

Методы определения массовых  
характеристик полимеров.

Вискозиметрия, гельхроматография.

Методы фракционирования и  
светорассеивания

# Методы определения массовых характеристик полимеров.



# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕМАССОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

- ▶ Среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  может быть вычислена из данных, полученных при исследовании гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров (вискозиметрия, диффузия, ультрацентрифугирование), а также их оптических свойств (светорассеяние). Молекулярные массы, определенные гидродинамическими методами, зависят от степени полидисперсности высокомолекулярного соединения и от применяемого растворителя. Отсюда возникает возможность оценки полидисперсности по результатам изучения гидродинамических свойств в различных растворителях. Применение гидродинамических способов определения  $M_w$  требует предварительной калибровки по молекулярным массам. Наоборот, метод светорассеяния является абсолютным в том смысле, что требует только измерения углов и знания основных физических констант.



# Вискозиметрия

- ▶ В соответствии с законом Ньютона сила, необходимая для сдвига двух соседних гипотетических слоев жидкости, отнесенная к единице площади (так называемое напряжение сдвига  $\tau$ ), пропорциональна скорости сдвига (или градиенту скорости сдвига  $D$ ):
- ▶  $\tau = \eta D$
- ▶ Коэффициент пропорциональности  $\eta$  называется коэффициентом вязкости (или вязкостью). Жидкости, вязкость  $\eta$  которых в изометрических условиях остается постоянной при любых значениях  $\tau$  и  $D$ , называются ньютоновскими; все остальные – неньютоновскими (аномально вязкими). Практически все растворы полимеров относятся к неньютоновским жидкостям. Вязкость в растворах полимеров изменяется в зависимости от напряжения сдвига  $\tau$ . По характеру изменения вязкости различают область наибольшей ньютоновской вязкости ( $\eta = \text{Const}$ ), область структурной вязкости ( $\eta \neq \text{Const}$ ) и область наименьшей ньютоновской вязкости ( $\eta \propto \text{Const}$ ).
- ▶ Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения  $t_0$  и  $t$  равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре.
- ▶ Концентрация раствора обычно выражают в г/100 мл. Относительная вязкость ( $\eta_{\text{отн}}$ ) – это отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:
- ▶  $\eta_{\text{отн}} = t/t_0$
- ▶  $\eta_{\text{отн}} = t/t_0 \quad (2)$
- ▶ Удельная вязкость – это отношение разности вязкостей раствора и растворителя. Т.к. для разбавленных растворов плотность раствора и растворителя равны, то значение вязкостей заменяем соответствующими значениями времени истечения:
- ▶  $\eta_{\text{уд}} = t - t_0 / t_0 = \eta_{\text{отн}} - 1$
- ▶ Приведенной вязкостью называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:
- ▶  $\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}} / c$

Характеристической вязкостью  $[\eta]$  называют предельное значение отношения  $\eta_{уд} / C$  при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Обычно ее находят путем графической экстраполяции значений  $\eta_{уд} / C$ , полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации (рис. 1)

Зависимости приведенной и приведенной логарифмической вязкости от концентрации для определения  $[\eta]$

Разбавленные растворы (концентрация полимера не превышает  $1/[\eta]$ ) можно использовать для нахождения средневязкостной молекулярной массы полимера  $[M_v]$  вискозиметрическим методом. Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимера.

Метод является косвенным и требует знания констант  $K$  и  $a$  в уравнении Марка-Хувинка, выражающем зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы.

$$[\eta] = K M^a$$

Значение  $a$  от конформации макромолекул, термодинамического качества растворителя и температуры. Оно может меняться от 0,5 для статистического молекулярного клубка до 2,0 для абсолютно жесткой молекулы. Величина  $K$  изменяется обычно в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  и зависит от выбора системы полимер-растворитель, полидисперсности, разветвленности, тактичности полимера, температуры и других факторов. В этом отношении выбор значений  $K$  и  $a$  для вычисления  $M_v$  условен.

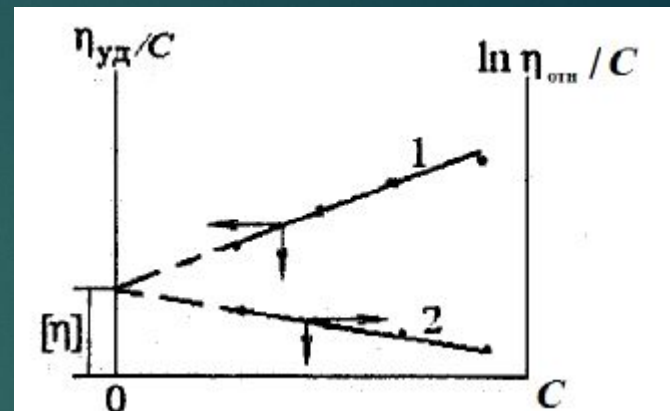


Рисунок 1

- ▶ В таблице 3 приведены значения  $K$  и  $a$  для некоторых полимеров. Для получения сопоставимых результатов по  $M_v$  целесообразно для каждого полимера использовать стандартизированные условия определения  $[\eta]$  (температура, растворитель) и постоянные значения  $K$  и  $a$  Таблица 1 - Константы  $K$  и  $a$  в уравнении  $[\eta] = KMa$



Полимер	Растворитель	Температура, °С	K·10 <sup>4</sup>	α
Полиэтилен	Делкалин	70	6,800	0,675
		135	4,600	0,730
	n- Ксилол	105	1,760	0,830
		105	1,650	0,830
	Тетралин α - Хлорнафталин	80 125	8,800 4,300	0,640 0,670
Полипропилен	n- Ксилол	85	9,600	0,630
		Толуол	85	9,600
	Декалин	135	1,040	0,800
	Тетралин	135	0,800	0,800
	α - Хлорнафталин	145	0,490	0,800
Полистирол	Бензол	20	1,230	0,720
		25	4,170	0,600
	Толуол	25	1,180	0,720
	Циклогексан	25	2,700	0,770
	Метилэтилкетон	35 25	7,000 3,900	0,500 0,570
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,137	1,000
		25	0,110	1,000
	Тетрагидпофуран	25	1,630	0,770
	Диметилформамид Бензол	25 30	2,070 0,450	0,790 0,78
Полиметилакрилат	Толуол Хлороформ Этилацетат	30	3,105	0,578
		30	3,221	0,678
		30	3,681	0,623
Полиметилметакрилат	Ацетон	20	4,520	0,620
		30	14,70	0,520
	Бензол	25	0,468	0,770
		35	1,282	0,710
	Хлороформ	20	0,600	0,790
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,715	0,750

Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,283	0,810
Полиэтилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,156	0,790
Полиакриламид	Вода	25	0,631	0,800
Полиакрилонирид	Диметилформамид	25	3,920	0,750
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,990	0,750
		20	1,740	0,700
		25	1,900	0,660
	Бензол	30	5,630	0,620
	Хлороформ Этилацетат	20 25	1,580 1,950	0,740 0,680
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,000	0,500
	Диметилсульфоксид	30	0,260	0,790
Поливинилформаль	Уксусная кислота	20	11,40	0,820
		30	12,00	0,660
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,400	0,660
		Метиловый спирт	20	1,610
	Вода	30	1,250	0,780
		35	1,660	0,820
	Толуол	35	1,450	0,700
		0,45 М р-р K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,45 М р-рMgSO <sub>4</sub>	35 45	13,00 10,00
Полигексаметиленсе- бационат	Бензол	20	6,220	0,690
Полигексаметилен- дипамид	Крезол	20	38,00	0,550
		70	31,10	0,560
	Муравьиная кислота	20	6,700	0,720
Поликапроамид	Крезол	25	0,745	1,000
		25	32,00	0,620
	Муравьиная кислота	20	7,500	0,700
		Серная кислота, 40%	20	24,00
	Серная кислота, конц.	20	12,00	0,670
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,517	0,709
	Фенол + Дихлорэтан (2:3)	20	0,920	0,850
	Фенол + Тетрахлорэ- тан(1:1)	20	0,900	0,870
	o-Хлорфенол	25	6,560	0,730

Целлюлоза	Медно-аммиачный р-р.	25	1,960	0,650
	Кадоксен	25	3,850	0,760
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,190	1,030
Триацетат целлюлозы	Хлороформ	25	2,510	1,020
	Метиленхлорид	25	3,800	0,740
	Метиленхлорид+Этанол(4:1)	25	5,600	0,830
Бензилцеллюлоза	Хлороформ	-	0,720	0,870
Этилцеллюлоза	Бензол	25	2,920	0,810
Полиизобутилен	Бензол	24	10,700	0,500
	Циклогексан	25	4,500	0,720
Полиизопропен	Бензол	25	5,020	0,670

Рассмотрим, так же как может быть определена характеристическая вязкость. Представим себе жидкость, протекающую через капилляр. Время протекания  $t$  объема  $V$  через капилляр радиуса  $r$  и длины  $l$  связано с абсолютной вязкостью жидкости известным уравнением Пуазейля:

$$\eta = 3.14 * P * r^4 * t / 8 * V * l$$

где  $P$  - давление, под которым происходит истечение жидкости. Если  $\eta$  и  $\eta_0$  - абсолютные вязкости раствора и чистого растворителя соответственно, а  $t$  и  $t_0$  - соответствующие времена протекания, то можно записать следующее соотношение:

$$t = 8 * V * l / 3.14 * P * r^4 * \eta$$

$$t_0 = 8 * V * l / 3.14 * P * r^4 * \eta_0$$

Для одной и той же капиллярной трубки:

$$t / t_0 = \eta / \eta_0$$



Отношение  $\eta / \eta_0$  называется относительной вязкостью. Метод вискозиметрии оперирует с разными видами вязкости:

$$\eta_{\text{отн}} = \tau / \tau_0 = \eta / \eta_0$$

▶ Относительная вязкость:

$$\eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}} / c$$

▶ Характеристическая вязкость:

$$\lim \eta_{\text{уд}} / c$$

▶ Характеристическая вязкость называется также параметром Штаудингера или предельным вязкостным числом. Удельная вязкость, по определению, величина безразмерная, тогда как характеристическая вязкость имеет размерность обратной концентрации. Как видно из расчета, изложенного выше, для раствора образца полимера необязательно знать абсолютные вязкости растворителя и раствора, достаточно знать времена протекания постоянного объема растворителя и раствора через один и тот же капилляр. Этот принцип лежит в основе вискозиметрии как методы определения молекулярных масс.

▶ Экспериментальная часть

▶ Цель работы: определение молекулярной массы полиакриламида методом вискозиметрии.

▶ Образцы и реактивы: полиакриламид, дистиллированная вода.

▶ Приборы и принадлежности: термостат типа Т-16, вискозиметр Убеллоде или Освальда, пипетки объемом 2,5 и 10 мл, плоскодонные колбы (50 мл) с притертыми пробками, резиновая груша, резиновая трубка.

Методика работы. Для определения молекулярной массы образца полимера приготавливают несколько растворов определенной концентрации. Затем с помощью одного и того же вискозиметра измеряют времена протекания растворителя ( $t_0$ ) и растворов ( $t$ ) разной концентрации. Для каждой концентрации рассчитывают приведенную вязкость. Затем строят графики зависимости  $\eta_{пр}$  и  $\lg(\eta_{уд}/c)$  от  $c$  и проводят двойную экстраполяцию к нулевой концентрации. Обе прямые должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей нулевой концентрации и отрезок на оси ординат дает значение характеристической вязкости. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за предельное число вязкости принимают значение, соответствующее средней точке между пересечениями каждой прямой оси ординат (рис 2.2.1). Определив значение  $[\eta]$ , по известным величинам  $K$  и  $a$  (табл. 2.2.1) по уравнению Марка - Куна - Хаувинка определяют средневязкостную молекулярную массу полимера.

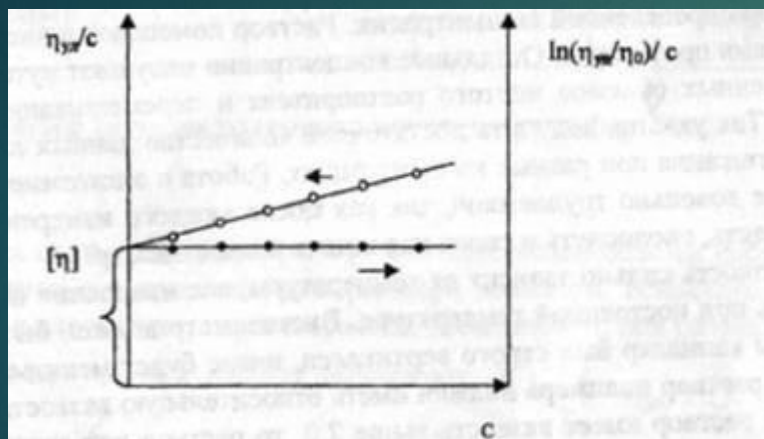
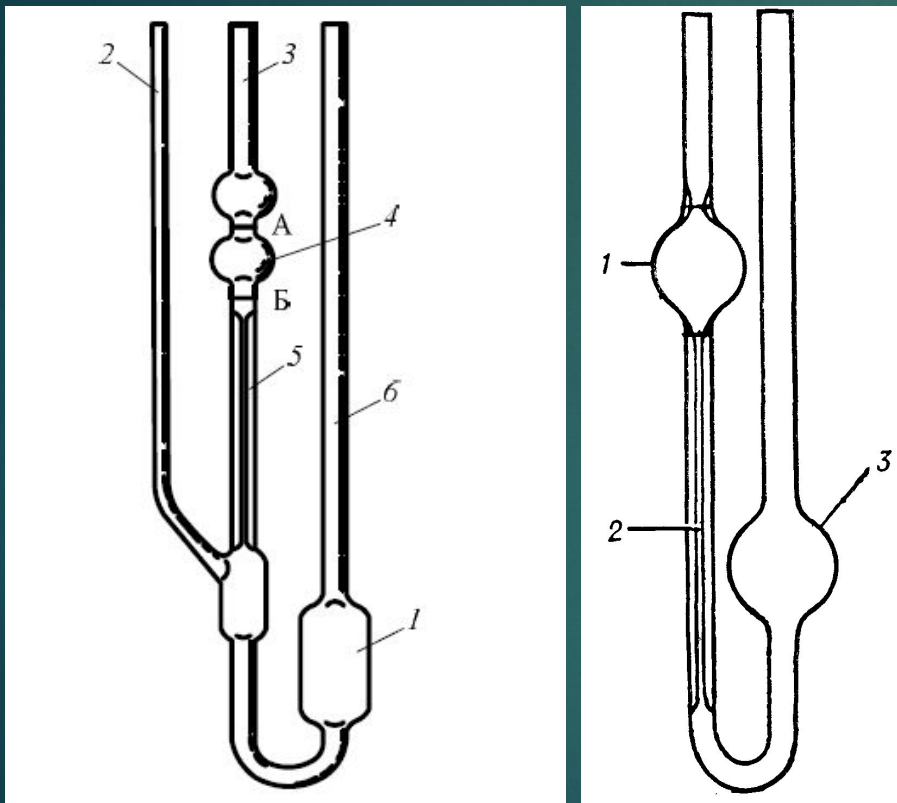


Рис. 3. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от  $c$  и  $\ln(\eta_{пр}/c)$  от  $c$

Наиболее распространенными вискозиметрами для определения вязкости растворов полимеров являются вискозиметры Освальда и вискозиметр Убеллоде с висячим уровнем (рис. 2.2.2).



Вискозиметр Убеллоде устроен таким образом, что результаты измерений не зависят от объема взятого раствора. Основное преимущество этого прибора заключается в том, что для выполнения эксперимента нужно приготовить только один раствор определенной концентрации. Раствор помещают в вискозиметр и измеряют время протекания. Остальные концентрации получают путем добавления определенных объемов чистого растворителя и перемешивания внутри вискозиметра. Так удается получить достаточное количество данных для расчета времени протекания при разных концентрациях. Работа с вискозиметром Освальда является довольно трудоемкой, так как после каждого измерения необходимо освободить, сполоснуть и снова наполнить вискозиметр.



Так как вязкость сильно зависит от температуры, все измерения необходимо производить при постоянной температуре. Вискозиметр должен быть закреплен так, чтобы капилляр был строго вертикален, иначе будет меняться давление. Исходный раствор полимера должен иметь относительную вязкость 1,5-2. Если исходный раствор имеет вязкость выше 2.0, то раствор разбавляют, если меньше 1.5, то готовят более концентрированный раствор полимера.

При работе с вискозиметром Освальда необходимо следить за тем, чтобы все измерения проводились при постоянном объеме раствора, иначе эффективное давление будет меняться и уравнение  $\tau / \tau_0 = \eta / \eta_0$  не будет выполняться. Готовят серию растворов с различной концентрацией (пять растворов) и определяют время истечения, начиная с раствора меньшей концентрации. В вискозиметр, установленный в термостате, через трубку 1 наливают определенный объем раствора. После термостатирования в течение 10 минут на отводную трубку 2 вискозиметра надевают резиновую трубку с грушей и, зажав пальцем трубку 1, передавливают раствор в измерительный шарик 3 выше отметки А. Затем при открытой трубке 1 определяют время истечения раствора. Время истечения определяют не менее 3-х раз и при расчетах используют среднее значение. После измерения содержимое вискозиметра выливают, вискозиметр промывают следующим раствором и таким же образом определяют его время истечения. Так же определяют время истечения растворителя.

(а) Вискозиметр Убеллоде, (б) вискозиметр Освальда

1- метки, 2- капилляр, 3- резервуар



Среднее значение времени истечения должно воспроизводиться с точностью до 0,2 - 0,3 с. Результаты измерений записывают и находят среднее значение.

Концентрацию раствора полимера рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{p \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot (V_1 + V_2)}$$

где  $p$  - навеска полимера, г;  $V$ ,  $V_1$  и  $V_2$  - соответственно объемы растворителя, израсходованного для приготовления раствора полимера, исходного раствора, помещенного в вискозиметр и растворителя, добавленного при разбавлении, мл.

На основании полученных данных вычисляют

$$\tau / \tau_0 = \eta / \eta_0, \eta_{\text{уд}} = (\tau / \tau_0) - 1, \eta_{\text{уд}} / c$$

$$(\ln \eta / \eta_0) / c$$

На основании полученных данных строят графическую зависимость

$$(\ln \eta / \eta_0) / c \text{ и } \eta_{\text{уд}} / c$$

Экстраполяцией прямых к нулевой концентрации отсекают от оси ординат отрезок, равный  $[\eta]$ . Обе прямые должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей нулевой концентрации. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за предельное число вязкости принимают значение соответствующее средней точке между пересечениями каждой прямой и оси ординат. Определив значение  $[\eta]$ , по известным величинам  $K$  и  $a$  (см. табл.) по уравнению Марка - Куна - Хаувинка определяют средневязкостную молекулярную массу полимера.

# ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ



# Движущие силы и режимы хроматографии полимеров

- ▶ Хроматография - метод разделения веществ путем распределения между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая неподвижна. Роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии играет жидкость (элюент), движущаяся в каналах между частицами вдоль колонки, заполненной пористым материалом (см. рис. 1).

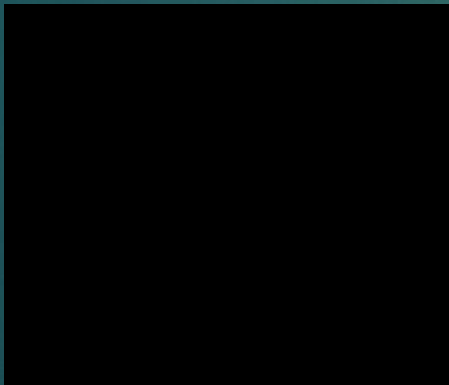


Рис. 1. Движение макромолекулы в хроматографической колонке:  $d_k$  - размер каналов между частицами неподвижной фазы;  $d_p$  - размер пор;  $R$  - размер макромолекулы;  $t_s$  - время, проведенное макромолекулой в поре,  $t_m$  - в подвижной фазе.



Неподвижной фазой являются поры сорбента, заполненные жидкостью. Средняя скорость передвижения этой фазы вдоль оси колонки равна нулю. Анализируемое вещество перемещается вдоль оси колонки, двигаясь вместе с подвижной фазой и время от времени делая остановки при попадании в неподвижную фазу. Этот процесс иллюстрирует рис.1, где схематически изображено скачкообразное движение макромолекулы с размером  $R$  по каналам с размером  $d$ , соответствующим размеру частиц. Молекулы делают остановки в щелевидных порах, размер которых по порядку величины соответствует размеру макромолекул. Время между последовательными остановками может быть записано как:

$t \sim t_s + t_m + t_k$ , где  $t_s$  - время пребывания молекулы в неподвижной фазе,

Обычно в процессах высокоэффективной жидкостной хроматографии (High Performance Liquid Chromatography в англоязычной литературе) в ее аналитическом варианте это время  $t_k$  много меньше первых двух и его можно опустить в формуле (1). Если число остановок при движении по колонке достаточно велико, то и общее время движения макромолекулы по колонке достаточно велико, по сравнению с характерным временем установления равновесия. В этом случае для определения вероятности нахождения макромолекулы в единице объема неподвижной фазы по отношению к подвижной фазе (или коэффициента распределения  $K_d$  равного отношению концентраций в данных фазах) можно использовать методы равновесной термодинамики. А именно, коэффициент распределения будет определяться свободной энергией перехода макромолекулы из подвижной фазы в неподвижную:

