

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и
пищевых производств»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭБУЛЛИОСКОПИИ

Методические указания к лабораторным занятиям
по дисциплине Б.1.3.5.1 «Методы исследования структуры и свойств полимеров»
для студентов направлений

18.03.01 «Химическая технология»

очной, заочной формы обучения

Метод эбулиоскопии основан на измерении повышения температуры кипения растворов полимеров по сравнению с чистым растворителем. Повышение температуры кипения раствора вызвано относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором, которое равно молярной доле растворенного вещества N (закон Рауля) (1):

$$\frac{(p_0 - p)}{p_0} = N \quad (1)$$

где p и p_0 – давление пара чистого растворителя и раствора соответственно. Понижение давления пара над раствором влечет за собой повышение температуры его кипения, поскольку в этом случае раствор необходимо нагревать до более высокой температуры T для того, чтобы было достигнуто равенство между давлением пара над раствором и внешним давлением. Повышение температуры кипения равно $\Delta T = T_{p-p} - T_0$ (T_0 – температура кипения чистого растворителя). Значение ΔT увеличивается с возрастанием концентрации растворенного вещества, т.к. при этом уменьшается доля растворителя в растворе и, следовательно, давление его пара над раствором. Соотношение между ΔT и N вытекает из закона Рауля и уравнения Клайперона-Клаузиуса (2);

$$N = \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\lambda}{RT_0^2} \Delta T \quad (2)$$

где λ – молярная теплота испарения при температуре T_0 ; R – универсальная газовая постоянная. В свою очередь (3);

$$N = \frac{n}{n + \frac{1000}{M_0}} \quad (3)$$

где n – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя, M_0 – молекулярная масса растворителя. Следовательно (4):

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda} \left(\frac{n}{n + \frac{1000}{M_0}} \right) \quad (4)$$

В бесконечно разбавленных растворах активность растворителя в растворе становится близкой к активности чистого растворителя. В этих условиях изменение температуры ΔT , необходимое для повышения давления паров от p до p_0 , определяется уравнением

$$\lim(\Delta T_s / C)_{C \rightarrow 0} = (RT^2 / \rho L_0)(1/M_i) \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(град. моль); T – температура кипения растворителя, К; ρ – плотность растворителя, г/см³; L₀ – теплота парообразования, Дж/г; C – концентрация растворенного вещества, г/см³.

Область применимости эбулиоскопического метода определяется чувствительностью датчика температуры. При возможности фиксации значений $\Delta T_s = 10^{-5}$ град., например, с помощью термистров, удастся оценить молекулярные массы до $5 \cdot 10^4$. Существенное значение имеет также удачный выбор растворителя.

Для разбавленных растворов величина n мала по сравнению с 1000/M₀, поэтому пренебрегая ею, получаем:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda} \frac{M_0}{1000} n = K_n \quad (6)$$

где K- эбулиоскопическая константа (6), которая зависит от природы растворителя. Так как $n = c/M$ (M - молекулярная масса растворенного вещества, c – масса вещества, растворенного в 1000 г растворителя (7)), то

$$\Delta T = \frac{Kc}{\overline{M}} \quad (7)$$

откуда

$$\overline{M} = \frac{Kc}{\Delta T} \quad (8)$$

Большинство растворов полимеров не подчиняются закону Рауля (неидеальные растворы). Это вызвано взаимодействием макромолекул друг с другом и молекулами растворителя. Для неидеальных растворов нельзя применять приведенные выше формулы. Однако отклонение от идеального поведения неограниченно убывает при разбавлении раствора. Поэтому для определения молекулярной массы полимера значение $\Delta T/c$ необходимо экстраполировать на бесконечное разбавление, т.е. к $c=0$.

Цель работы: определить изменение температуры кипения раствора полимера и вычислить его среднечисленную молекулярную массу.

Ход работы. Приготовить раствор полимера (ЭД, СФ, ДАЦ) в ацетоне разных концентраций (2-3). Пока готовятся растворы, в емкость для измерения температуры кипения, помещают 50 мл растворителя, ставят емкость на колбонагреватель и следят за повышением температуры. Показания термометра записывают каждые 30 секунд. В результате получают значения температуры кипения растворителя T_0 . Затем измеряют температуру кипения приготовленных растворов T_1 , T_2 и T_3 соответственно.

Результаты заносят в таблицу 1.

Таблица 1.

время, t, с	T_0 , °C	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C

По результатам строят график зависимости температуры от времени и по наименьшей разнице в температурах кипения определяют ΔT , рассчитывают навеску (г) полимера на 1000 г растворителя. Затем по формуле (8) -среднечисленную молекулярную массу полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А.А. Структура и свойства полимерных строительных материалов: учебное пособие/А.А. Аскадский, М.Н. Попова // М-во образования и науки Росс. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. Г ос. Строит. Унт». - Москва: МГСУ, 2013. - 203 с.

2. Щербина Л.А. Априорная оценка некоторых физико-химических свойств пленко- и волокнообразующих полимеров: сб. задач и упражнений по курсам "Физика и химия полимеров" и "Физико-химические основы формирования химических волокон". - Могилев: УО МГУП, 2008. - 136 с.

3. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для вузов» 2-е изд., исправл. и доп./Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов// М.: Химия, 1996, - 432 с.

4. Источники ИОС <http://techn.sstu.ru>