

1 Hodnocení vlastností roztoku PVAL

Teorie

Studium roztoků makromolekulárních látek přináší důležité informace o základních strukturních parametrech a fyzikálních vlastnostech polymerů.

V obecném smyslu definujeme roztok jako směs rozpouštěné látky a rozpouštědla. V případě polymerů je rozpouštěná látka vysokomolekulární a rozpouštědlo nízkomolekulární. Vlastnosti tohoto systému závisí na chemickém složení, strukturních parametrech, polaritě i na interakcích jednotlivých složek při mísení (viz úloha 1.1). Z hodnot fyzikálních veličin které lze při měření roztoků snadno určit, lze získat důležité parametry polymerů. Jako příklad můžeme uvést stanovení molekulové hmotnosti měřením viskozity a určení její distribuce z roztoku gelovou permeační chromatografií.

Všechny vlastnosti roztoku souvisí se základními termodynamickými funkcemi, které závisí na koncentraci složek a teplotě roztoku. Koncentraci polymeru bereme jako množství polymeru (obvykle v gramech) připadající na jednotku objemu roztoku. Při všech izotermických experimentech je nezbytné udržet konstantní teplotu s maximální dosažitelnou přesností.

Koncentraci roztoku c lze určit přímo tak, že rozpouštědlo odpaříme z roztoku o známém objemu za podmínek, kdy nedochází k úbytku hmotnosti u polymeru. Váha zbylého polymeru přímo udává koncentraci. Tato metoda je ovšem časově náročná, a proto volíme často nepřímé metody, založené na koncentračních závislostech snadno měřitelných fyzikálních veličin jako je viskozita nebo index lomu. Ze získaných kalibračních křivek snadno odečteme hledanou koncentraci s dostatečnou přesností.

Hustota roztoku ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) je důležitá pro přepočet viskozit, viz dále. Určujeme ji různými metodami podle podmínek pyknometricky, hydrostatickými Mohrovými vahami, hydrostatickým vážením na přesných digitálních vahách nebo hustoměrem.

Viskozita roztoku polymeru je významnou fyzikální veličinou, která odráží chování makromolekul v roztoku a vede ke stanovení základních parametrů polymeru – molekulové hmotnosti. Ve fyzice definujeme viskozitu jako vnitřní tření v reálných tekutinách. Proudí-li reálná kapalina v trubici, mezi jednotlivými vrstvami vzniká smykové neboli tečné napětí v důsledku třecí síly. Vrstvy kapaliny se pohybují různou rychlostí, maximální je ve středu trubice a platí

$$\eta_r = \tau \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

Čím větší bude koncentrace polymerního roztoku, tím větší bude jeho viskozita. Pro usnadnění vyhodnocování různých experimentů jsou definovány tyto viskozitní veličiny.

- **kinematická viskozita ν** ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

- **dynamická viskozita η** ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) $\eta = \nu \cdot \rho$ (2)

- **relativní viskozita η_r** $\eta_r = \frac{\eta_{\text{roztok}}}{\eta_{\text{rozpuštědlo}}}$

- **specifická viskozita η_{sp}** $\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1$

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

- **redukovaná viskozita** η_{red} ($m^3 \cdot kg^{-1}$)

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spec}}{c}$$

- **limitní viskozitní číslo** $[\eta]$ ($m^3 \cdot kg^{-1}$)

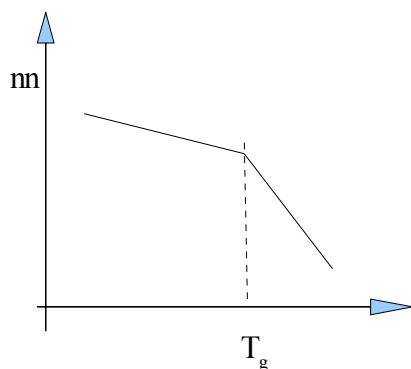
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{spec}}{c} \right]$$

Kinematická viskozita se určuje pomocí kapilárních viskozimetrů různé konstrukce. Princip metody spočívá v měření doby, za kterou určité množství kapaliny proteče kapilárou definovaných rozměrů. Kinematická viskozita je úměrná zjištěné době. Dynamickou viskozitu určíme podle vztahu (2)

Index lomu je definován jako poměr rychlosti světla ve vakuu ku rychlosti světla v daném prostředí, v roztocích polymerů dosahuje hodnot větších než 1.

$$n = \frac{c}{v} \quad (3)$$

Tato důležitá optická vlastnost roztoků polymerů se zkoumá různými typy refraktometrů. Z měření indexu lomu roztoku polymeru při různých teplotách lze získat teplotu skelného přechodu polymeru, jak ukazuje schematicky obr. 1



Obr.1 Závislost indexu lomu roztoku polymeru na teplotě

Experiment

Roztok, jehož vlastnosti budeme prověřovat, je dopředu připraven jako koncentrovaný rozpuštěním polyvinylalkoholu (PVAL) ve vodě. Ze základního roztoku si v odměrných válcích připravíme další koncentrace vodného roztoku PVAL ředěním destilovanou vodou 1:1 až 1:4.

Jednotlivé přístroje pro měření vlastností roztoku PVAL jsou propojeny silikonovými hadicemi a mohou být temperovány jedním oběhovým termostatem na zvolenou teplotu.

Pro stanovení kinematické viskozity použijeme kapilární viskozimetr typu Ubbelohde – obr.2.

Viskozimetr musí být před započítím měření čistý a suchý. Je nutné aparaturu pro další měření propláchnout několikrát destilovanou vodou, nakonec ethanolem a dobře vysušit v sušárně.

Roztokem naplníme opatrně zásobní nádobku viskozimetru tak, aby hladina byla mezi dvěma vyznačenými ryskami a roztok nebyl napěněný. Případně vzduchové bublinky se velmi obtížně odstraňují a působí zásadní potíže při vlastním experimentu. Viskozimetr se umístí ve stojanu do temperační lázně a temperuje se 20 minut při teplotě 20°C. Pokud nám

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

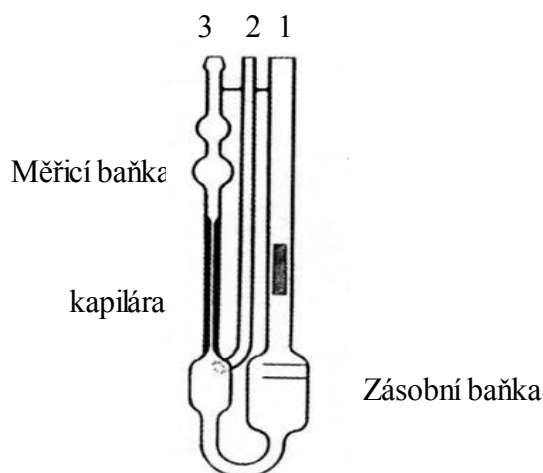


Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

temperační médium neumožní dosáhnout této teploty, dodržujeme konstantní teplotu laboratoře.

Po uplynutí doby temperace nasajeme nebo vytlačíme roztok do poloviny horní baňky v měřicí trubici 3, boční trubice 2 je uzavřena prstem .



Obr. 3.2 Viskozimetr Ubbelohde

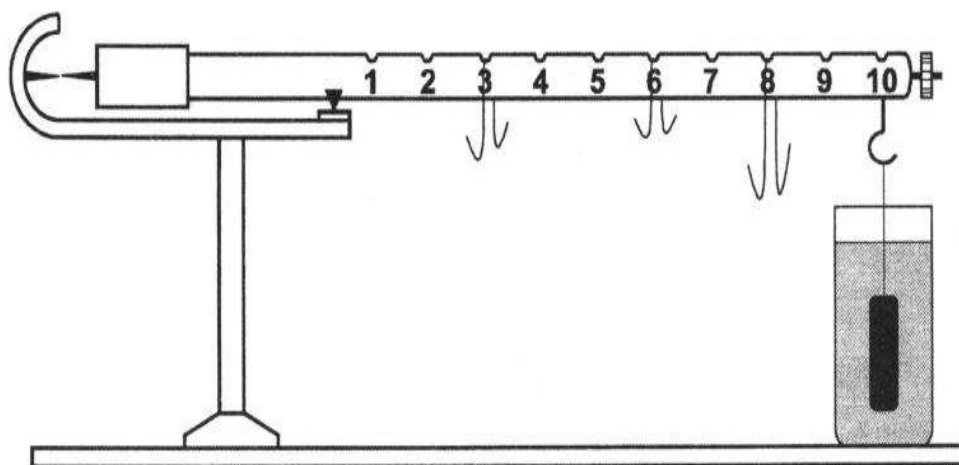
Potom ucpeme prstem měřicí trubici a boční uvolníme, aby se vytvořila „visící hladina“. Nakonec se uvolní měřicí trubice a měří se doba, za kterou projde rovná hladina roztoku mezi dvěma ryskami v měřicí baňce. Změřená doba se musí pohybovat v rozsahu časů uvedených ve zkušební listě přístroje v opačném případě je nutné vybrat a použít přístroj s jiným průměrem a znovu připravit experiment. Pro každou koncentraci změříme dobu průchodu 3 x a stanovíme její průměr. Průměrnou dobu průchodu musíme pro krátké časy korigovat s ohledem na kinetickou energii protékající kapaliny podle přiložené tabulky.

Kinematická viskozita se počítá podle vztahu

$$v = K \cdot t_{\text{korig}}$$

Hustotu stanovíme dvěma metodami – pyknometricky (viz. úloha 1.5) a hydrostatickými vahami.

Mohrovy hydrostatické váhy tvoří páka se zářezy, která spočívá ostrým břitem na svislém sloupku.



Obr.3 Mohrovy váhy (<http://mvt.ic.cz/jedna/zfm-mt/zfm-mt-02.pdf>)

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Na konci páky zavěšujeme na drátku plovák, který je ponořen do kapaliny v měřicím temperované válci. Vztlakovou sílu zkoumané kapaliny kompenzujeme pomocí závaží kladených pinzetou do různé pozice páky. Na začátku experimentu se stojan s vahadlem stavěcím šroubem ukotví přesně do svislé polohy a váhy se uvedou do rovnovážné polohy. Při kalibraci se do měřicího válce naleje určité množství destilované vody o teplotě 20°C (příp. laboratorní) a plovák se spustí do vody tak, aby se ponořilo 15 mm drátku. Plovák se nesmí dotýkat stěn a dna válce, na povrchu nesmějí být vzduchové bubliny. Rameno s plovákem se vztlakovou silou zvedne. Rovnováhu obnovíme zavěšením největšího závaží na desátý dílek – přímo hák plováku. Neobnoví-li se rovnováha, určuje se přesnost vah tímto způsobem: Je-li základní závaží lehčí než je třeba a rameno je poněkud výš, přidáme nejmenší závaží na první dílek a postupujeme výše až do obnovení rovnováhy. V tomto případě se zjištěná korekce od výsledku roztoku odečítá. Je-li základní závaží těžší převěsí se na devátý dílek a další závaží se doloží do obnovení rovnováhy. K výsledku se tato korekce připočítá. Korekce by neměla přesáhnout 0,004 g.cm⁻³, jinak váhy nejsou pro měření vhodné. Po kalibraci vah se opláchnou vahadlo ethanolem a vysuší se.

Testovaný roztok se naleje do suchého válce v objemu, který se rovná objemu destilované vody při kalibraci. Plovák se ponoří do roztoku a vahadlo se zvedne. Na dělené rameno se postupně zavěšují závaží od největšího k nejmenšímu dokud se rovnováha neobnoví.

Tímto způsobem získáme hodnotu zdánlivé hustoty roztoku ρ_z , která se musí přepočítat na skutečnou hustotu roztoku při zkušební teplotě ρ_{20} , podle vztahu

$$\rho_{20} = (0,99823 - 0,0012) \cdot \rho_z + 0,0012 = 0,99703 \cdot \rho_z + 0,0012 \quad (4)$$

kde hodnota 0,99823 je hustota vody při 20°C v g.cm⁻³ a hodnota 0,0012 je hustota vzduchu při 20°C v g.cm⁻³ a tlaku 0,1 MPa.

Index lomu stanovíme refraktometrem typu Abbe- Krüss, který přináší následující fotografie.



Refraktometr lze temperovat oběhovým termostatem. Jeho součástí je digitální teploměr s termočlánkem. Před měřením se povrch hranolu omyje ethanolem a dosucha otře měkkým materiálem, který nezanechá vlákna.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Několik kapek roztoku se nanese na povrch spodního hranolu, oba hranoly se spojí a zajistí. Okulár se nakloní, zapne se vnitřní osvětlení a nastaví černobílé rozhraní. Je-li rozhraní neostré a barevné, vada se odstraní otáčením kompenzátoru. Při šedobílém rozhraní se hranol musí znovu očistit. Při základním nastavení otačíme pomalu šroubem, dokud nitkový kříž rozhraní přesně neprotne. Potom na stupnici odečteme hodnotu indexu lomu.

Zadání : Stanovte viskozitu, hustotu, index lomu a koncentraci vodného roztoku PVAL

Přístroje a pomůcky

- viskozimetr Ubbelohde
- Mohrovy váhy
- digitální váhy Radwag
- refraktometr
- oběhový termostat
- digitální teploměr
- pyknometry
- odměrné válce
- temperační válce
- roztok PVAL
- destilovaná voda
- ethanol
- tabulky viskozimetru
- graf závislosti indexu lomu na koncentraci roztoku PVAL

Postup práce:

1. Připravte různé koncentrace roztoku PVAL
2. Vyberte viskozimetry s vhodným průměrem kapiláry pro měření destilované vody a roztoků PVAL
3. Změřte třikrát dobu průtoku destilované vody a roztoků ve viskozimetru
4. Naplňte měřicí válec Mohrových vah destilovanou vodou a proveďte kalibraci pro zdánlivou hustotu.
5. Určete hustotu roztoků na Mohrových vahách
6. Určete hustotu roztoků vážením v pyknometru
7. Změřte třikrát (pro dvě kapky) index lomu destilované vody a roztoků.

Úkoly:

1. Popište strukturu a vlastnosti polymeru PVAL (v literatuře), zaměřte se také na jeho využití v praxi
2. Z naměřených dat stanovte kinematickou viskozitu a koncentraci roztoků
3. Určete výpočtem dynamickou viskozitu, relativní viskozitu a limitní viskozitní číslo
4. Diskutujte, jaké vnější vlivy působí na přesnost stanovení viskozity
5. Zjistěte (v literatuře), jakým vztahem souvisí viskozita s průměrnou molekulovou (molární) hmotností polymeru a pokuste se určit střední molární hmotnost PVAL

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ