

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

* * * * *

Физический факультет
Кафедра физики полимеров и кристаллов

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ
ПО ВИСКОЗИМЕТРИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Москва - 1997

Составители: доц. О.Е. Филиппова, проф. А.Р. Хохлов

Наиболее простым точным прибором для измерения вязкости разбавленных растворов полимеров является капиллярный вискозиметр. Принцип измерения вязкости с его помощью состоит в следующем. Определяют время истечения t фиксированного объема раствора Q через капилляр длиной l и радиуса r . Время истечения зависит от вязкости раствора η и разности давлений ΔP на концах капилляра, заставляющей жидкость течь. Если жидкость течет под действием собственной силы тяжести, то

$$\Delta P = \Delta h \rho g,$$

где Δh - высота столба жидкости, ρ - плотность жидкости. В этом случае, согласно уравнению Пуазейля,

$$\eta = \left(\frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 Q l} \right) \rho t = K_b \rho t,$$

где K_b - константа для данного вискозиметра. Она может быть определена по времени истечения t_1 в данном вискозиметре жидкости с известной плотностью ρ_1 и вязкостью η_1 : $K_b = \eta_1 / \rho_1 t_1$.

В большинстве случаев нет необходимости знать абсолютное значение вязкости. Достаточно определить относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$, то есть отношение вязкости раствора полимера η к вязкости чистого растворителя η_0 . Поскольку в разбавленных растворах плотности раствора ρ и чистого растворителя ρ_0 практически совпадают, относительная вязкость может быть определена крайне просто как отношение времен истечения раствора t и чистого растворителя t_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{K_b \rho t}{K_b \rho_0 t_0} \approx \frac{t}{t_0}.$$

Описание вискозиметра.

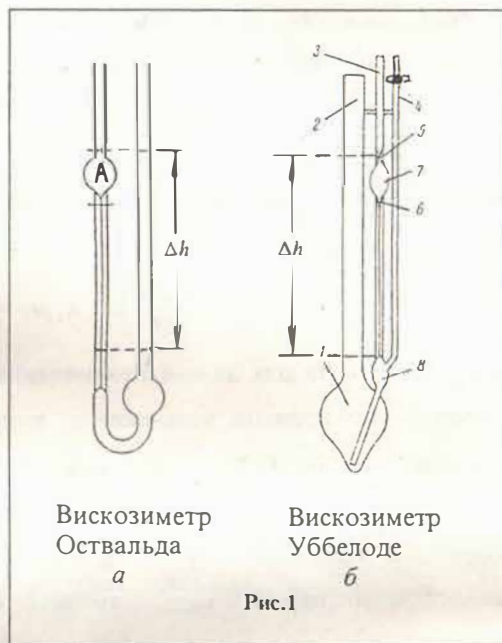
Для измерения вязкости разбавленных растворов полимеров наибольшее распространение получили вискозиметры Оствальда и Уббелюде (рис. 1).

Более простую конструкцию имеет вискозиметр Оствальда (рис. 1а). В вискозиметр заливают строго определенное количество раствора,

затем раствор засасывают в измерительный шарик А. Под действием силы тяжести раствор вытекает из шарика А по капилляру. Измеряют время истечения жидкости от верхней метки над измерительным шариком до нижней метки под ним. Давление, вызыва-

ющее течение жидкости, определяется высотой Δh столба жидкости в трубке с измерительным шариком относительно ее уровня в соседней трубке вискозиметра. Очевидно, Δh зависит от общего количества жидкости в вискозиметре.

Чтобы результаты были воспроизводимы, при работе с вискозиметром Оствальда необходимо заливать строго одинаковые количества раствора, чтобы уровень его в резервуаре был всегда один и тот же. Следовательно,



конструкция вискозиметра Оствальда не позволяет проводить разбавление полимерного раствора непосредственно в вискозиметре. Вискозиметры Оствальда обычно используют, когда требуется измерить вязкость только при одной концентрации.

Преодолеть этот недостаток позволяет вискозиметр более совершенной конструкции - вискозиметр Уббелюде с висящим уровнем жидкости (рис.1б). Висящий уровень создается введением трубки 4, прерывающей поток раствора в конце капилляра. В этом случае давление, вызывающее течение жидкости, определяется высотой столба жидкости Δh относительно нижнего конца капилляра. Поэтому давление не зависит от уровня раствора в резервуаре 1. Это позволяет проводить разбавление раствора непосредственно в вискозиметре, что удобно для определения характеристической вязкости.

Точность измерения времени истечения жидкости в капиллярном вискозиметре достаточно высока. Если время истечения измеряется вручную при помощи секундомера, то точность измерения составляет $\pm 0,1$ сек (при общем времени истечения около 100 сек). В современных вискозиметрах прохождение жидкости через отметки сверху и внизу измерительного шарика фиксируется при помощи фотозлемента, подающего сигнал на электронный таймер. Это позволяет достичь точности измерения $\pm 0,005$ сек. (В этом случае постоянная температура должна поддерживаться с точностью $\pm 0,01^\circ\text{C}$, чтобы исключить флуктуации вязкости с температурой).

Методика измерения вязкости на вискозиметре Уббелоде.

1. На контактном термометре термостата устанавливают необходимую температуру и включают термостат в сеть. Ждут установления требуемой температуры. Температуру вискозиметра определяют по показаниям контрольного термометра.

2. Смачивают внутренние стенки капилляра и измерительного шарика растворителем.

Для этого в чистый сухой вискозиметр через трубку 2 заливают 12 мл предварительно профильтрованного растворителя. При закрытом кране на трубке 4 с помощью груши, надетой на трубку 3, 2-3 раза засасывают растворитель в трубку 3 выше верхней метки над измерительным шариком 7 и дают ему стечь.

3. Измеряют время истечения растворителя.

Для этого засасывают растворитель в трубку 3 выше верхней метки, отсоединяют грушу от прибора, открывают кран трубки 4 и измеряют при помощи секундомера время истечения растворителя от верхней (5) до нижней (6) метки. Следует помнить, что при засасывании растворителя в трубку 3 трубку 4 закрывают, а при определении времени истечения все трубки открыты. Время истечения определяют не менее 3-х раз и берут среднее, причем отсчеты по секундомеру не должны расходиться более, чем на 0,4 сек. Затем выливают растворитель из вискозиметра, по возможности более полно, вытесняя его из капилляра с помощью груши.

4. Измеряют время истечения раствора максимальной концентрации.

Для этого вискозиметр промывают предварительно профильтрованным раствором полимера, затем раствор выливают и заливают в вискозиметр новую порцию (12 мл) исходного раствора полимера через трубку 2. Раствор оставляют в вискозиметре на 5 мин. для термостатирования. Затем несколько раз засасывают раствор в трубку 3 выше верхней метки и измеряют время истечения раствора от верхней до нижней метки не менее 3-х раз (так же, как измеряли время истечения растворителя).

5. Измеряют время истечения растворов более низких концентраций.

Проводят разбавление раствора полимера непосредственно в колбе вискозиметра, добавив 12 мл предварительно профильтрованного растворителя. После перемешивания и небольшой выдержки в термостате (5 мин.) измеряют время истечения раствора не менее 3-х раз, как описано выше. Затем добавляют последовательно новые порции растворителя (сначала 12 мл, а потом еще 12 мл) и снова повторяют описанные выше операции.

6. После окончания измерений при данной температуре раствор выливают из вискозиметра и последний тщательно моют чистым растворителем.

Примечание. Для получения воспроизводимых результатов необходимо тщательно следить за постоянством температуры и заливать все растворы в вискозиметр через фильтр или использовать заранее профильтрованные растворы. При заполнении капилляра и измерительного шарика следует засасывать жидкость всегда примерно до одного и того же уровня выше верхней отметки над измерительным шариком.

Зная характеристическую вязкость в θ -условиях (0,45 М K_2SO_4 , 35° С), по формуле Флори-Фокса рассчитывают невозмущенные размеры макромолекул ПЭГ:

$$[\eta]_{\theta} = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_{\theta}^2)^{3/2}}{M},$$

где Φ_0 - постоянная Флори, единая для всех полимерных растворов. $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$, если $[\eta]$ выражено в $дл/г$.

Вычисляют величину статистического сегмента ПЭГ по формуле

$$l = \bar{h}_{\theta}^2 / L,$$

где L - контурная длина цепи. Контурную длину цепи рассчитывают, зная, что проекция звена ПЭГ вдоль контура цепи составляет 3,6 Å.

Рассчитывают коэффициент набухания α макромолекул ПЭГ в хорошем растворителе (0,45 М K_2SO_4 , 22° С) по формуле:

$$\alpha = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{\theta}^2)^{1/2}}.$$

Задание.

1. Объяснить влияние температуры на качество растворителя и размеры макромолекулы ПЭГ.
2. Объяснить, что такое статистический сегмент полимера и какие факторы на него влияют.

Задача 2.

Определение молекулярной массы полимера методом вискозиметрии. Расчет параметров K и a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка (6 часов).

Цель работы: определение молекулярной массы образца полиэтиленгликоля (ПЭГ) методом вискозиметрии. Расчет параметров K и a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для системы ПЭГ - вода при 25° С.

Объекты исследования: раствор ПЭГ неизвестной молекулярной массы в воде концентрации 1 г/дл, растворы ПЭГ молекулярных масс 1000, 6000 и 10 000 в воде концентрации 1 г/дл.

Приборы и посуда: термостат, вискозиметр Уббелоде, секундомер, резиновая груша, пипетки на 10 мл (3 шт.).

Методика работы.

Измеряют вязкости трех фракций ПЭГ с известной молекулярной массой в воде при 25° С. Для этого сначала измеряют время истечения воды. Затем заливают в вискозиметр 12 мл раствора ПЭГ самой низкой молекулярной массы и измеряют его время истечения. Разбавление раствора проводят непосредственно в вискозиметре, последовательно добавляя 12 мл, 12 мл и 12 мл растворителя, и каждый раз измеряют время истечения раствора. Аналогичные измерения выполняют для других фракций ПЭГ.

Аналогичным образом измеряют вязкость раствора ПЭГ неизвестной молекулярной массы в воде при 25° С.

Форма записи результатов та же, что и в работе 1.

Обработка результатов.

Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации, по которым находят характеристические вязкости для трех фракций ПЭГ с известной молекулярной массой.

Строят график зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$, по которому согласно уравнению Марка-Куна-Хаувинка определяют параметры K и a .

Строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора ПЭГ неизвестной молекулярной массы, по которому находят значение характеристической вязкости образца. Зная константы K и a для системы ПЭГ-вода при 25°C , рассчитывают молекулярную массу образца ПЭГ.

Задание.

1. Какой вывод можно сделать по полученной величине a о форме макромолекул ПЭГ в растворе?
2. Оценить концентрации перехода от разбавленного к полуразбавленному раствору для трех фракций ПЭГ. Пояснить результат.

Задача 3.

Эффект полиэлектролитного набухания (6 часов).

Цель работы: изучение эффекта полиэлектролитного набухания для системы сополимер винилпирролидона с акриловой кислотой - вода при 25°C .

Объекты исследования:

- незаряженный полимер - раствор поливинилпирролидона молекулярной массы 160 000 в воде концентрации 1 г/дл,
- полиэлектролит - раствор сополимера винилпирролидона с акриловой кислотой молекулярной массы 80 000 в воде концентрации 1 г/дл,
- низкомолекулярный полиэлектролит - 0,1 М и 0,2 М растворы NaCl в воде.

Приборы и посуда: термостат, вискозиметр Уббелодде, секундомер, резиновая груша, пипетки на 10 мл (3 шт.).

Методика работы.

Определяют приведенную вязкость при нескольких концентрациях растворов полимеров в воде при 25°C . Для этого сначала измеряют время истечения воды. Затем заливают в вискозиметр 12 мл раствора № 1 и измеряют его время истечения. Разбавление раствора проводят непосредственно в вискозиметре, последовательно добавляя 12 мл, 12 мл и 12 мл воды, и каждый раз измеряют время истечения раствора. Аналогичные измерения выполняют для раствора № 2.

По характеру зависимости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ определяют, какой из двух полимеров (№ 1 или № 2) является полиэлектролитом.

Измеряют приведенную вязкость при нескольких концентрациях раствора полиэлектролита в 0,1 М NaCl при 25°C . Для этого сначала определяют время истечения чистого растворителя (0,1 М NaCl). Затем заливают в вискозиметр 6 мл исходного раствора полиэлектролита в воде и 6 мл 0,2 М NaCl, тщательно перемешивают и измеряют время истечения. Разбавление раствора проводят непосредственно в

вискозиметре, последовательно добавляя 12 мл, 12 мл и 12 мл 0,1 М NaCl, и каждый раз измеряют время истечения раствора.

Форма записи результатов та же, что и в работе 1.

Обработка результатов.

Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полимеров № 1 и № 2 в воде и для растворов полиэлектролита в 0,1 М NaCl. Находят характеристическую вязкость раствора незаряженного полимера.

Задание.

1. Определить, в какой из мерных колб находится раствор поливинилпирролидона (незаряженный полимер), а в какой - раствор сополимера винилпирролидона с акриловой кислотой (полиэлектролит).
2. Объяснить различный характер зависимостей $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ для заряженного и незаряженного полимера.
3. Объяснить влияние низкомолекулярной соли на вязкость раствора полиэлектролита.

Задача 4.

Определение изоэлектрической точки полиамфолита (8 часов).

Цель работы: определение изоэлектрической точки желатины методом вискозиметрии.

Пояснение. Желатина - белок, содержащий как кислотные, так и основные звенья. Молекулы желатины способны изменять свой

суммарный заряд в зависимости от pH окружающего раствора. При низких pH они заряжены положительно, при высоких pH - отрицательно. В изоэлектрической точке суммарный заряд макромолекулы равен нулю.

Объекты исследования: желатина пищевая, 0,1 н. раствор соляной кислоты, 0,1 н. раствор гидроксида натрия.

Приборы и посуда: pH метр, магнитная мешалка, весы аналитические, термостат, вискозиметр Оствальда, секундомер, резиновая груша, бюретка на 25 мл, пипетки на 10 мл (3 шт.).

Методика работы.

Изоэлектрическую точку желатины определяют по изменению удельной вязкости ее раствора при изменении pH. Готовят 100 мл 1%-ного раствора желатины в дистиллированной воде, растворяя ее при нагревании до температуры не выше 40° С и перемешивании на магнитной мешалке. Все измерения выполняют при 40° С.

В термостатируемый стакан помещают 50 мл 1%-ного водного раствора желатины, устанавливают его на магнитную мешалку, опускают в раствор электроды и титруют 0,1 н. раствором NaOH последовательно до значений pH = 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0, каждый раз записывая объем раствора NaOH, израсходованный на титрование. По достижении каждого значения pH пипеткой отбирают по 7 мл раствора и переносят в сухой вискозиметр, установленный в термостате при 40° С, для измерения вязкости. Через 1-2 мин. после термостатирования раствора определяют по секундомеру время его истечения не менее 3 раз и за окончательный результат принимают среднеарифметическое из трех измерений. Затем выливают из