**SEMINAR 1: VISKOZIMETRIJSKO ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE**

Primjena polimernih materijala zasniva se na poznavanju njihovih fizičkih i kemijskih svojstava, a ta su svojstva posljedica molekulske i nadmolekulske strukture, te dinamike molekulskih gibanja.

Prema tome, osnovna karakteristika polimera je njegova molekulska masa. Budući da se polimeri dobivaju procesima polimerizacije ili polikondenzacije, sintetski polimeri sastoje se od molekula različitih veličina. Sa stajališta molekulske mase sintetski polimeri su polidisperzni tj. postoji raspodjela molekulskih masa, a tip raspodjele i širina raspodjele ovise o postupku dobivanja polimernog materijala. Podaci o tipu i širini raspodjele daju uvid u polidisperznost određenog polimera, no podatak do kojega se lakše dolazi i koji zbog toga ima veće praktično značenje jest prosječna molekulska masa (odnosno relativna prosječna molekulska masa).

Podaci o molekulskoj masi polimera služe i za provjeru mehanizma polimerizacije, koji postoje pri danim uvjetima i ukazuju na početak propagacije i terminacije lančanih makro molekula. Prosječnu molekulsku masu jednostavno je odrediti, ako se poznaje ukupna masa uzorka i broj molekula u uzorku. S tom su svrhom razvijene kemijske metode prebrojavanja molekula u uzorku, no češće se masa molekule mjeri posredno, kroz neku posljedicu u fizičkom procesu u kojem masa molekule dolazi do izražaja kao mjera inercije. Prosječne molekulske mase polimernih molekula izmjerene različitim metodama nisu jednake veličine, jer u različitim fizičkim procesima veće i manje molekule ne dolaze uvijek na isti način do izražaja. Zato postoji nekoliko prosječnih molekulskih masa, a nazvane su po načinu određivanja:

⇒ prosječna brojčana molekulska masa

⇒ prosječna viskozna molekulska masa

⇒ prosječna masena molekulska masa

⇒ prosječna z - molekulska masa

Viskozna prosječna molekulska masa ide u red slabije definiranih prosjeka, jer ovisi o dodatnim empirijskim parametrima. No, njena je velika prednost u jednostavnosti i dostupnosti mjerne metode. Uređaj je jednostavan, a vrijeme potrebno za provedbu mjerenja relativno kratko. Mjerenje viskoznosti otopine provodi se mjerenjem brzine protjecanja kroz kapilaru. Brzina protjecanja otopine kroz kapilaru dana je Hagen-Poiseuilleovim zakonom:

$$v=\frac{πr^{4}pt}{8lη}$$

gdje je

v = volumen otopine koji u vremenu *t* proteče kroz kapilaru

l = dužina kapilare

r = promjer kapilare

p = hidrostatski tlak

 = dinamička viskoznost, Pa s

Otopine polimera pokoravaju se Newtonovom zakonu, samo kada su otopine jako razrijeđene, to znači = konstantan. Otopine se pokoravaju Newtonovom zakonu kada je strujanje laminarno.

Prilikom mjerenja viskoznosti uspoređuju se vremena protjecanja otopine, *t* i čistog otapala *t0*. Omjer vremena protjecanja otopine i otapala proporcionalan je njihovim viskoznostima, a taj odnos definiran je relativnom viskoznošću. Tako otapalo gustoće **0 protječe u vremenu *t*0, a otopina gustoće **protječe u vremenu *t*. Budući je otopina jako razrijeđena može se reći da vrijedi ** = **.

Prema Hagen-Poiseuilleovom zakonu o viskoznosti tada vrijedi

$$η=\frac{πr^{4}ghρt}{8vl}$$

$$η\_{0}=\frac{πr^{4}ghρ\_{0}t\_{0}}{8v\_{0}l}$$

uz napomenu da je ***p*=** *gh*** hidrostatski tlak

$$η\_{rel}=\frac{η}{η\_{0}}=\frac{ρt}{ρ\_{0}t\_{0}}=\frac{t}{t\_{0}}$$

uz uvjet $ρ≈ρ\_{0}$

Povećanje viskoznosti otopine u odnosu na otapalo proporcionalno je volumenu molekula u otopini, tj. duljini lanaca i konformaciji molekula u otopini, a naziva se specifičnom viskoznošću, *sp*.

$$η\_{sp}=\frac{t-t\_{0}}{t\_{0}}=η\_{rel}-1$$

Omjer specifične viskoznosti i koncentracije naziva se reducirana viskoznost *red*.

$$\frac{η\_{sp}}{γ}=η\_{red}$$

Reducirana viskoznost uveden kako bi se eliminirao utjecaj koncentracije. Njene vrijednosti za vrlo razrijeđene polimerne otopine mogu se aproksimirati pravcem za vrijednost koncentracije,  = 0 g/cm3, kao na grafu 1. Ekstrapolacijom pravca na koncentraciju nula dobiva se vrijednost granične viskoznosti, [**] ili *in*t, intrinzične viskoznosti, (dimenzije: volumen/masa) Intrinzična viskoznost povezana je s viskoznim prosjekom molekulske mase, Mark-Houwinkovom relacijom

$$η\_{int}=k\overbar{M}\_{v}^{α}$$

gdje su *k* i ** konstante ovisne o sistemu polimer - otapalo pri određenoj temperaturi, a određuje se kalibracijom pomoću uzoraka poznate molekulske mase: Konstanta ** karakterizira konformaciju molekula u otopini. Viskoznost otopina u prvom je redu mjera veličine i konformacije molekula, a empirijski je povezana s molekulskom masom, pa rezultat dobiven tom metodom nije apsolutna mjera molekulske mase.



Graf 1. Ovisnost reducirane viskoznosti, *red*, o koncentraciji otopine, .

$$\left[η\_{int}\right]\_{M2}>\left[η\_{int}\right]\_{M1 }⇒M\_{2}>M\_{1}$$

**GRUPA A**

**ZADATAK:**

Izračunaj prosječnu viskoznu molekulsku masu polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS) otopljenog u tetrahidrofuranu (THF) na temelju podataka o tri vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru viskozimetra:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | Vrijemeprotjecanja (s) | Srednje vrijemeprotjecanja (s) |
| *1* | *2* | *3* |
| THF | 30 | 28 | 28 |  |
| 0,025 | 70 | 71 | 70 |  |
| 0,05 | 132 | 129 | 131 |  |
| 0,075 | 209 | 213 | 212 |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | *rel* | *sp* | *red* (cm3/g) |
| 0,025 |  |  |  |
| 0,05 |  |  |  |
| 0,075 |  |  |  |

Konstante *k* i **za neke kombinacije polimera i otapala

EPDM – tetrahidrofuran *k* = 0,022 cm3/g ** = 0,74

HIPS – tetrahidrofuran *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

Najlon 6/6 – o-klorfenol *k* = 0,168 cm3/g ** = 0,62

PET – TFA kiselina *k* = 0,043 cm3/g ** = 0,68

PMMA – toluen *k* = 0,015 cm3/g ** = 0,66

Poliakrilonitril – DMSO *k* = 0,028 cm3/g **= 0,758

Polibutadien – tetrahidrofuran *k* = 0,035 cm3/g ** = 0,715

Poliizopren – toluen *k* = 0,025 cm3/g ** = 0,667

Polikarbonat – tetrahidrofuran *k* = 0,049 cm3/g ** = 0,67

Polistiren – benzen *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

PVAc – aceton *k* = 0,021 cm3/g **= 0,68

PVAc – metanol *k* = 0,010 cm3/g ** = 0,72

PVOH – voda *k* = 0,054 cm3/g ** = 0,64

**GRUPA B**

**ZADATAK:**

Izračunaj prosječnu viskoznu molekulsku masu poli(vinil-acetata) (PVAc) otopljenog u acetonu na temelju podataka o tri vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru viskozimetra:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | Vrijemeprotjecanja (s) | Srednje vrijemeprotjecanja (s) |
| *1* | *2* | *3* |
| aceton | 18 | 19 | 19 |  |
| 0,01 | 40 | 43 | 42 |  |
| 0,02 | 103 | 106 | 104 |  |
| 0,03 | 183 | 188 | 185 |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | *rel* | *sp* | *red* (cm3/g) |
| 0,01 |  |  |  |
| 0,02 |  |  |  |
| 0,03 |  |  |  |

Konstante *k* i **za neke kombinacije polimera i otapala

EPDM – tetrahidrofuran *k* = 0,022 cm3/g ** = 0,74

HIPS – tetrahidrofuran *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

Najlon 6/6 – o-klorfenol *k* = 0,168 cm3/g ** = 0,62

PET – TFA kiselina *k* = 0,043 cm3/g ** = 0,68

PMMA – toluen *k* = 0,015 cm3/g ** = 0,66

Poliakrilonitril – DMSO *k* = 0,028 cm3/g **= 0,758

Polibutadien – tetrahidrofuran *k* = 0,035 cm3/g ** = 0,715

Poliizopren – toluen *k* = 0,025 cm3/g ** = 0,667

Polikarbonat – tetrahidrofuran *k* = 0,049 cm3/g ** = 0,67

Polistiren – benzen *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

PVAc – aceton *k* = 0,021 cm3/g **= 0,68

PVAc – metanol *k* = 0,010 cm3/g ** = 0,72

PVOH – voda *k* = 0,054 cm3/g ** = 0,64

**GRUPA C**

**ZADATAK:**

Izračunaj prosječnu viskoznu molekulsku masu poli(vinil-alkohola) (PVOH) otopljenog u vodi na temelju podataka o tri vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru viskozimetra:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | Vrijemeprotjecanja (s) | Srednje vrijemeprotjecanja (s) |
| *1* | *2* | *3* |
| voda | 16 | 16 | 16 |  |
| 0,02 | 58 | 60 | 61 |  |
| 0,04 | 112 | 115 | 115 |  |
| 0,06 | 190 | 186 | 189 |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | *rel* | *sp* | *red* (cm3/g) |
| 0,02 |  |  |  |
| 0,04 |  |  |  |
| 0,06 |  |  |  |

Konstante *k* i **za neke kombinacije polimera i otapala

EPDM – tetrahidrofuran *k* = 0,022 cm3/g ** = 0,74

HIPS – tetrahidrofuran *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

Najlon 6/6 – o-klorfenol *k* = 0,168 cm3/g ** = 0,62

PET – TFA kiselina *k* = 0,043 cm3/g ** = 0,68

PMMA – toluen *k* = 0,015 cm3/g ** = 0,66

Poliakrilonitril – DMSO *k* = 0,028 cm3/g **= 0,758

Polibutadien – tetrahidrofuran *k* = 0,035 cm3/g ** = 0,715

Poliizopren – toluen *k* = 0,025 cm3/g ** = 0,667

Polikarbonat – tetrahidrofuran *k* = 0,049 cm3/g ** = 0,67

Polistiren – benzen *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

PVAc – aceton *k* = 0,021 cm3/g **= 0,68

PVAc – metanol *k* = 0,010 cm3/g ** = 0,72

PVOH – voda *k* = 0,054 cm3/g ** = 0,64

**GRUPA D**

**ZADATAK:**

Izračunaj prosječnu viskoznu molekulsku masu polistirena otopljenog u benzenu na temelju podataka o tri vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru viskozimetra:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | Vrijemeprotjecanja (s) | Srednje vrijemeprotjecanja (s) |
| *1* | *2* | *3* |
| benzen | 25 | 25 | 25 |  |
| 0,0025 | 33 | 32 | 33 |  |
| 0,005 | 44 | 44 | 43 |  |
| 0,0075 | 57 | 57 | 59 |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | *rel* | *sp* | *red* (cm3/g) |
| 0,0025 |  |  |  |
| 0,005 |  |  |  |
| 0,0075 |  |  |  |

Konstante *k* i **za neke kombinacije polimera i otapala

EPDM – tetrahidrofuran *k* = 0,022 cm3/g ** = 0,74

HIPS – tetrahidrofuran *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

Najlon 6/6 – o-klorfenol *k* = 0,168 cm3/g ** = 0,62

PET – TFA kiselina *k* = 0,043 cm3/g ** = 0,68

PMMA – toluen *k* = 0,015 cm3/g ** = 0,66

Poliakrilonitril – DMSO *k* = 0,028 cm3/g **= 0,758

Polibutadien – tetrahidrofuran *k* = 0,035 cm3/g ** = 0,715

Poliizopren – toluen *k* = 0,025 cm3/g ** = 0,667

Polikarbonat – tetrahidrofuran *k* = 0,049 cm3/g ** = 0,67

Polistiren – benzen *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

PVAc – aceton *k* = 0,021 cm3/g **= 0,68

PVAc – metanol *k* = 0,010 cm3/g ** = 0,72

PVOH – voda *k* = 0,054 cm3/g ** = 0,64

**GRUPA E**

**ZADATAK:**

Izračunaj prosječnu viskoznu molekulsku masu poli(etilen-tereftalata) otopljenog u triflouroacetatnoj (TFA) kiselini na temelju podataka o tri vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru viskozimetra:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | Vrijemeprotjecanja (s) | Srednje vrijemeprotjecanja (s) |
| *1* | *2* | *3* |
| TFA kiselina | 17 | 17 | 17 |  |
| 0,025 | 65 | 67 | 66 |  |
| 0,05 | 120 | 124 | 123 |  |
| 0,075 | 183 | 185 | 182 |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  (g/cm3) | *rel* | *sp* | *red* (cm3/g) |
| 0,025 |  |  |  |
| 0,05 |  |  |  |
| 0,075 |  |  |  |

Konstante *k* i **za neke kombinacije polimera i otapala

EPDM – tetrahidrofuran *k* = 0,022 cm3/g ** = 0,74

HIPS – tetrahidrofuran *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

Najlon 6/6 – o-klorfenol *k* = 0,168 cm3/g ** = 0,62

PET – TFA kiselina *k* = 0,043 cm3/g ** = 0,68

PMMA – toluen *k* = 0,015 cm3/g ** = 0,66

Poliakrilonitril – DMSO *k* = 0,028 cm3/g **= 0,758

Polibutadien – tetrahidrofuran *k* = 0,035 cm3/g ** = 0,715

Poliizopren – toluen *k* = 0,025 cm3/g ** = 0,667

Polikarbonat – tetrahidrofuran *k* = 0,049 cm3/g ** = 0,67

Polistiren – benzen *k* = 0,011 cm3/g ** = 0,73

PVAc – aceton *k* = 0,021 cm3/g **= 0,68

PVAc – metanol *k* = 0,010 cm3/g ** = 0,72

PVOH – voda *k* = 0,054 cm3/g ** = 0,64