

## Měření střední molární hmotnosti polymeru na základě Markovy-Houwinkovy rovnice - [MH]

(Oldřich Holeček, Andra Nistor, Martin Kroupa)

### 1. Úvod

Molární hmotnost patří mezi nejdůležitější charakteristiky polymerů. Protože všechny polymery (až na nepatrné výjimky) jsou směsí látek o různém stupni polymerace, a tedy nestejných molárních hmotnostech (polymerhomologů), lze polymeru přisoudit pouze vhodně definovanou průměrnou molární hmotnost. Stanovení molární hmotnosti je vždy založeno na měření nějaké fyzikální vlastnosti. Podle toho, jaká fyzikální vlastnost je měřena, mohou být získány různé střední molární hmotnosti polymerů. Nejvíce používané střední hodnoty jsou početně střední molární hmotnost  $M_n$ , kterou zjistíme například měřením osmotického tlaku roztoků polymerů, a hmotnostně střední molární hmotnost  $M_w$ , která se dá získat měřením rozptylu světla. Početně střední hodnota je vždy menší než hmotnostní střed, neboť se nejvíce uplatňují nízké frakce, které obsahují relativně velký počet částic, kdežto v druhém případě se naopak nejvíce uplatňují těžší podíly. V této práci budeme stanovovat viskozitně střední molární hmotnost  $M_v$ , pro kterou platí

$$M_n < M_v < M_w \quad (1)$$

### 2. Teorie

Markova-Houwinkova rovnice udává vztah mezi limitním viskozitním číslem roztoku polymeru a viskozitně střední molární hmotností polymeru. Má tvar

$$[\eta] = KM_v^a \quad (2)$$

kde  $[\eta]$  je limitní viskozitní číslo,  $M_v$  viskozitně střední molární hmotnost obvykle v  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $K$ , a  $a$  jsou konstanty charakteristické pro každou dvojici polymer/rozpouštědlo. Tyto konstanty byly zjištěny pro velký počet v praxi významných polymerů a rozpouštědel a lze je nalézt v literatuře. Stačí tedy určit z experimentů limitní viskozitní číslo a viskozitně střední molární hmotnost lze spočítat z rovnice (2).

Pro určení limitního viskozitního čísla musíme změřit dynamickou viskozitu čistého rozpouštědla  $\eta_0$  a viskozitu  $\eta$  několika roztoků polymeru o různé koncentraci  $c$ . Z naměřených dat postupně vypočteme relativní viskozitu  $\eta_{\text{rel}}$

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3)$$

inkrement relativní viskozity  $\eta_i$  (jiný užívaný termín je specifická viskozita)

$$\eta_i = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (4)$$

a redukovanou viskozitu  $\eta_{\text{red}}$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_i}{c} \quad (5)$$

kde  $c$  je koncentrace polymeru v roztoku. Koncentraci  $c$  je zvykem v Evropě vyjadřovat v gramech na 100 ml roztoku, v USA v gramech na litr roztoku. Limitní viskozitní číslo je definováno jako limita redukované viskozity pro  $c \rightarrow 0$ . Obvykle se zjišťuje grafickou extrapolací naměřených hodnot  $\eta_{\text{red}}$  k nulové koncentraci.

Aby se extrapolace zpřesnila, používá se následující postup. Kromě už zavedených veličin odvozených z viskozity se definuje ještě inherentní viskozita vztahem

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} \quad (6)$$

Redukovaná a inherentní viskozita mají pro koncentraci  $c$  blížící se k nule stejnou limitu rovnou  $[\eta]$ , takže limitní viskozitní číslo je možné hledat jako průsečík křivek závislostí těchto veličin na koncentraci. Bohužel tento postup nevede vždy k cíli, často se obě křivky protínají pod tak malým úhlem, že je přesnější extrapolovat závislost redukované viskozity na koncentraci k nulové hodnotě koncentrace.

Správnost tvrzení, že redukovaná a inherentní viskozita mají pro nulovou koncentraci stejnou limitu snadno nahlédneme, uvědomíme-li si, že z rovnice (4) plyne

$$\eta_{\text{rel}} = \eta_i + 1 \quad (7)$$

přítom pro  $c \rightarrow 0$  zřejmě  $\eta_i \rightarrow 0$  a pro malé hodnoty  $\eta_i$  platí

$$\ln(\eta_i + 1) \approx \eta_i \quad (8)$$

### 3. Cíl práce

Zjistit viskozitně střední molární hmotnost vzorku polymeru ze změřeného limitního viskozitního čísla

### 4. Popis zařízení

Viskozitu budeme měřit na průtokovém Ubbelohdeho viskozimetru. Měření viskozity tímto typem viskozimetrů je založeno na Hagenově-Poiseuilleově rovnici

$$\frac{8\eta L \Delta V}{\Delta \tau} = \pi r^4 \Delta p \quad (9)$$

kde  $L$  je délka trubky o poloměru  $r$ , kterou proteče objem kapaliny  $\Delta V$  za dobu  $\Delta \tau$  při rozdílu tlaků mezi konci trubky  $\Delta p$ . Rovnice (7) platí v ustáleném laminárním režimu proudění pro  $r/L \ll 1$ .

Je-li rozdíl tlaků roven hydrostatickému tlaku sloupce měřené kapaliny o hustotě  $\rho$  a výšce  $\Delta h$ , platí

$$\Delta p = \Delta h \rho g \quad (10)$$

Kombinací vztahů (9) a (10) dostáváme

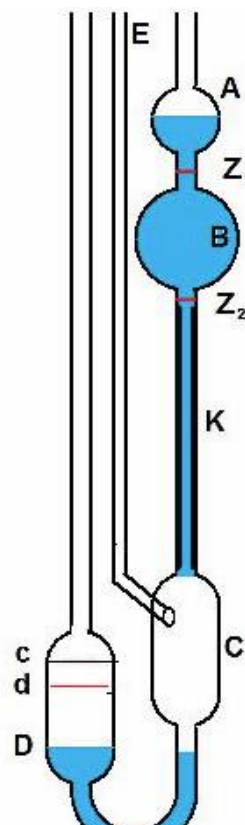
$$v = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8L\Delta V} \Delta\tau \quad (11)$$

kde  $v$  je kinematická viskozita. Protože lze zajistit, aby všechny veličiny na pravé straně rovnice (11) kromě  $\Delta\tau$  byly při dané teplotě konstantní, můžeme psát

$$v = K_v \Delta\tau \quad (12)$$

kde hodnota konstanty  $K_v$  je obecně pro každý viskozimetr a každou teplotu jiná.

Schéma Ubbelohdeho viskozimetru je na obrázku 1. Do nejširší trubice spojené s nádobkou **D** se vpraví injekční stříkačkou takové množství vzorku, aby jeho hladina byla mezi ryskami **c** a **d** (je to přibližně 15 ml). Pak se viskozimetr zavěsí za skleněnou spojku mezi trubicemi do temperovaného boxu. Je třeba alespoň 15 minut vyčkat, než je vzorek vytemperován na požadovanou teplotu. Na trubici **A** se nasadí hadička spojená s gumovým balonkem nebo injekční stříkačkou, trubice **E** se ucpe prstem a vzorek (označený v Obr.1 modrou barvou) se nasaje až těsně nad nejvyšší rozšíření trubice **A**. Po uvolnění trubice **E** zaujme za několik sekund vzorek polohu vyznačenou na Obr.1. Jakmile se tak stane, uvolníme i trubici **A**, (nejlépe tak, že sejmem balonek z hadičky, při stahování hadičky z trubice **A** hrozí poškození viskozimetru, děláme to tedy co nejméně) a vzorek začne protékat kapilárou **K**. Změříme čas  $\Delta\tau$ , za který proteče objem mezi ryskami **Z<sub>1</sub>** a **Z<sub>2</sub>**, a dosadíme do rovnice (12).



Obr. 1: Ubbelohdeho viskozimetr

## 5. Postup práce

Na začátku laboratorního cvičení dostane pracovní skupina vzorek polymeru a formulář protokolu, kde jsou uvedeny experimentální podmínky, za kterých se má vzorek proměřovat a údaje potřebné k vyhodnocení experimentů.

V temperovaném boxu nastavíme požadovanou teplotu, než se ustaví, připravíme si pět roztoků vzorku o koncentracích uvedených na formuláři protokolu, tak abychom měli nejméně 100 ml každého roztoku.

Postupem popsáním v předcházejícím odstavci změříme pro každou koncentraci nejméně tři hodnoty  $\Delta\tau$  takové, aby jejich rozpětí nepřevyšovalo 2% z nejvyšší naměřené

hodnoty (první hodnotu po nalití vzorku většinou nelze použít). Ty zapíšeme do formuláře protokolu, vypočteme z nich průměr a ten dosadíme do rovnice (12).

Před nalitím každého dalšího vzorku vypláchneme viskozimetr dvakrát 5 ml nového vzorku. Po skončení práce důkladně umyjeme viskozimetr horkou vodou, vypláchneme destilovanou vodou a nakonec ethanolem. Pak jej zavěsíme za spodní oblouk „hlavou dolů“ do temperovaného boxu.

## 6. Zpracování výsledků

Začneme tím, že pro danou dvojici rozpouštědlo - polymer zjistíme hodnoty konstant rovnice (2) (buď je máme v zadání práce, nebo si je najdeme v literatuře). Podle toho v jakých jednotkách jsou tabelovány, volíme jednotky pro koncentraci. Koncentrace nejčastěji bývá v gramech polymeru ve 100 ml roztoku, limitní viskozitní číslo má jednotku rovnou převrácené hodnotě jednotky použité koncentrace. Provedeme výpočty podle rovnic (3) až (6),  $\eta_{red}$  a  $\eta_{inh}$  vyneseme do grafu proti koncentraci a extrapolujeme na nulovou koncentraci. Podle rovnice (2) vypočteme viskozitně střední molekulovou hmotnost polymeru.

O výsledcích měření sepište zprávu, která bude obsahovat vyplněný formulář, všechny potřebné výpočty (třeba v podobě vytištěné tabulky z Excelu), graf závislosti  $\eta_{red}$  a  $\eta_{inh}$  na koncentraci a příklad výpočtu a tu odevzdejte ji při následujícím laboratorním cvičení. Příklad výpočtu obsahuje každý použitý vztah a do něj jednou explicitně dosazeno.

## 7. Bezpečnostní pokyny

1. Při stahování gumové hadičky z trubice **A** si přidržujte druhou rukou tuto trubici. Pokud budete viskozimetr držet kdekoliv jinde, pravděpodobně ji ulomíte.
2. Při ucpávání trubice **E** prstem si ji přidržujte palcem a dalším prstem téže ruky.

## 8. Kontrolní otázky

1. Proč se střední molární hmotnosti stanovené různými metodami liší?
2. Které veličiny v rovnici (9) se musí udržovat konstantní a jak se toho dosahuje v Ubbelohdeho konstrukci?
3. Proč se při zjišťování limitního viskozitního čísla vychází z grafu závislosti jak redukované, tak inherentní viskozity na koncentraci?
4. Jaké mohou být příčiny nesprávných výsledků při měření na průtokových viskozimetrech?