

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

**Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Аналіз полімерів”**

Лабораторна робота № 3

**Визначення віскозиметричним методом
молекулярної маси та числа Фікентчера для ПВХ**

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № ___ від “___” _____ 2019 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготували _____ Хацевич О.М., Федорченко С.В.

**Івано-Франківськ
2019**

В даних методичних вказівках описана лабораторна робота, виконання якої дозволить студентам отримати певні навички в проведенні точного аналітичного експерименту і обробці експериментальних даних для формування навичок самостійної роботи хіміка-аналітика.

Теоретична частина роботи містить відповідний теоретичний матеріал і опрацьовується студентами, в основному, самостійно. Практична частина включає лабораторну роботу, при виконанні яких студент ознайомлюється з апаратурою, технікою виконання аналізу. Особлива увага приділяється описанню техніки хімічного експерименту, розбору умов проведення реакцій, методикам визначення, правилам та способам розрахунків.

Порядок виконання лабораторних робіт.

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику апаратури, приладів, методику виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методику її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання апаратури, хімізму процесу і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту.
7. Скласти після виконання лабораторної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, навести графіки на міліметровому папері, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3

1. ТЕМА: віскозиметричне визначення молекулярної маси полімеру з використанням віскозиметра ВПЖ-4 та важливої технологічної характеристики полімеру – числа Фікентчера.

2. МЕТА: визначити молекулярну масу ПВХ та технологічний показник – число Фікентчера поліхлорвінілу віскозиметричним методом.

2.1. У результаті проведення лабораторного заняття студенти повинні:

знати

визначення поняття “полімер”, “мономер”, “структурна ланка”, “ступінь полімеризації”, “молекулярна маса”, “в’язкість”;

- рівняння Марка-Хувінка (зв'язок характеристичної в'язкості розчину полімеру з молекулярною масою полімеру); формули для визначення відносної, питомої і приведеної в'язкості, зв'язок між ними; формули для визначення константи Фікентчера;
- принцип роботи віскозиметра ВПЖ-4 і напрямки його використання;
- методику проведення даної роботи;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

вміти

- працювати на віскозиметрі ВПЖ-4;
- провести дослідження розчинів: визначити час витікання з віскозиметра ВПЖ-4 розчинів ПВХ різних марок і різної концентрації; розрахувати їх відносну, питому і приведену в'язкість, визначити константу Фікентчера для даної марки ПВХ;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- фронтальне опитування, виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань;
- виконання лабораторної роботи;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення звіту (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

1. Полімер ПВХ – 1 г.
2. Циклогексанон – 200 мл.
3. Віскозиметр Освальда (капілярний скляний ВПЖ-4).
4. Мірні колби місткістю 25 мл – 3 шт.
5. Секундомір.

6. Лабораторний штатив.
7. Лійка Шота.
8. Гумова груша.
9. Гумова трубка, затискувачі.
10. Бюкси.
11. Аналітичні ваги.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Полідисперсність і середня молекулярна маса полімерів

Під час полімеризації або поліконденсації утворюються полідисперсні продукти, які є сумішшю молекул з різною молекулярною масою. Це відбувається тому, що реакція закінчення росту макрорадикала або макромолекули має статистичний характер. На сьогодні полімерами, що мають однакову будову і величину молекулярних мас є тільки деякі натуральні полімери (нуклеїнові кислоти або певний вид білку), синтез яких чітко контролюється живими організмами.

Оскільки величина молекул є неоднаковою, при визначенні молекулярної маси полімерів отримуємо її **середні** значення. Для того самого зразка полідисперсного полімеру можна визначити декілька середніх значень молекулярної маси, які відрізняються одне від одного залежно від методу проведення досліджень і розрахунків. Найчастіше визначають **середньочислову, середньовагову і середньовіскозиметричну (середньов'язкісну)** молекулярну масу досліджуваного полімеру.

Основними методами визначення молекулярної маси, що ґрунтуються на вивченні властивостей розведених розчинів, є наступні методи: осмометричний, світлорозсіяння, віскозиметричний, ультрацентрифугування та дифузії.

Користуючись одним із методів, можна визначити середньочисельну молекулярну масу, користуючись іншим – середньовагову.

Осмометричний метод дає середньочисельне значення молекулярної маси, що пов'язано із залежністю осмотичного тиску від мольної концентрації, тобто від числа молекул.

Метод світлорозсіяння дає середньовагове значення. Близькими до середньовагового є значення молекулярної маси, визначені за методом ультрацентрифугування і дифузії.

При вимірюванні молекулярної маси віскозиметричним методом одержують середньов'язкісну молекулярну масу.

Найчастіше використовують визначення молекулярної маси віскозиметричним методом. В'язкість розчину полімеру залежить від величини

макромолекули. Гранична (максимальна, характеристична) в'язкість $[\eta]$ є пропорційною до молекулярної маси в степені a . Тому середньовіскозиметрична молекулярна маса M_v дорівнюватиме:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

4.2. Віскозиметричний метод

В'язкість – властивість рідин та газів чинити опір переміщенню однієї їх частини відносно іншої під час зсуву та інших видів деформацій. Кількісною характеристикою в'язкості є динамічна в'язкість.

Динамічна в'язкість вимірюється силою, яку відчуває одиниця поверхні з боку іншого шару, при відстані між ними рівній одиниці довжини і взаємно переміщуваних відносно один одного зі швидкістю, що дорівнює одиниці. В системі СІ одиниця в'язкості – паскаль-секунда (Па · с), $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П}$. В системі СГС за одиницю динамічної в'язкості приймають 1 пуаз (П) = $1 \text{ г/см} \cdot \text{с}$. В'язкість води при $20,5^\circ \text{C}$ дорівнює $0,01 \text{ П}$, що становить 1 сантипуаз.

Розбавлені розчини оцінюють **характеристичною в'язкістю $[\eta]$** – це граничне значення в'язкості розчину при концентрації, що прямує до нуля, $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta$.

Характеристична в'язкість залежить лише від природи полімеру і не залежить від його концентрації.

Одна із важливих особливостей розчинів полімерів полягає в тому, що їх в'язкість значно більша за в'язкість розчинів низькомолекулярних речовин. Навіть розбавлені розчини їх малотекучі в порівнянні з чистим розчинником.

Значення їх характеристичної в'язкості значно перевищує таке для відповідного чистого розчинника і пропорційне зміні молекулярної маси полімеру. Тому для систем полімер-розчинник можна застосувати віскозиметричний метод визначення молекулярної маси, який є найпростішим і не потребує значних витрат часу.

Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси ґрунтується на залежності в'язкості розведених розчинів полімерів від молекулярної маси. Дана залежність може бути виражена формулою Марка–Хувінка:

$$[\eta] = \overline{M}_v^a \cdot K$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість,

\overline{M}_v – середньовіскозиметрична молекулярна маса розчину полімеру,

K – константа, яка залежить від природи розчинника і полімеру,
 a – константа, яка характеризує форму макромолекул і пов'язана з гнучкістю їх ланцюгів і ступнем згорнутості. Значення a міститься в межах 0,5–0,8.

Константи K і a визначають шляхом вимірювання в'язкості різних фракцій даного полімеру з відомими молекулярними масами. Для більшості полімерів, що мають застосування на практиці, ці дані були визначені і описані в літературі. Використовуючи ці довідникові дані, необхідно звертати увагу на те, для якого полімеру і розчинника ці константи були визначені, при якій температурі було проведено вимірювання, а також в яких одиницях (г/мл чи г/100 мл) була виражена концентрація розчину. Константи K і a можуть інколи відрізнятися для різних інтервалів молекулярних мас даного полімеру. Вимірювання необхідно проводити в умовах, за яких були визначені ці константи.

Вимірювання в'язкості проводять у віскозиметрі Освальда (рис.1), який має форму U-подібної трубки. Одне із плечей віскозиметра має капіляр завдовжки кілька сантиметрів. Діаметр капіляра має бути підібраний так, щоб час проходження через капіляр чистого розчинника становив не менше 100 секунд. Вимірювання проводять у термостаті.

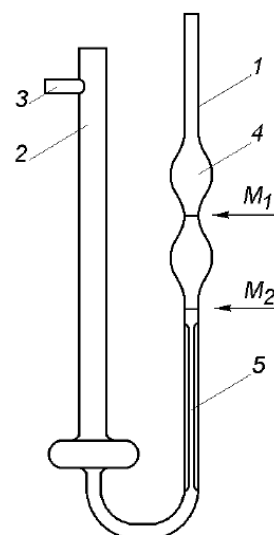


Рис. 1. Віскозиметр Освальда (ВІЖ-4):
 1 – вузька трубка, 2 – широка трубка,
 3 – відвідна трубка, 4 – кулькові ємності,
 5 – капілярна трубка; M_1 і M_2 – позначки

Якщо відомий час проходження рідини через капіляр, то за формулою Пуазейля можна розрахувати в'язкість рідини:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot h \cdot \rho \cdot g}{8 \cdot V \cdot l} \cdot t$$

де V – об'єм рідини з в'язкістю η за час t секунд при товщини капіляру r і довжині l під тиском стовпа рідини заввишки h і густини ρ , помноженій на g – земне прискорення.

У нашому випадку необхідна **відносна в'язкість η_r** , тобто відношення в'язкості розчину до в'язкості розчинника.

Замість неї можна використати відношення часу проходження розчину t через капіляр до часу проходження чистого розчинника t_s , оскільки густина ρ

розчинника і розчину приблизно однакові, а величини V, l, r, h, g , а також $\pi/8$ в обидвох вимірюваннях є однаковими.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \cong \frac{t}{t_s}$$

Далі розраховують приріст відносної в'язкості (питому в'язкість):

$$\eta_i = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \cong \frac{t - t_s}{t_s} = \frac{t}{t_s} - 1$$

і приведену в'язкість:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_i}{C}$$

де C – концентрація розчину в г/мл (згідно з рішенням IUPAC) або в г/100 мл розчину (дане позначення часто зустрічається в літературі).

Після виконання вимірювань щонайменше для трьох різних концентрацій наносять значення приведеної в'язкості на графік залежності $\frac{\eta_i}{C}$ від C і екстраполяцією знаходять характеристичну в'язкість $[\eta] = \frac{\eta_i}{C}$ для $C \rightarrow 0$ (рис. 2).
Значення $[\eta]$ можна також знайти, відкладаючи на графіку значення $\lg \frac{\eta_r}{C}$ і екстраполюючи до нульової концентрації.

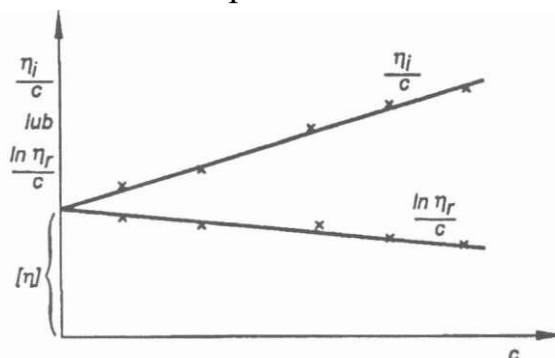


Рис. 2. Графік залежності в'язкісного числа η_i/c від концентрації розчину полімеру C

4.2. Визначення числа Фікентчера

Фікентчер встановив між концентрацією C , вираженою в грамах на 100 мл розчину, і логарифмом відносної в'язкості таку залежність (при $\eta_r = z$):

Значення k розраховують за формулою:

$$\frac{\lg z}{c} = \frac{75k^2}{1+1,5kc} + k,$$

де k – величина, що не залежить від концентрації розчину, характерна для даного полімеру; ця величина є **мірою середнього** ступеня полімеризації, тому що вона пов'язана з відносною в'язкістю, яка залежить від середньої молекулярної маси полімеру,

$\eta_r = z$ – відносна в'язкість розчину ПВХ при 25°C,

C – концентрація розчину (0,5 чи 1 г полімеру в 100 мл циклогексанону чи дихлоретану).

У технологічній практиці ММ полімеру характеризують константою K_ϕ (константа Фікентчера): $K_\phi = 1000 \cdot k$

Величина K_ϕ практично постійна для розчинів полімерів різних концентрацій, незначно залежить від температури вимірювання, однак сильно змінюється з природою розчинника.

Чим більша величина цієї константи, тим вищий ступінь полімеризації полімера і ММ, а це позитивно відображається на міцності полімера. Але в той же час використання полімера з високою ММ утруднює його переробку.

Число Фікентчера використовують виключно в техніці, найчастіше для характеристики поліхлорвінілу і целюлози.

5. ЗМІСТ РОБОТИ.

5.1. Визначення молекулярної маси ПВХ віскозиметричним методом з використанням віскозиметра Освальда

Завдання до роботи

1. Приготувати розчини полімеру.
2. Визначити час витікання розчинів і розчинника з віскозиметра (t , с).
3. Розрахувати за відповідними формулами відносну, питому, приведену в'язкості полімеру.
4. Побудувати на міліметровому папері графік залежності приведеної в'язкості полімеру від концентрації розчину, за яким визначити характеристичну в'язкість полімеру.
5. За відповідною формулою розрахувати молекулярну масу полімеру.
6. Зробити висновки по роботі.

Знаходимо в літературі константи K і a для досліджуваного полімеру, а також дані, що стосуються способу проведення вимірювань (розчинник, температура, інтервал молекулярних мас, для яких визначені вище наведені константи і розмірність концентрації).

Три зважені на аналітичній вазі зразки полімеру розчиняють в мірних колбах таким чином, щоб отримати розчини з концентраціями полімеру, близькими до 0,002 г/мл, 0,005 г/мл 0,0075 г/мл і 0,01 г/мл. Розраховують точно концентрації отриманих розчинів. Оскільки полімери розчиняються повільно,

перед вимірюванням необхідно з'ясувати, чи даний зразок повністю розчинився.

Воду в термостаті нагрівають до температури вимірювання. Занурюють мірні колби і витримують їх в термостаті (для температури 25°C приблизно 10-15 хвилин) для нагрівання розчину до певної температури. Віскозиметр встановлюють так, щоб капіляр був в точно вертикальному положенні.

Віскозиметр ретельно миють хромовою сумішшю, потім великою кількістю гарячої води, обполіскую дистильованою водою, спиртом і сушать. До детально промитого і висушеного віскозиметра вводять за допомогою гумової груші 7 мл розчинника. Далі дозволяють рідині вільно витікати через капіляр. Секундоміром вимірюють час, за який рівень рідини у віскозиметрі пройде від верхньої до нижньої позначки. Для чистого розчинника цей час повинен становити 100 або дещо більше 100 секунд. При меншому часі помилка досліду буде значною, а при довшому за 100 секунд вимірювання займе дуже великий проміжок часу. У такому випадку необхідно використати віскозиметр з іншим діаметром капіляра.

Необхідно визначити декілька разів час проходження рідини через капіляр і прийняти середнє значення (результати занести у таблицю 1). Далі капіляр промивають, висушують і повторюють досліди для кожного з приготовлених розчинів. Кількість внесеного у віскозиметр розчину повинна бути така сама, як і чистого розчинника.

Таблиця 1.

Час витікання розчинів полімерів

Концентрація розчину, %	t_1, c	t_2, c	t_3, c	$t_{ср}, c$
Розчинник				
C ₁ ПВХ				
C ₂ ПВХ				
C ₃ ПВХ				
C ₄ ПВХ				

На основі вимірювань розраховують відносну, питому, приведену в'язкості полімеру (результати занести у таблицю 2).

Таблиця 2

Значення в'язкості розчинів полімерів

C, Г/МЛ	$t_{ср}, c$	η_r	η_i	η_{red}	$lg \frac{\eta_r}{C}$

Будують графік залежності $\frac{\eta_i}{C}$ від C і екстраполяцією знаходять максимальне в'язкісне число $[\eta] = \frac{\eta_i}{C}$ при $C \rightarrow 0$ (рис. 2).

Середню віскозиметричну молекулярну масу розраховують за рівнянням Марка-Хувінка. Логарифмуючи рівняння, отримують:

$$\begin{aligned} \lg[\eta] &= \lg K + a \lg M, \\ \lg M &= (\lg[\eta] - \lg K) / a, \end{aligned}$$

і молекулярну масу полімеру знаходять як антилогарифм величини $\lg M$.

5.2. Визначення числа Фікентчера для ПВХ

Готують 0,5% розчин полімеру в циклогексаноні і визначають при 25°C його відносну в'язкість:

$$\eta_r = z = \frac{t}{t_s}$$

(за наведеною в п. 5.1. методикою визначення молекулярної маси полімеру віскозиметричним методом).

Розраховують значення z , і за відповідною таблицею знаходимо значення K_ϕ .

5.3. Статистична обробка результатів аналізу

Визначіть інтервал надійності значень визначуваної величини і відносну похибку середнього результату даного методу.

Мета всіх аналітичних досліджень – знаходження результатів, найбільш близьких до істинного вмісту речовини у пробі. Загальну похибку методу можна оцінити з допомогою статистичної обробки результатів.

При проведенні кількісного аналізу важливе місце належить його відтворюваності і правильності (достовірності), які тісно пов'язані з метрологічними параметрами хімічних реакцій, аналітичних приладів і вимірювачів.

Відтворюваність аналізу – це якість аналізу, яка відображає близькість один до одного одержаних результатів аналіз, зумовлюється випадковими похибками.

Правильність визначення відображає ступінь близькості одержаного результату аналізу до дійсного значення, наприклад, істинного вмісту речовини в аналізованому зразку, зумовлюється систематичними похибками.

Для статистичної обробки необхідно визначити ряд метрологічних характеристик:

- середнє арифметичне x_c ;

- **стандартне відхилення результатів S** – цей критерій найчастіше використовують для оцінки відтворюваності методу аналізу, характеризує розсіювання результатів відносно середнього

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}},$$

де $d_i = x_c - x_i$;

- **інтервал надійності** значень визначуваної величини або довірчий інтервал – інтервал, в якому з заданою довірчою ймовірністю α знаходиться істинне значення визначуваної величини – знаходять як

$$x_c \pm \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{\alpha} \cdot (n-1)$$

ε – похибка середнього результату аналізу;

$t_{\alpha} \cdot (n-1)$ – критерій Стюдента, який знаходять за таблицями для вибраних значень α і $(n-1)$;

α – довірна ймовірність, відповідність експериментального значення істинній величині. В аналітичній практиці зазвичай її приймають за 0,95;

$(n-1)$ – число ступенів свободи експерименту (число паралельних вимірювань мінус одиниця).

- **відносну похибку середнього результату** (правильність результатів аналізу):

$$\delta_c = \frac{\varepsilon}{x_c} \cdot 100\% .$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дати визначення понять «полідисперсність», «молекулярно-масовий розподіл», «середня молекулярна маса», «в'язкість».

2. Суть і практичне значення віскозиметричного методу визначення молекулярної маси полімеру.

3. Що визначає характеристична в'язкість полімеру в розчині, як вона пов'язана з молекулярною масою полімеру?

4. Як обчислити питому, приведену, характеристичну в'язкість розчину ВМС?

5. Поясніть практичне використання константи Фікентчера.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів /Колективна праця під редакцією І. Словіковської. – Варшава: видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
3. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
4. Рафиков С.Р. и др. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
5. Шатенштейн А.И. и др. Практическое руководство по определению молекулярного веса и молекулярно-весевого распределения полимеров. М.: Изд-во "Химия", 1964.