

A4.06

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Lepkościowo średnia masa molowa polimeru

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Związki wielkocząsteczkowe – podział, ogólna charakterystyka.
2. Pojęcie średniej masy molowej makrocząsteczek.
3. Lepkość cieczy.
4. Metody pomiaru lepkości.

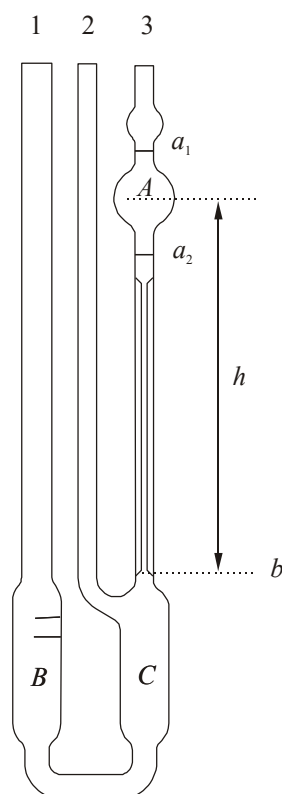
Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Pigoń K., Ruziewicz W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
4. Barrow G., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1973.
5. Praca zbiorowa pod red. Basińskiego A., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej związków wielkocząsteczkowych*, wyd. Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń 1972.
6. Morawetz H., *Fizykochemia roztworów makrocząsteczek*, PWN, Warszawa 1970.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie lepkościowo średniej masy molowej \overline{M}_v polialkoholu winylowego w wodzie w temperaturze 25°C.

Układ pomiarowy

Do pomiaru lepkości polimeru używana jest aparatura złożona z termostatu, wiskozymetru Ubbelohde'a i czasomierza.



Rys. 1. Schemat wiskozymetru Ubbelohde'a

Stosowany do pomiarów lepkości cieczy wiskozymetr Ubbelohde'a przedstawiony jest na rysunku 1. Jest on zbudowany z trzech rurek połączonych ze sobą w dolnej części aparatu. Szeroka rurka (1) kończy się na dole zbiorniczkiem B. Rurka (3) ma wtopioną kapilarę, nad którą znajduje się zbiorniczek A z zaznaczonymi poziomami a_1 i a_2 . Aby zmierzyć czas przepływu cieczy w wiskozymetrze, należy napełnić go badaną cieczą tak, aby poziom cieczy w zbiorniku B mieścił się między zaznaczonymi kreskami. Następnie należy zatkać palcem rurkę (2) i gruszką gumową podłączoną do rurki (3) zassać ciecz powyżej poziomu a_1 . Odłączyć gruszkę i odkryć rurkę (2). Po odjęciu palca z rurki (2) ciecz oderwie się na poziomie b , co zapewnia jednakową wysokość słupa

cieczy h w każdym pomiarze, niezależną od objętości cieczy wlanej do wiskozymetru. Konstrukcja taka zapewnia utrzymanie stałego ciśnienia hydrostatycznego cieczy w wiskozymetrze podczas wypływu. Czas wypływu cieczy między poziomami a_1 i a_2 mierzy się przy użyciu czasomierza z dokładnością $\pm 0,1$ s. Wiskozymetr umieszcza się w termostacie wodnym, w którym utrzymywana jest temperatura $25^\circ\text{C} \pm 0,1$.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

woda destylowana, wodny roztwór polialkoholu winylowego o stężeniu $1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, 5 kolbek (50 cm^3), zlewka (250 cm^3), krystalizator (60 cm^3), pipeta (10 cm^3), mały lejek, gruszka gumowa.

Uwaga: ćwiczenie jest wykonywane przez 2 osoby. Każda z osób przedstawia dane, obliczenia i wyniki dla badanego procesu. Punkty 1 i 2 z poniższego opisu wykonania ćwiczenia są wykonywane wspólnie przez dwie osoby. W punkcie 3, jedna z osób bada roztwory o stężeniach $0,2$; $0,6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, druga $0,4$; $0,8 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$. Studenci wzajemnie przekazują sobie rezultaty i wyciągają wnioski z całości eksperymentu.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

1. Z wcześniej przygotowanego roztworu wyjściowego polialkoholu winylowego w wodzie o stężeniu $1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ przyrządzić do badań po 20 cm^3 roztworów o następujących stężeniach: $0,2$; $0,4$; $0,6$ oraz $0,8 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ roztworu.
2. Po wytermostatowaniu wiskozymetru (ok. 20 min), trzykrotnie przeprowadzić pomiar czasu przepływu między poziomami a_1 i a_2 rozpuszczalnika – wody t_0 w wiskozymetrze Ubbelohde'a z dokładnością $\pm 0,1$ sekundy.
3. Wykonać analogiczne pomiary czasu przepływu cieczy t dla wszystkich badanych roztworów (od $c = 0,2$ do $c = 0,8 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$).

Tabela wyników pomiarów

Roztwory polimeru [g /100 cm ³]	Czas przepływu t [s]			
	Pomiar I	Pomiar II	Pomiar III	Wartość średnia
0 (woda)				
0,2				
0,4				
0,6				
0,8				

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Obliczyć lepkość względną roztworów η_{wz} z równania (1), zakładając, że gęstość roztworu ρ jest w przybliżeniu równa gęstości rozpuszczalnika ρ_0 ($\rho_0 \approx \rho$).

$$\eta_{wz} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t\rho}{t_0\rho_0} \quad (1)$$

gdzie: η – lepkość roztworu, η_0 – lepkość rozpuszczalnika, ρ – gęstość roztworu, ρ_0 – gęstość rozpuszczalnika, t – czas przepływu roztworu, t_0 – czas przepływu rozpuszczalnika w wiskozymetrze.

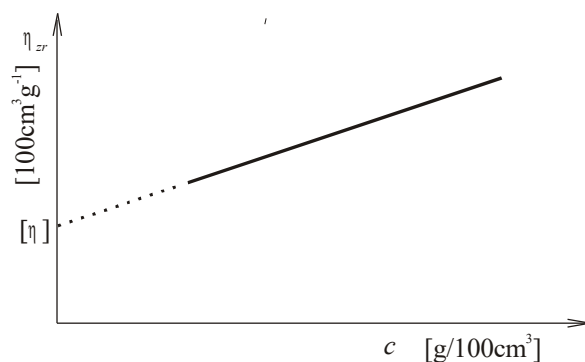
2. Obliczyć wartość lepkości właściwej η_{wl} ze wzoru (2) oraz lepkości zredukowanej η_{zr} z równania (3):

$$\eta_{wl} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{wz} - 1 \quad (2)$$

$$\eta_{zr} = \frac{\eta_{wl}}{c} = \frac{\eta_{wz} - 1}{c} \quad (3)$$

gdzie: c – stężenie, liczbowo równe liczbie gramów polimeru w 100 cm³ roztworu.

3. Wykonać wykres zależności $\eta_{zr} = f(c)$.
4. Metodą graficzną (Rys. 2) wyznaczyć wartość granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$.



Rys. 2. Lepkość zredukowana polimeru jako funkcja stężenia

5. Korzystając z równania Staudingera–Marka–Houwinka (4), obliczyć lepkościowo średnią masę molową polimeru \overline{M}_v :

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (4)$$

Wielkości K i α występujące we wzorze (4) są współczynnikami stałymi dla danego układu polimer–rozpuszczalnik, zależnymi od temperatury.

6. Wartości stałych: K i α zaczerpnąć z tabeli 1.
7. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych rezultatów badań.

Tabela wyników obliczeń

Roztwory polimeru [g /100 cm ³]	η_{wz}	η_{wt}	η_{zr} [100 cm ³ g ⁻¹]	$[\eta]$ [100 cm ³ g ⁻¹]	K [100 cm ³ g ⁻¹]	α	\overline{M}_v
0,2							
0,4							
0,6							
0,8							

Tabela 1. Stałe K i α równania Marka–Houwinka–Staudingera wybranych roztworów polimerów

Polimer	Rozpuszczalnik	t [°C]	K [100 cm ³ g ⁻¹]	α
Polistyren	Toluen	25	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,69
Polistyren	Benzen	25	$0,4 \cdot 10^{-4}$	0,77
Polistyren	Benzen	20	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,72
Poliakrylonitryl	Dimetyloformamid	25	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,81
Poliwinylowy alkohol	Woda	25	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,55
Kauczuk naturalny	Cykloheksan	20	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,70
Nitroceluloza	Aceton	20	$2,8 \cdot 10^{-5}$	1,00
Polikaprolaktam	<i>m</i> -Krezol	25	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,62