

МИНОБРНАУКИ РОССИИ



САМАРСКИЙ
ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

Ка ф е д р а «Аналитическая и физическая химия»

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ*

Методические указания
к лабораторной работе № 11

Самара

**Самарский государственный технический университет
2017**

Печатается по решению методического совета ХТФ

УДК 543.18.076.5

Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений.

Метод. указания. /Сам. гос. техн. ун-т. Сост.: Кольцов Л.В., Лосева М.А.
Самара, 2017. 7 с.

В методических указаниях изложен один из методов определения молекулярной массы ВМС путем измерения вязкости раствора полимера.

Методические указания рассчитаны на студентов, изучающих курс в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 19.03.01, 19.03.02 и специалитета по направлениям 04.05.01, 18.05.01.

УДК 543.18.076.5

Составители: канд. хим. наук М.А. Лосева, канд. хим. наук Л.В. Кольцов
Рецензент: канд. тех.наук А.Г. Назмутдинов

© Л.В. Кольцов, М.А. Лосева,
составление 2017
© Самарский государственный
технический университет, 2017

Цель работы - определить вязкость растворов полимера, построить график зависимости вязкости от концентрации раствора, определить молекулярную массу полимера по вязкости его растворов.

Жидкости характеризуются наличием значительных сил взаимного притяжения молекул. Сопротивление, испытываемое жидкостью при движении одних слоёв её по отношению к другим – это **внутреннее трение** или **динамическая вязкость** жидкости. Величина, обратная динамической вязкости, - **текучесть**.

Если внутри жидкости взять два слоя (поверхность каждого S), находящегося на расстоянии Δl друг от друга, то чтобы передвинуть один из них параллельно другому со скоростью ΔV потребуется приложить силу:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{\Delta V}{\Delta l}, \quad (1)$$

где η – коэффициент внутреннего трения или **вязкость**;

$\frac{\Delta V}{\Delta l}$ - градиент скорости.

Если $S=1 \text{ см}^2$ и $\frac{\Delta V}{\Delta l} = 1$, то вязкость η есть сопротивление сил, необходимых для относительного передвижения двух слоев жидкости с поверхностью каждого в 1 см^2 при постоянном градиенте скорости, равном единице. Единица изменения динамической вязкости $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$.

Уравнение (1) – это уравнение Ньютона для вязкости **нормально вязких** или **ньютоновских** жидкостей.

Отношение вязкости исследуемой жидкости к вязкости воды – это относительная вязкость, которая обозначается $\eta_{\text{отн}}$.

Измеряется вязкость с помощью вискозиметров. Чаще других применяются капиллярные вискозиметры, с помощью которых вязкость определяется по скорости истечения жидкости за определенное время.

Если за время τ под давлением P через капилляр длиной l и радиусом r протекает объем жидкости V , то

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot V} - \text{уравнение Пуазейля.}$$

Им определяется так называемая **нормальная вязкость**, которой обладают чистые жидкости, истинные растворы и бесструктурные золи. Вязкость лиофильных растворов вследствие структурообразования обычно выше нормальной, вычисленной по уравнению (1). Эта, превышающая нормальную, часть вязкости является **структурной вязкостью** $\eta_{\text{стр}}$. Следовательно, вязкость раствора определяется по формуле:

$$\eta_{\text{раств.}} = \eta + \eta_{\text{стр.}}$$

Нагревание, механическое воздействие (перемешивание) и другие факторы, вызывающие распад мицелл (агрегатов) и разрушение структуры, могут понизить вязкость раствора до нормальной. Тогда вязкость раствора определяется по уравнению (1).

На вязкость раствора оказывает влияние также концентрация, природа растворенного вещества и растворителя, заряд частиц, количество и природа добавляемых электролитов и неэлектролитов, возраст раствора, рН среды и другие факторы.

Одна из характеристик полимера – его молекулярная масса, для определения которой можно применить:

1) вискозиметрический метод расчета по уравнению

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

2) осмометрический метод расчета по уравнению

$$\frac{\pi}{C} = \frac{R \cdot T}{M} + b \cdot c$$

где π – приведенное осмотическое давление,

b – константа уравнения;

3) оптический метод Дебая, основанный на измерении мутности разбавленных растворов высокомолекулярных соединений:

$$\frac{H \cdot C}{\tau} = \frac{1}{M} + 2 \cdot B \cdot C$$

где τ – мутность раствора; C – концентрация раствора; H и B – константы уравнения.

Согласно современным представлениям, достаточно гибкие макромолекулы в растворе находятся в виде статистических клубков, пропитанных растворителем. Наличие таких клубков с большим гидродинамическим диаметром, а также образование структур в растворе обуславлива-

ют аномальную зависимость вязкости растворов полимеров от их концентрации, не подчиняющуюся уравнению Эйнштейна. Вязкость растворов полимеров с *зацеплениями* очень высока [2].

Одним из наиболее простых методов определения молекулярной массы полимеров являются вискозиметрический метод, основанный на способности макромолекул повышать вязкость раствора тем больше, чем выше молекулярная масса растворенного вещества.

Определение вязкости растворов полимеров основано на измерении времени истечения жидкостей из капилляра вискозиметра. Расчёт проводят по уравнению Пуазейля (2). Если жидкость протекает через капилляр под действием собственного веса, то

$$P = \rho \cdot g \cdot h \quad (7)$$

где ρ – плотность раствора;

g – ускорение силы тяжести;

h – средняя высота столба жидкости, создающего гидростатическое давление P .

Подставляя значение P в уравнение Пуазейля и решая его относительно η , можно получить

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h \cdot \tau}{8 \cdot V \cdot l} \quad (8)$$

При использовании одного и того же вискозиметра и при работе с одним и тем же объёмом жидкости справедливо уравнение

$$\eta = K \cdot P \cdot \tau \quad (9)$$

где K – константа вискозиметра.

Отсюда, зная константу прибора и время истечения жидкости из капилляра, можно вычислить вязкость жидкости. Обычно при измерении вязкость раствора достаточно определить его относительную вязкость по формуле

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0} \quad (10)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ – вязкость раствора;

η_0 – вязкость растворителя;

ρ – плотность раствора;

τ_0 – время истечения растворителя;

ρ – плотность растворителя.

Для разбавленных растворов можно допустить, что плотность раствора близка к плотности растворителя и тогда

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (11)$$

где τ – время истечения определённого объёма раствора; τ_0 – время истечения того же объёма растворителя.

Необходимым условием использования уравнения Пуазейля для расчёта вязкости является ламинарность движения жидкости в капилляре. Турбулентность потока исключают соответствующим подбором диаметра и длины капилляра вискозиметра.

Удельная вязкость

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1 = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \quad (12)$$

Удельная вязкость показывает относительное приращение вязкости чистого растворителя при прибавлении к нему полимера.

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \eta_{\text{прив}} \quad (13)$$

где $\eta_{\text{прив}}$ – приведённая вязкость, т. е. относительное приращение вязкости, отнесённое к единице концентрации раствора.

Для разбавленных растворов полимеров широко используется зависимость удельной вязкости от концентрации: $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C + \dots$ - формула Хаггинса, включающая константу K' , которая характеризует взаимодействие полимера с растворителем. Чем хуже растворитель, тем лучше значения K' . Формула удобна для экстраполяции $[\eta]$ при бесконечном разбавлении.

Для разбавленных растворов высокомолекулярных веществ Штаудингер нашёл следующую связь между молекулярной массой растворённого вещества и вязкостью раствора:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = K \cdot M^\alpha, \quad (14)$$

где C – концентрация растворённого вещества в г на 100 см³ растворителя;

M – молекулярная масса растворённого вещества;

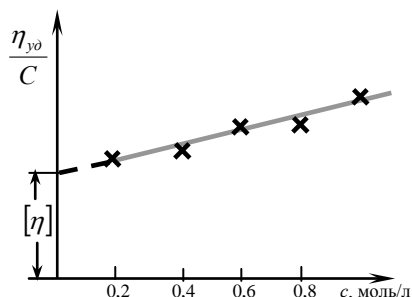
K и α – константы, характеризующие данный полимергомологический ряд в данном растворителе.

Величина $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \eta_{\text{прив}}$ не должна зависеть от концентрации. Однако опытные данные показывают (рис. 1), что указанная закономерность наблюдается только в сильно разбавленных растворах. Поэтому для расчёта пользуются величиной вязкости, не зависящей от концентрации раствора, т. е. *характеристической вязкостью* $[\eta]$;

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right) = [\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где $[\eta]$ – предельная приведённая вязкость бесконечно разбавленного раствора или характеристическая вязкость.

Для нахождения характеристической вязкости пользуются графическим методом (рис. 1): по оси ординат откладывают значения $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$, определённые опытным путём для разбавленных растворов полимера, а по оси абсцисс – соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости $[\eta]$.



Р и с. 1. Зависимость приведенной вязкости сильно разбавленных растворов ВМС от концентрации

Значение констант K и α для некоторых полимеров приводятся в табл. 1.

Уравнение Штаудингера (14) применимо только для полимеров со сравнительно короткими цепями или более длинными, не жёсткими, сохраняющими форму вытянутых палочек или слегка изогнутых. Величина K изменяется с изменением молекулярной массы и также зависит от природы растворителя. Если молекулы полимера очень длинные, то они свёртываются в клубок, при этом сопротивление течению уменьшается и зависимость вязкости от молекулярной массы отклоняется от прямолинейной.

Величина, характеризующая свёртывание макромолекул в растворе (т. е. гибкость цепей), – α . Для жёстких молекул, близких к палочкообразной

форме, $\alpha=1$, для гибких молекул, близких к сферической формуле, $\alpha=0,5$ и т. д.

Таблица 1

Значения постоянных К и α для некоторых полимеров

№ п/п	Полимер	Формула основного звена	Растворитель	$K \cdot 10^4$	α
1	Натуральный каучук	C_5H_8	Толуол	5,02	0,67
2	Полистирол	C_8H_8	Толуол	3,7	0,62
3	Поливиниловый спирт	C_2H_3OH	Вода	5,9	0,67
4	Метилцеллюлоза		Вода	2,8	0,62
5	Оксиэтилцеллюлоза		Вода	3,7	0,80
6	Полиметилметакрилат	$C_5H_8O_2$	Хлороформ	0,49	0,82
7	Ацетилцеллюлоза	$C_{12}H_{16}O_2$	Ацетон	1,49	0,82
8	Поливинилацетат	$C_4H_6O_2$	Ацетон	2,8	0,67

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Приборы и реактивы:

- 1) вискозиметр Уббелодде;
- 2) термостат;
- 3) пипетки для дистиллированной воды и раствора полимера, 2 шт.;
- 4) 6 стаканчиков;
- 5) 1%-ный раствор поливинилового спирта или раствора ВМС;
- 6) секундомер.

Для построения графика $\frac{\eta_{sp}}{C} = f(C)$ (см. рис. 1) приготавливают серию концентраций поливинилового спирта разбавлением 1%-ного исходного раствора (см. табл. 2). Измеряют время истечения воды τ_0 с помощью капиллярного вискозиметра (рис. 2), тщательно промытого водой.

Капиллярные вискозиметры используют для исследования реологических свойств относительно невязких жидкостей. Существует много конструкций капиллярных вискозиметров. Для получения реологических кривых чаще применяют вискозиметр Уббелодде (см. рис. 2).

Вискозиметр Уббелодде представляет собой V-образную трубку, с шариками 2, 3, расположенными в одном колене, и 5 в другом. В

одном из колен находится капилляр 4, через который исследуемая жидкость под давлением перетекает из шарика 3 в шарик 5. В широкое колено 6 вискозиметра наливают 15 мл дистиллированной воды и с помощью резиновой трубки 1 или груши прокачивают её в шарик 2 примерно до середины. Затем трубку 1 отпускают и жидкость свободно протекает через капилляр 4 в шарик 5. Замеряют время прохождения мениска жидкости от метки *a* до метки *b*.

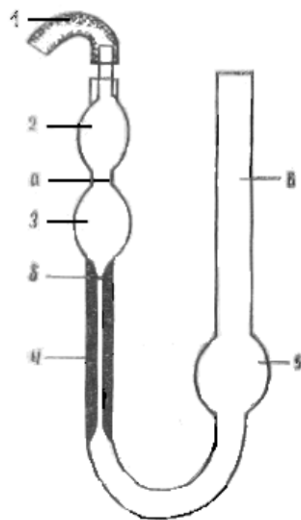
Возможен второй вариант замера. 15 мл воды заливают в широкое колено вискозиметра, который затем помещают в термостат таким образом, чтобы верхняя метка была ниже уровня воды, и выдерживают 5 или 7 мин. Затем с помощью каучуковой трубки 1, надетой на конец узкого колена,

или с помощью груши передавливают жидкость из широкого колена в узкое выше верхней метки *a*, вынув грушу или опустив конец каучуковой трубки, дают жидкости свободно течь. При прохождении уровня жидкости через нижнюю метку *b* секундомер выключают. Измерения времени протекания жидкости производят несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,5 с. Описанным выше способом измеряют время истечения растворов, начиная с дистиллированной воды, а затем с самого разбавленного. Отсчёт повторяют 5 раз, после чего вычисляют среднее значение времени истечения:

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3}{3} \quad (15)$$

Результаты эксперимента заносят в табл. 3. Строят график зависимости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ от *C* и находят $[\eta]$ как начальную ординату посредством экстраполяции.

Для вычисления молекулярной массы применяют уравнение (14) в логарифмической форме:



Р и с. 2. Капиллярный вискозиметр Уббелюде

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} \quad (16)$$

Подставляя значения K и α из табл. 1, находят и вычисляют молекулярную массу полимера.

Таблица 2

Приготовление растворов поливинилового спирта различных концентраций

Номер стакана	1	2	3	4	5	6
Количество исходного 1%-ного раствора поливинилового спирта, мл.	0	3	6	9	12	15
Количество воды, мл.	15	12	9	6	3	0
Концентрация полученного раствора	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1

Экспериментальные данные

№ п/п	Исходная концентрация	τ, c				$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$
		1	2	3	$\tau_{ср}$		
1	0						
2	0,2						
3	0,4						
4	0,6						
5	0,8						
6	1						
7	...						

Контрольные вопросы

1. Какие жидкости называются ньютоновскими? Напишите уравнение Ньютона для течения жидкостей. Объясните физический смысл входящих в него параметров. Нарисуйте кривые течения и вязкости для ньютоновских систем.
2. Каково принципиальное устройство капиллярного вискозиметра? Напишите уравнение Пуазейля для объёмной скорости движения жидкости в капилляре.
3. Каковы виды вязкости растворов, единицы измерения, методы измерения вязкости?
4. Какие факторы и как влияют на вязкость жидкостей?
5. Перечислите методы определения молекулярной массы полимеров. Напишите формулы расчёта молекулярной массы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
2. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир., 2000. – 192 с.
3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1992. – 414 с.
4. Зимон А.Д. Коллоидная химия. – М.: Агар. 2001. 320 с.
5. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – М.: “Лань”, 2003. – 336 с.

Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений

Составители: *КОЛЬЦОВ Леонид Валентинович*
ЛОСЕВА Марина Анатольевна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка: М.А. Лосева

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бум. типогр.
№2. Усл.п.л. 0,7. Уч.-изд.л. 0,5.

Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии Самарского
Государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8