

Měření střední molární hmotnosti polymeru na základě Markovy-Houwinkovy rovnice.

1. Princip měření

Markova-Houwinkova rovnice udává vztah mezi limitním viskozitním číslem roztoku polymeru a viskozitně střední molární hmotností polymeru. Má tvar

$$[\eta] = K M^a \quad (1)$$

kde $[\eta]$ je limitní viskozitní číslo, M viskozitně střední molární hmotnost, K a a jsou konstanty charakteristické pro každou dvojici polymer-rozpouštědlo. Tyto konstanty byly zjištěny pro všechny v praxi významné polymery a lze je nalézt v literatuře. Stačí tedy nalézt z experimentů limitní viskozitní číslo a viskozitně střední molární hmotnost lze spočítat z rovnice (1).

Pro určení limitního viskozitního čísla musíme změřit dynamickou viskozitu čistého rozpouštědla η_0 a viskozitu několika roztoků polymeru o různé koncentraci c , kterou označíme η . Z naměřených dat postupně vypočteme relativní viskozitu η_{rel}

$$\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_0 \quad (2)$$

inkrement relativní viskozity η_i (jiný užívaný termín je specifická viskozita)

$$\eta_i = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (3)$$

a redukovanou viskozitu η_{red}

$$\eta_{\text{red}} = \eta_i / c \quad (4)$$

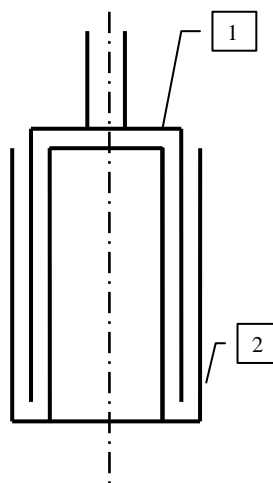
Limitní viskozitní číslo je definováno jako limita redukované viskozity pro $c \rightarrow 0$. Obvykle se zjišťuje grafickou extrapolací naměřených hodnot η_{red} k nulové koncentraci.

2. Použité přístroje

Viskozitu budeme měřit na rotačním viskozimetru Rheolab QC od firmy Anton Paar. Většina rotačních viskozimetrů funguje tak, že vzorek kapaliny je umístěn mezi dvěma blízkými plochami o známé geometrii z nichž jedna je pevná a druhá se otáčí. Měří se frekvence otáčení a moment síly, kterým je třeba na otáčející se plochu působit, aby se udržela konstantní frekvence otáčení. Řešením rovnic toku za předpokladu, že proudění tekutiny v mezeře mezi plochami je laminární se dá pro dané geometrické uspořádání odvodit vztah mezi frekvencí otáčení, momentem síly a viskozitou, který se dá upravit na tvar

$$\eta = C M_f / (2\pi f) \quad (5)$$

kde C je pro danou geometrii měřicího systému konstanta, M_f moment síly a f frekvence otáčení. Rheolab QC má několik vyměnitelných měřících systémů s různou geometrií, my používáme systém s firemním označením DG42, schematický náčrtek je na obr.1. Pro tento systém je vztah pro konstantu C velmi složitý, proto ho zde neuvádíme.



Obr.1

Měřicí systém DG42 reometru Rheolab QC
 1 - otáčivý dutý válec 2 - válcová mezera

3. Postup měření

Na začátku laboratorního cvičení dostane pracovní skupina vzorek polymeru a písemné pokyny, ve kterých jsou uvedeny kromě jiného všechny experimentální podmínky, za kterých se má vzorek proměřovat, a požadovaná forma zprávy o výsledcích měření.

Nejprve je třeba zapnout termostat u reometru a nastavit požadovanou teplotu. Pak zapneme reometr, vyčkáme až skončí automatický test přístroje a na displeji se objeví menu. Dále se řídíme tabulkou příkazů, která leží na stolku u reometru a pokyny na displeji. Nasadíme do reometru prázdný měřicí systém a provedeme adjustaci přístroje.

Důležité upozornění: Operaci nasazování měřicího systému si musíte nechat prakticky předvést od pracovníka laboratoře. Měřicí systém je velmi přesně vyroben, jakékoliv násilí jej může zničit a poškodit i reometr. Pádem na podlahu se měřicí systém zničí téměř s jistotou.

Jeho cena je přibližně 85000,- Kč

Adjustace trvá několik minut, než skončí, připravíme si do odměrných baněk 25 ml pět roztoků o předepsaných koncentracích. První měření provedeme s čistým rozpouštědlem, pak pokračujeme v pořadí zvyšujících se koncentrací.

Před měřením vyjmeme měřicí systém z reometru, vyndáme z něj pohyblivý dutý válec a do uvolněné válcové mezery injekční stříkačkou vpravíme asi 15 ml vzorku. Pak dutý válec s hřídelí opět zasuneme do mezery, přičemž část vzorku přeteče otvory, které jsou k tomu cíli vytvořeny na horní ploše dutého válce. Přebytek vzorku odsajeme injekční stříkačkou. Pak zasuneme sestavený měřicí systém do reometru a necháme nejméně 10 minut temperovat až se na displeji reometru ustálí požadovaná teplota. Pak nastavíme předepsaný program měření a po jeho skončení si opišeme výsledky z displeje reometru.

Před následujícím měřením je třeba rozšroubovat spodní půli měřicího systému, opláchnout všechny plochy které přijdou do styku se vzorkem čistým rozpouštědlem a papírovými utěrkami utřít do sucha. Při zpětné montáži dejte pozor, abyste nepoškodili teflonové těsnění mezi oběma díly spodní části. Při mytí pohyblivého dutého válce dbejte, abyste nepolili horní konec hřídele. Je v něm zabudován mikročip, ze kterého si reometr přečte typ a hodnoty geometrických parametrů použitého měřicího systému. Pokud se vám to podaří, utřete ho ihned pečlivě čistou papírovou utěrkou a nechte před opětovnou instalací do reometru dokonale uschnout.

Po posledním měření opět vyčistěte měřicí systém i celé pracoviště, měřicí systém uložte do originálních pouzder a vypněte předepsaným způsobem reometr. Nakonec vypněte termostat.

4. Vyhodnocení experimentů

Začneme tím, že si pro danou dvojici rozpouštědlo - polymer najdeme v literatuře konstanty rovnice (1). Podle toho v jakých jednotkách jsou tabelovány, volíme jednotky pro viskozitu a koncentraci. Koncentrace nejčastěji bývá v gramech polymeru na 100 ml rozpouštědla, viskozita v cP. Protože předepsaný program pro měření obvykle měří několik hodnot viskozity při stejných podmínkách, vypočteme z nich aritmetický průměr, případně vyloučíme příliš odlehle hodnoty. Provedeme výpočty popsané v odstavci 1., výsledky vyneseme do grafu a extrapolujeme na nulovou koncentraci. Podle rovnice (1) vypočteme viskozitně střední molekulovou hmotnost polymeru.

Pokud bychom neměli zadány experimentální podmínky, musili bychom si sami zjistit, zda pracujeme v oblasti pro kterou lze reometr s daným měřicím systémem použít. Experimentální podmínky mohou být zvoleny chybně v podstatě ze dvou důvodů. Buď volíme pro měřený vzorek a použitou konfiguraci přístroje frekvenci otáčení příliš nízkou, takže hodnota momentu M_f je příliš malá a přístroj ji nemůže s dostatečnou přesností zjistit, nebo volíme příliš vysokou, v měřicím systému není laminární proudění a rovnice (5) ze které software reometru viskozitu počítá neplatí. U newtonských kapalin se chyba v obou případech projeví tím, že naměřená viskozita závisí na frekvenci otáčení, což není u těchto kapalin možné. u neneutronských kapalin tato závislost existuje, takže s tímto jednoduchým kritériem nevystačíme, Proto je k reometru dodáván graf, na kterém je znázorněna povolená oblast měření v souřadnicích rychlost deformace proti dynamické viskozitě. Rychlost deformace $\dot{\gamma}$ software přístroje počítá z geometrických parametrů systému a frekvence otáčení a je po skončeném měření zobrazena spolu s hodnotou viskozity na displeji. Graf je k dispozici u reometru, proveďte tuto kontrolu pro vámi použité experimentální podmínky.

O výsledcích měření sepište zprávu v požadované formě a odevdejte ji nejpozději při následujícím laboratorním cvičení.