. Röviden írja le a statikus fényszórásmérés működési elvét! Rajzoljon illusztrációt a kísérleti elrendezésről!
10. Írja fel a Debye-féle összefüggést! A polimerek melyik tulajdonsága határozható meg a segítségével?
11. Milyen molekulatömeg-átlag mérhető fényszórásmérés alapján? Általában hogyan viszonyul ez a viszkozitásmérések során meghatározott molekulatömeg-átlaghoz?
12. Hogyan tudjuk meghatározni a polimerek méretre vonatkoztatott polidiszperzitását?
13. Mitől függ egy adott polimer minta Rayleigh-aránya?
14. Egy polimer oldatait vizsgálva a fényszórással mért adatok Debye-féle ábrázolását értékelve azt kapta, hogy az adatokra illesztett egyenes meredeksége $1,51 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol g}^{-2}$, míg a tengelymetszete $1,51 \cdot 10^{-4} \text{ kg/mol}$. Mekkora a polimer tömeg szerinti átlagos molekulatömege és a második viriál együttható értéke?

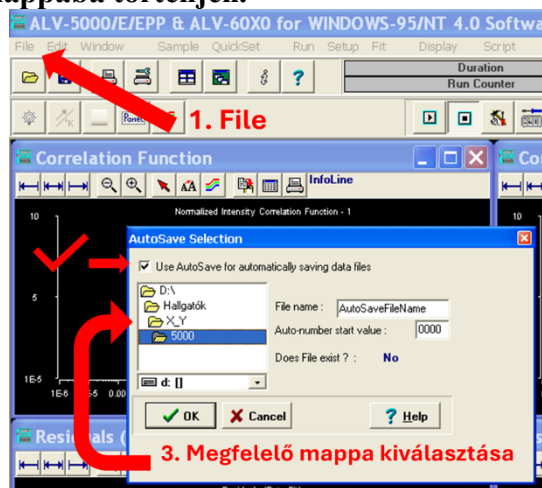
Melléklet

Az ALV-NIBS/HPPS fényszórásmérő készülék használata

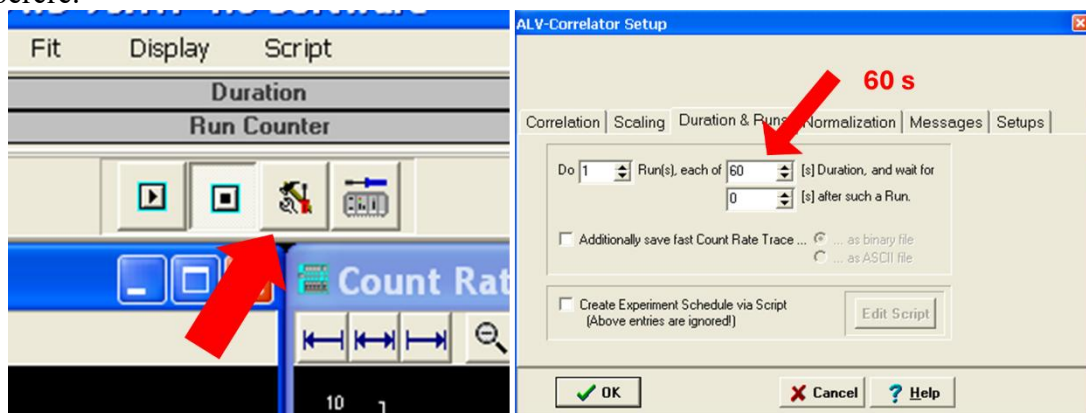
1. Kapcsolja be a fényszórásmérőt (kapcsoló a fekete adapteren), a korrelátort (kapcsoló a korrelátor hátulján) és a számítógépet.
2. A számítógépen indítsa el az autotest.exe programot. Rövid várakozás után nyissa meg a műszer kezelőfelületét (2 ALV-Correlator Software V.3.0).



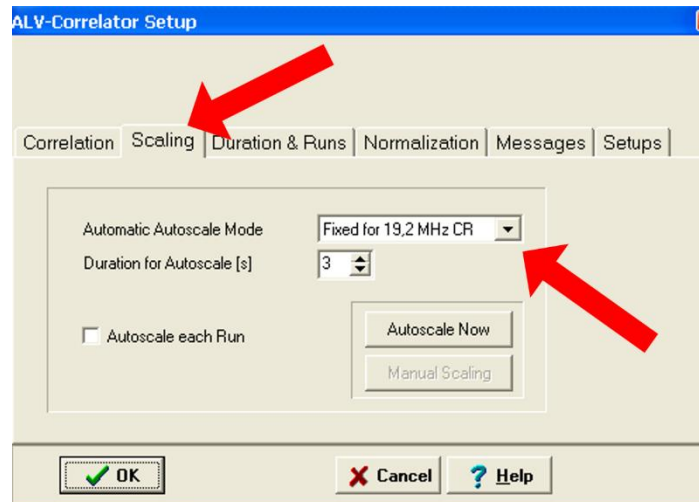
3. A számítógép D:\ meghajtóján a „Hallgatók” mappába hozzon létre egy mappát a saját nevével. A mappán belül hozzon létre mindegyik mérni kívánt oldatnak egy mappát. A műszer kezelőfelületén kattintson a „File” fülre, és válassza a „Set AutoSave” opciót. Pipálja ki a „Use AutoSave” lehetőséget és keresse meg a D:\ meghajtón a saját mappáját. **Minden mérés előtt állítsa be, hogy az adott mérés adatainak mentése melyik mappába történjen.**



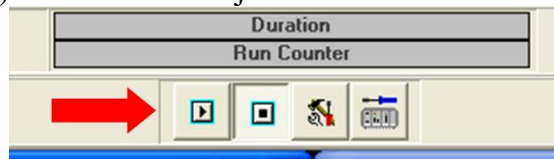
4. A beállítások ikonra kattintva (kalapács, csavarhúzó, villáskules) állítsa be a mérés hosszát 60 másodpercre.



5. A Scaling fülre kattintva az Automatic Autoscale Mode beállításnál a legördülő menüből válassza ki a Fixed for 19,2 MHz CR beállítást.



6. A küvettákat kívülről mindig törölje szárazra mielőtt a műszerbe helyezi. Vigyázzon, hogy a víztiszta felület alját ne fogja meg a kezével, mert a rátapadt szennyeződés zavarja a mérést. Helyezze be a mérni kívánt mintát tartalmazó küvettát a műszerbe. Ehhez enyhén nyomja meg a műszer tetején található fekete fedőt, ekkor az felnyílik. A küvettát az erre kialakított négyszögletű tartóba kell helyezni. Ehhez nyomja meg a fedő alatt található fekete fém kart, helyezze be a küvettát, majd engedje fel a kart. Mivel a lézer a küvettába a műszer kijelző felőli oldaláról hatol be, így erre nem nézhet a küvetta opálos oldala. A küvetta tájolására kiemelten figyeljen! Legcélszerűbb, ha a küvettát úgy helyezi be, hogy a tetején található apró nyíl a műszer kijelzője felé nézzen.
7. Az indítás ikonra (háromszög) kattintva indíthatja a mérést.



8. A következő mérés előtt ne felejtse el beállítani a megfelelő mentési útvonalat (3. pont)!