

УТВЕРЖДАЮ

Декан ХТФ
_____ В.М. Погребенков
« ____ » _____ 2003 г.

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ**

Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов направления 550800, специальности 250500

Томск 2003

УДК 541.64

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы: Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов направления 550800, специальности 250500 / Сост. Л.И. Бондалетова, В.М. Сутягин - Томск: Изд. ТПУ, 2003 - 12 с.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры технологии основного органического синтеза « 5 »февраля 2003 года.

Зав. кафедрой ТООС,
доцент, канд. хим. наук

В.Т. Новиков

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Состав и строение макромолекул зависят не только от химического состава и строения молекул мономера, но и от способа синтеза полимеров. При этом как в цепных, так и в ступенчатых процессах синтеза невозможно представить себе случай, когда все образующиеся макромолекулы имели бы одинаковую степень полимеризации, т. е. одинаковую молекулярную массу.

Полимеры обычно состоят из молекул различной величины, поэтому значение молекулярной массы полимера, определенное с помощью того или иного метода, является средней величиной. Различают среднечисловую и среднемассовую молекулярную массу.

К *среднечисловым* относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: понижение температуры замерзания раствора (криоскопия), повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопия), определение числа концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора.

Получаемое при этих измерениях значение *среднечисловой молекулярной массы* M_n представляет собой суммарную массу всех молекул в образце полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле, т.е. отношение массы полимера к числу молекул:

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i},$$

где i изменяется от 1 до ∞ , а N_i — число молекул с молекулярной массой M_i .

К *среднемассовым* относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных, макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров.

Для расчета среднемассового значения молекулярной массы M_w необходимо знать долю данной молекулярной массы в общей молекулярной массе. Общая молекулярная масса составляет $\sum N_i M_i$, следовательно, доля каждой молекулярной массы x_i равна:

$$x_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

Если значение каждой молекулярной массы умножить на его долю и сложить эти произведения, то полученное значение молекулярной массы называется *среднемассовым*:

$$M_w = \sum x_i M_i \quad \text{или}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

где N_i - число молекул с молекулярной массой M_i .

Близка к среднему значению *средневязкостная молекулярная масса*, которая определяется измерением вязкости разбавленных растворов.

В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул ($M_n = M_w$) он называется *монодисперсным*. Во всех остальных случаях $M_w > M_n$ и отношение $M_w/M_n > 1$ является мерой *полидисперсности* полимера. Обычно на кривой молекулярно-массового распределения полимера значение M_n приходится на максимум, т.е. на фракцию, доля которой в составе полимера наибольшая, а значение M_w сдвинуто вправо по оси абсцисс (рис. 1).

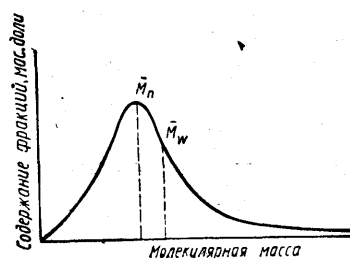


Рис. 1. Кривая молекулярно-массового распределения полимера

В любом образце полимера присутствуют вместе макромолекулы разных размеров, т.е. любой полимер неоднороден по молекулярной массе. Полимолекулярность, или полидисперсность, полимеров заложена уже в самом характере процессов синтеза.

Помимо средней молекулярной массы полимер может быть охарактеризован еще типом распределения по молекулярным массам, т.е. по молекулярно-массовому распределению (ММР). ММР полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства. Кривая 1 (рис. 2) соответствует так называемому узкому ММР, кривая 2 - широкому молекулярно-массовому распределению. Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и температуростойкость. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные свойства и в целом характеризуются худшими механическими свойствами.

Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными механическими свойствами.

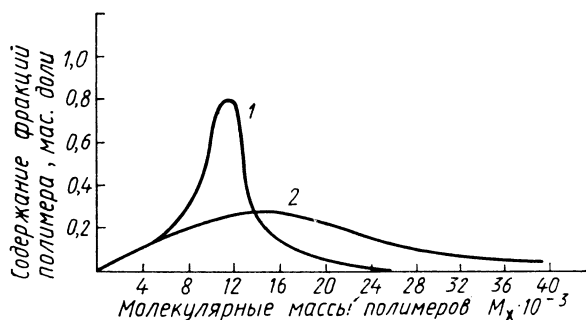


Рис. 2. Дифференциальные кривые для полимеров с различным ММР:
1- узкое ММР, 2 – широкое ММР

Вискозиметрический метод — наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широкой области значений молекулярных масс. Этот метод является косвенным и требует определения констант в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярных весов.

Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения, равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора (C) обычно выражают в граммах на 100 мл растворителя; для измерения вязкости используют растворы с концентрацией менее 1 г/100 мл.

Относительная вязкость $\eta_{отн}$ представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$$

Удельной вязкостью $\eta_{уд}$ называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн} - 1$$

Приведенной вязкостью ($\eta_{пр}$) называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение

отношения $\frac{\eta_{уд}}{C}$ (или $\frac{\ln \eta_{отн}}{C}$) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют путем графической экстраполяции значений $\frac{\eta_{уд}}{C}$ (или $\frac{\ln \eta_{отн}}{C}$), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации.

Относительная и удельная вязкости — безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям. Поскольку в системе обозначений IUPAC концентрация выражается в граммах на 1 мл (г/мл), размерность $\frac{\eta_{уд}}{C}$ и $[\eta]$ будет при этом миллилитры на 1 г (мл/г) и, следовательно, числовые значения $[\eta]$ в этой системе в 100 раз больше.

Для растворов высокомолекулярных соединений Штаудингером установлена зависимость вязкости от величины молекулярной массы и формы макромолекул. Если сделать допущение, что все макромолекулы в растворе имеют вытянутую строго линейную форму (тогда их диаметр пренебрежимо мал по сравнению с длиной) и что сферой действия макромолекул является цилиндр высотой, равной диаметру молекулы, и диаметром, равным ее длине, то указанная зависимость выразится уравнением:

$$M = \frac{1}{K} \cdot \frac{\eta_{уд}}{C},$$

где K — константа, характерная для данного полимергомологического ряда.

Сделанные допущения в реальных системах не соблюдаются. Однако ввиду простоты эксперимента (определение только вязкости раствора полимера) данный метод определения молекулярной массы получил распространение.

В настоящее время для определения молекулярной массы пользуются нелинейным уравнением Марка - Хувинка, выражающим зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где K и α — константы для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре. Обычно в зависимости от природы растворителя величина α , определяющая степень свернутости макромолекулы, колеблется в пределах 0,5-0,8.

Относительные вязкости определяют при помощи капиллярного

вискозиметра, измеряя при постоянной температуре время истечения растворителя и растворов полимера, концентрации которых выбирают таким образом, чтобы получаемые значения $\eta_{отн}$ изменялись в пределах 1,1-1,5. Указанные пределы изменения $\eta_{отн}$ соответствуют концентрациям растворов полимеров, при которых не обнаруживается зависимость $\eta_{отн}$ от градиента скорости истечения жидкости из капилляра и с разбавлением раствора не наблюдается отклонения от линейной зависимости $\frac{\eta_{уд}}{C}$ (или $\frac{\ln \eta_{отн}}{C}$) от концентрации (рис. 3).

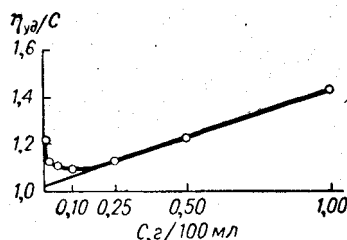


Рис. 3. Аномалия в зависимости приведенной вязкости от концентрации

Вискозиметры

Наибольшее распространение для определения вязкости растворов полимеров получили капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелоде. Вискозиметры Оствальда (рис. 4, а) применяют для определения вязкости при одной концентрации. Если необходимо установить значение вязкости при различных концентрациях (с разбавлением исходного раствора), измерения удобнее проводить в вискозиметре Уббелоде (рис. 4, б и в). Введение третьей трубки прерывает поток раствора в конце капилляра (создается так называемый «подвесной» уровень), поэтому время истечения жидкости не зависит от уровня раствора в резервуаре б.

При использовании вискозиметра Оствальда необходимо заливать в вискозиметр одинаковые количества раствора (или растворителя), чтобы уровень его в шарике был всегда один и тот же. В случае применения вискозиметра Уббелоде это условие необязательно, поэтому разбавление раствора можно проводить в самом вискозиметре.

Определение вязкости растворов с применением вискозиметров Оствальда и Уббелоде, изображенных на рис. 4, а и 4, б, требует значительного количества вещества, в то время как использование видоизмененного вискозиметра Уббелоде (рис. 4, в) позволяет обойтись небольшой навеской полимера (около 0,05 г).

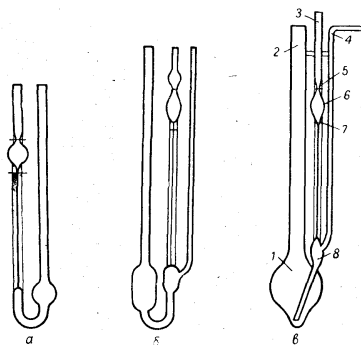


Рис. 4. Вискозиметры Оствальда (а) и Уббелоде с подвесным уровнем (б, в):
1 — резервуар; 2,3,4 — трубки; 5 и 7 — метки; 6 и 8 — шарики.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы:

Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом

Приборы

Вискозиметр

Термостат

Пипетка на 5 мл

Колбы емкостью 25 мл с притертыми пробками (4 шт.)

Секундомер

Резиновая груша

Реактивы:

Полимер

Растворитель

Методика определения:

Для измерения вязкости разбавленных растворов применяют капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелоде.

В вискозиметр через стеклянный фильтр наливают 10 мл растворителя, устанавливают вискозиметр в термостат и выдерживают при заданной температуре измерения 10-15 минут.

К капиллярной трубке вискозиметра присоединяют резиновую грушу и трижды промывают капилляр и измерительный шарик, всасывая жидкость на 1 см выше верхней метки. После этого снова заполняют капилляр и измерительный шарик и фиксируют по секундомеру время истечения

растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика. Время истечения определяют не менее пяти раз и берут среднее значение. Если результаты измерений отличаются более чем на 0,2 с их отбрасывают и соответственно увеличивают число измерений. Время истечения растворителя должно составлять примерно 100 с.

Определив время истечения чистого растворителя $t_{0 \text{ нач}}$, сливают растворитель через широкую трубку вискозиметра, выдавливая его из капилляра при помощи груши, а затем удаляют остатки растворителя водоструйным насосом, присоединенным к указанной трубке.

В сухой вискозиметр затем вносят градуированной пипеткой 10 мл раствора полимера определенной концентрации и снова устанавливают вискозиметр в термостат. После термостатирования в течение 15 минут промывают капилляр и измерительный шарик указанным выше способом и измеряют не менее 5 раз время истечения раствора t_1 .

Если $\eta_{\text{отн}}$ исходного раствора окажется значительно выше 1,5; то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя пипеткой определенное количество растворителя. Если $\eta_{\text{отн}}$ меньше 1,5; то готовят новый, более концентрированный раствор. Причем $\eta_{\text{отн}}$ наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1.

Таким образом, подобрав концентрации раствора полимера ($1,1 < \eta_{\text{отн}} < 1,5$), измеряют время истечения растворов полимера (t_1, t_2, t_3, t_4, t_5) пяти различных концентраций (C_1, C_2, C_3, C_4, C_5). Для раствора каждой концентрации проводят 5 измерений и определяют среднее значение.

По окончании измерения раствор выливают из вискозиметра. Затем 2-3 раза тщательно промывают растворителем капилляр и измерительный шарик вискозиметра, после чего проверяют время истечения растворителя $t_{0 \text{ кон}}$. Среднее значение t_0 должно воспроизводиться с точностью до 0,2-0,3 с. В противном случае время истечения растворов следует определить повторно после тщательной очистки вискозиметра.

Полученные результаты и выводы по работе:

Результаты измерений сводят в таблицу 1.

Форма записи результатов:

Объем залитого в вискозиметр растворителя _____ мл

Полимер _____

Температура _____

Вискозиметр № _____

Секундомер № _____

Время истечения растворов полимера

Время истечения растворов полимеров различных концентраций, с						
C_0 (чистый растворитель)	C_1 , г/100мл	C_2 , г/100мл	C_3 , г/100мл	C_4 , г/100мл	C_5 , г/100мл	C_0 (чистый растворитель)
$t_{0 \text{ нач.}}$	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	$t_{0 \text{ кон.}}$

На основании полученных данных находят относительную, удельную приведенную вязкость, логарифмическую приведенную вязкость и заносят данные в табл. 2.

Значения вязкости растворов полимеров

C , г/100мл	t , с	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$	$\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{C}$

На основании данных табл. 2 строят зависимости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ и $\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{C}$ от концентрации раствора полимера (рис. 5). Значение $[\eta]$ получают экстраполяцией прямых к нулевой концентрации. Из-за ошибок измерений прямые могут пересечь ось ординат в двух точках. В этом случае величину $[\eta]$ определяют как среднюю из двух полученных значений.

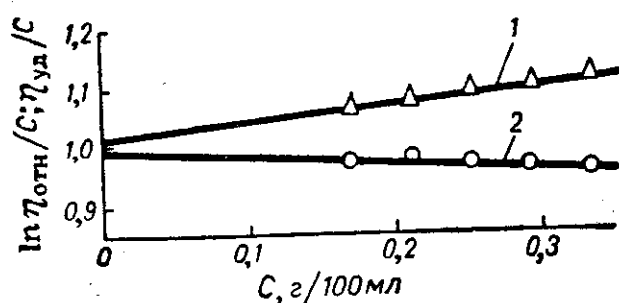


Рис. 5. Определение характеристической вязкости:

1 - зависимость $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ от C ; 2 - зависимость $\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{C}$ от C .

После определения $[\eta]$ рассчитывают молекулярную массу полимера по формуле Марка-Хувинка $[\eta] = KM^\alpha$. Значения констант находят в справочнике.

Для сравнения предлагается рассчитать молекулярную массу по уравнению Штаудингера. По выполненной работе сделать выводы

3. ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
1. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
2. Рафиков С.Р. и др. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
3. Шатенштейн А.И. и др. Практическое руководство по определению молекулярного веса и молекулярно-весаого распределения полимеров. М.: Изд-во "Химия", 1964.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	3
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	8
3. ЛИТЕРАТУРА	10

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Методическое пособие по выполнению лабораторных работ

Составители: Людмила Ивановна Бондалетова
Владимир Михайлович Сутягин

Рецензент: С.И. Кудинова, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии
основного органического синтеза химико-технологического
факультета Томского политехнического университета

Подписано к печати

Формат 60x84/16. Бумага ксероксная.

Плоская печать. Усл.печ.л. . Уч.-изд. л.

Тираж экз. Заказ N . Цена свободная.

ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ N 1 от 18.07.94.

Ротапринт ТПУ. 634034. Томск, пр. Ленина, 30.