

1. Stanovení molární hmotnosti látek

1.c. Viskozimetrické stanovení střední relativní molární hmotnosti polymerů



Pro dynamickou viskozitu kapaliny měřenou pomocí kapilárního viskozimetru (viz **OBR. 1**) platí vztah:

$$\eta = C \cdot \rho \cdot t \quad (1.1.)$$

kde C je kalibrační konstanta (uvedena u každého viskozimetru), ρ je hustota kapaliny a t je doba jejího průtoku mezi ryskami Z_1 a Z_2 (viz **OBR. 1**). Při poměrně nízkých koncentracích můžeme ztotožnit hustoty roztoků s hustotou rozpouštědla.

Při viskozimetrickém sledování roztoků polymeru se setkáváme s pojmy relativní, specifické, redukované a vnitřní viskozity. Relativní viskozita udává, kolikrát je viskozita roztoku větší než viskozita η_0 rozpouštědla, v němž je makromolekulární látka rozpuštěna:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (1.2.)$$

Specifická viskozita je definována vztahem:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (1.3.)$$

Tato viskozita je v oblasti nízkých koncentrací, kdy se částice v roztoku vzájemně neovlivňují, přibližně úměrná koncentraci roztoku c . Konstantou úměrnosti je redukovaná viskozita, pro niž platí:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_0}{ct_0} \quad (1.4.)$$

Extrapolací závislosti η_{red} na c k nulové koncentraci rozpuštěného polymeru získáme mezní hodnotu redukované viskozity, která se nazývá vnitřní viskozita η^* (případně limitní viskozitní číslo). Vnitřní viskozita souvisí se střední relativní molekulovou hmotností polymeru M podle Mark-Kuhn-Houwink-Sakuradovy rovnice:

$$\eta^* = K_{\eta^*} \cdot M^a \quad (\text{linearizovaný tvar: } \ln(\eta^*) = \ln(K_{\eta^*}) + a \ln M) \quad (1.5.)$$

Střední relativní molární hmotnost rozpuštěného polymeru můžeme vypočítat, jestliže známe konstanty K_{η^*} a a . Tyto konstanty se zjišťují z lineárního tvaru rovnice (1.5.) empiricky použitím monodispersních roztoků o známých molekulových hmotnostech, které jsou stanoveny například osmometrií nebo z rozptylu světla.

V praxi jsou pro určení vnitřní viskozity extrapolací k nulové koncentraci často používány empirické rovnice:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta^* + k_1 (\eta^*)^2 c \quad (1.6.)$$

$$\frac{\ln(\eta / \eta_0)}{c} = \eta^* - k_2 (\eta^*)^2 c \quad (1.7.)$$

Úsek na ose y získaný z lineární regrese těchto závislostí poskytuje hledanou vnitřní viskozitu. Ze směrnic lze zjistit hodnoty konstant k_1 a k_2 , které jsou charakteristické

pro daný homogenní systém polymer-rozpouštědlo. Bylo zjištěno, že součet

$k_1 + k_2$ poskytuje hodnotu 0,5.

?

ÚKOL: Stanovte střední molární hmotnost polyethylenglykolu (PEG) měřením průtokové doby různě koncentrovaných roztoků

✂

Ubbelohdeho viskozimetrem. Ověřte relaci $k_1 + k_2 = 0,5$. Viskozimetrické konstanty pro PEG pro 25-30°C jsou $K_{\eta^*} =$

📄

$1,05 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$, $a = 0,570$.

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Ubbelohdeho viskozimetr viz **OBR. 1** s úzkou kapilárou (typ č. 1), termostat, teploměr, stopky, nálevka, 2 kádinky (50 ml), 2 dělené pipety (10 ml), 1 dělená pipeta (5 ml), injekční stříkačka s hadičkou, 6 odměrných baněk (50 ml), roztok 50 g PEG/dm³.

POSTUP: Seznámíme se s funkcí viskozimetru. Zapneme termostat a nastavíme teplotu 25°C. Vypláchneme viskozimetr destilovanou vodou za pomoci

nálevky a injekční stříkačky s dlouhou hadičkou. Po několikanásobném promytí naplníme viskozimetr destilovanou vodou tak, aby spodní meniskus hladiny byl mezi dvěma ryskami na rozšířené části viskozimetru *W*. Na rameno 2 nasadíme hadičku s injekční stříkačkou a při utěsnění ramene 3 (aby vznikl podtlak) nasajeme kapalinu až do baničky nad ryskou Z_1 . Nyní odstraníme hadičku a uvolníme rameno 3. Tím se přeruší sloupec kapaliny pod kapilárou *Y* a průtok není ovlivňován hydrostatickým tlakem kapaliny v dolní části viskozimetru. Několikrát orientačně měříme dobu průtoku. S přesným měřením čekáme tak dlouho, dokud se následně měřené orientační průtokové časy destilované vody mezi ryskami Z_1 a Z_2 liší o více nežli reakční dobu člověka (2x0,15)s. Dobu temperace využijeme k přípravě roztoků PEG o koncentracích 5, 10, 15, 20, 25 a 30 g PEG/dm³ do odměrných baněk. Přesné měření doby průtoku rozpouštědla (destilované vody) kapilárou provedeme nejméně třikrát. Měření roztoků polymeru provedeme stejným způsobem od roztoku s nejnižší koncentrací již bez vyplachování.

Po skončení měření viskozimetr propláchneme nejméně třikrát destilovanou vodou. Při třetím proplachování ve viskozimetru vodu ponecháme.

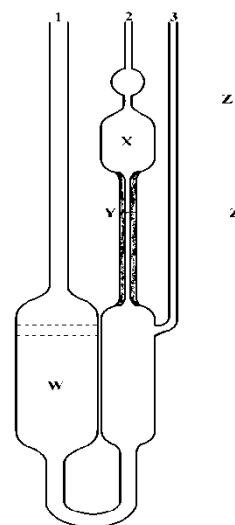
✍

PROTOKOL: Tabulka 1: hodnoty koncentrace polymeru *c*; tři naměřené průtokové časy *t* pro rozpouštědlo a pro každý roztok, střední hodnoty

průtokových časů; hodnoty η_{rel} , η_{sp} , η_{red} a $\frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c}$. **Společný graf 1:** závislosti η_{red}

a $\frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c}$ na *c*. **Dále:** určíme η^* v [dm³ g⁻¹] a dosadíme do vztahu (1.5.) upraveného

pro výpočet střední relativní molekulové hmotnosti polymeru (výsledek je v g mol⁻¹). Ze směrnic přímků grafů a hodnoty η^* vypočteme k_1 a k_2 . Vypočteme kolik monomerních jednotek tvoří sledovaný polymer.



OBR. 1: Ubbelohdeův viskozimetr: *W* - rozšířená část viskozimetru, *X* - banička, *Y* - kapilára, Z_1, Z_2 - rysky, 1, 2, 3 - označení ramen viskozimetru.