



**Методические указания для выполнения  
лабораторной работы  
«Определение молекулярной массы  
полимеров»  
по дисциплине «Структура и свойства  
КОМПОЗИТОВ»**

Энгельс 2026

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

**Методические указания для выполнения  
лабораторной работы  
«Определение молекулярной массы  
полимеров»  
по дисциплине «Структура и свойства  
КОМПОЗИТОВ»**

для студентов направлений  
18.04.01 – Химическая технология,  
профиль «Химическая технология композиционных материалов и  
покрытий»  
очной формы обучения

Величина молекулярной массы оказывает влияние на свойства полимеров. С увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость полимера, повышается температура его плавления, возрастают прочность и твердость. Кроме того, свойства полимеров зависят от химического состава мономеров, формы цепей молекул и их строения (структуры полимера).

### **Физические методы определения молекулярной массы полимеров**

Значения  $M_n$  можно оценивать по коллигативным свойствам растворов, которые определяются только количеством частиц.

По навеске  $g$  и числу молей вещества  $N$  легко вычислить среднюю молекулярную массу:

$$M_n = g/N.$$

Эти свойства растворов обусловлены изменением парциальной свободной энергии ("химическим потенциалом"), т.е.

$$-\Delta\mu = \mu_1 - \mu_1^0 = RT \cdot \ln a^0,$$

где  $\mu_1$ , и  $\mu_1^0$  соответственно химический потенциал и стандартный химический потенциал;  $a^0$  - активность растворителя в растворе.

В бесконечно разбавленных растворах, где взаимодействием растворенных частиц можно пренебречь, изменение активности растворителя в растворе равно мольной доле растворенного вещества. Следовательно, оценивая изменение активности растворителя, можно определить молекулярную массу полимера. Активность растворителя  $a^0$  легко вычисляется из отношения равновесного давления паров растворителя (в изотермических условиях) соответственно над раствором ( $p$ ) и растворителем ( $p_0$ ), т.е.  $a^0 = p/p^0$ . Однако экспериментальное определение  $p/p^0$  затруднено. Поэтому широкое распространение получили другие методы оценки коллигативных свойств растворов:

- повышение температуры кипения раствора  $\Delta T_3$  - эбулиоскопия;

- понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_K$  - криоскопия;
- изотермическая дистилляция;
- определение осмотического давления  $\pi_0$  - осмометрия.

### Эбулиоскопия

В бесконечно разбавленных растворах активность растворителя в растворе становится близкой к активности чистого растворителя. В этих условиях изменение температуры  $\Delta T_{\text{Э}}$ , необходимое для повышения давления паров от  $p$  до  $p_0$ , определяется уравнением

$$\lim(\Delta T_{\text{Э}}/C)_{C \rightarrow 0} = (RT^2/\rho L_0)(1/M_i),$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/град·моль);  $T$  - температура кипения растворителя, К;  $\rho$  - плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>;  $L_0$  - теплота парообразования, Дж/г;  $C$  - концентрация растворенного вещества, г/см<sup>3</sup>.

Так как  $C = g_i/b_p$ , где  $g_i$  - масса фракции полимера,  $b_p$  - объем растворителя, то

$$\Delta T_{\text{Э}} = K_{\text{Э}} g_i / M_i,$$

где  $K_{\text{Э}} = RT^2/\rho b_p L_0$ .

Значение  $K_{\text{Э}}$ , пересчитанное на 1000 г растворителя, получило название эбулиоскопической константы, величина которой определяется только химической природой выбранного растворителя.

Для полидисперсного препарата имеем

$$\Delta T_{\text{Э}} = K_{\text{Э}} \Sigma(g/M_i),$$

Но так как  $g_i/g = f_i$ , то,

$$\Delta T_{\text{Э}} = K_{\text{Э}} g / M_n,$$

Принципиальная схема эбулиометра представлена на рис. 1. В рабочий сосуд 3, снабженный обратным холодильником 5, наливают определенное количество растворителя. Жидкость нагревается до кипения при помощи нагревателя 2. Растворитель, закипающий под колоколом

насоса Коттреля 7, частично конденсируется на ограничителе б, внутри которого вставлена термопара 4, связанная с регистрирующим прибором. Насос Коттреля устраняет перегревы жидкости и обеспечивает равномерность кипения. Затем прибор осаждается. Через обратный холодильник 5 вводят навеску полимера, после чего жидкость вновь доводят до кипения. Фиксируют разность температур кипения растворителя и раствора. После окончания опыта раствор сливают через патрубков 1.

Достоинство эбулиоскопического метода определения молекулярной массы заключается в том, что при этом удается определить число всех молекул высокомолекулярного вещества, включая наиболее низкомолекулярные фракции.

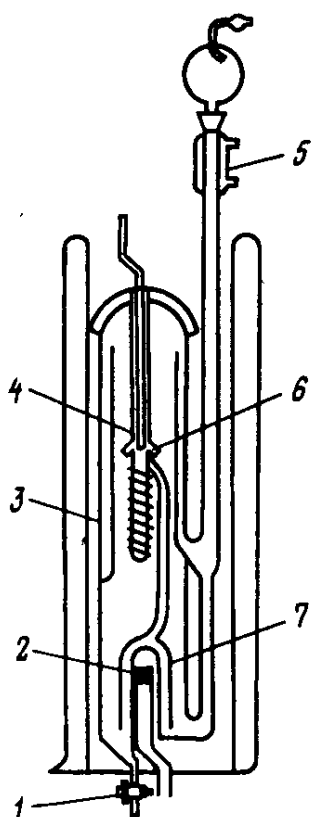


Рис. 1. Принципиальная схема эбулиометра:

- 1 - патрубок для слива раствора;
- 2 - нагреватель; 3 - рабочий сосуд; 4 - датчик температуры; 5 - обратный холодильник;
- 6 - отсекающий элемент; 7 - насос Коттреля.

Область применимости эбулиоскопического метода определяется чувствительностью датчика температуры. При возможности фиксации

значений  $\Delta T_{\Sigma} = 10^{-5}$  град., например с помощью термисторов, удается оценить молекулярные массы до  $5 \cdot 10^4$ . Существенное значение имеет также удачный выбор растворителя.

### Криоскопия

Понижение температуры замерзания  $\Delta T_K$  раствора, при котором активность растворителя в растворе близка к активности чистого растворителя при температуре его плавления, связано с молекулярной массой следующим соотношением:

$$\lim(\Delta T_K/C)_{C \rightarrow 0} = (RT^2/\rho L_K)(1/M_i),$$

где  $L_K$  - теплота плавления в пересчете на 1 г растворителя.

Для полидисперсных полимеров

$$\Delta T_K = K_K g/M_n$$

Значение  $K_K$ , пересчитанное на 1000 г растворителя, называется криоскопической константой.

Принципиальная схема криоскопа представлена на рис.2.

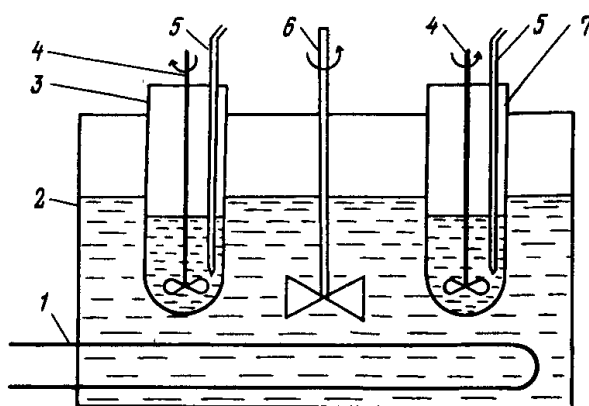


Рис. 2. Принципиальная схема криоскопа:

1 - охладитель; 2 - сосуд; 3 - криоскопическая ячейка с раствором;  
4,6 - мешалки; 5 - датчик температуры; 7 - криоскопическая ячейка с растворителем

В сосуд 2, заполненный низковязким силиконовым маслом и снабженный охладителем 1 и мешалкой 6, помещают криоскопические

ячейки 7 (с растворителем) и 3 (с раствором заданной концентрации). Для перемешивания испытуемых жидкостей служат мешалки 4. При помощи датчиков 5 (термопары, термисторы и др.), соединенных с регистрирующим прибором, фиксируется разность температур замерзания растворителя и раствора  $\Delta T_K$ .

Криоскопический метод нашел применение преимущественно в области  $M_n = 1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$ .

### Изотермическая дистилляция

Если поместить растворы двух нелетучих веществ (одного с известной, а другого с неизвестной молекулярной массой) в одном растворителе в замкнутое пространство в изотермических условиях, то вследствие различной активности растворителя в каждом растворе будет происходить "перегонка" растворителя из одного открытого сосуда в другой до уравнивания активностей.

В результате достижения равновесия будет достигнуто соотношение

$$\frac{n_1}{n_1 + n_p} = \frac{n_i}{n_i + n_p}$$

где  $n_1$  и  $n_i$  - число молей эталона и полимера соответственно;  $n_p$  - число молей растворителя;

$$n_1 = C_1 V_1 / M_1$$

$$n_i = C_i V_i / M_i$$

где  $C_1$  и  $C_i$  - массовые концентрации растворенных веществ;  $V_1$  и  $V_i$  - объемы соответствующих растворов.

В сильно разбавленных растворах  $n_1 \ll n_p$  и  $n_i \ll n_p$ .

Поэтому при достижении равновесия имеем

$$C_1 / M_1 = C_i / M_i$$

Легко показать, что это равенство эквивалентно следующему:

$$\frac{V_1}{n_1 + n_p} = \frac{V_i}{n_i + n_p}$$

А для полидисперсного препарата имеем

$$C_1/M_1 = \Sigma(C_i/M_i) = C/M_n$$

Обычно метод изотермической дистилляции реализуется в варианте, предложенном Бергером-Растром. В капилляр диаметром  $d$  помещают два раствора различных веществ в одном растворителе (рис. 3). Один раствор является эталонным, другой - испытуемым. Молекулярная масса эталонного вещества  $M_1$ .

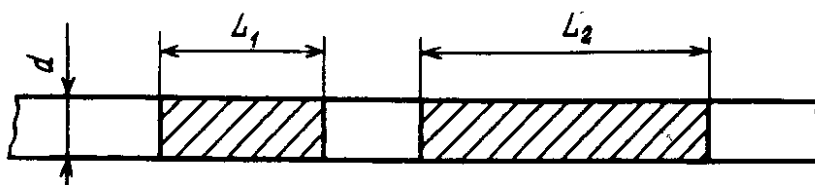


Рис. 3. Принципиальная схема метода Бергера-Раста.

Серию капилляров помещают в термостат и при помощи катетометра фиксируют изменение объемов растворов по изменению их длин  $l_1$  и  $l_2$  вплоть до установления равновесия. Затем рассчитывают равновесную концентрацию эталонного и испытуемого растворов и среднюю молекулярную массу (степень полимеризации).

Для правильного определения  $M_n$  методом изотермической дистилляции необходимо тщательно очистить эталонное вещество и использовать достаточно летучий растворитель, хорошо растворяющий как исследуемый полимер, так и эталонное вещество. Метод изотермической дистилляции сравнительно прост и позволяет с удовлетворительной точностью оценивать значения  $M_n$  в диапазоне от  $10^3$  до  $10^5$ .

## Осмометрия

При растворении полимера происходит уменьшение химического потенциала растворителя в растворе  $\mu_1$  по сравнению с его величиной в чистом растворителе  $\mu_1^0$ . Это обуславливает одностороннее движение частиц растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель. Разбавление раствора прекращается, когда активность молекул растворителя по обе стороны мембраны становится одинаковой. Это может быть достигнуто только при бесконечно большом разбавлении. При этом объем раствора увеличивается, что влечет за собой соответствующее повышение гидростатического давления. Такое равновесное гидростатическое давление эквивалентно осмотическому.

Если  $\pi_0$  - осмотическое давление, то в соответствии с уравнением Вант-Гоффа

$$\pi_0 V = nRT,$$

где  $n$  - число молей вещества;  $V$  - объем раствора.

Таким образом,  $\pi_0$ , являясь коллигативной характеристикой раствора, зависит только от числа частиц и не зависит от строения растворенного вещества и растворителя:

$$\pi_0 V_1 = -RT \ln a^0,$$

где  $a^0$  - активность растворителя.

С другой стороны,

$$n = C_i V / M_i,$$

где  $C_i$  - массовая концентрация растворенного вещества.

$$\pi_0 = -(\mu_1 - \mu_1^0) / V_1,$$

т.е. величина осмотического давления однозначно характеризует изменение химического потенциала раствора при изменении его концентрации.

Принципиальная схема осмометра приведена на рис. 4.

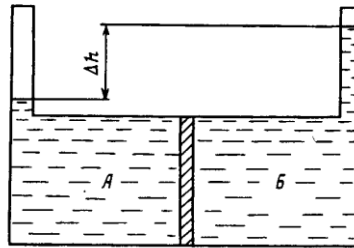


Рис.4. Принципиальная схема осмометра.

Сосуд, снабженный двумя одинаковыми капиллярами, разделен мембраной, которая способна пропускать только молекулы растворителя. В отсек А наливают растворитель, а в отсек Б - испытуемый раствор. Осмометр тщательно термостатируют. В результате осмоса объем жидкости в отсеке Б увеличивается до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости в капилляре отсека Б не уравнивает величину осмотического давления.

Подставляя значения  $n$  получаем

$$\pi_0 = RTC_i/M_i,$$

или для полидисперсного полимера

$$\pi_0 = RT\Sigma(C_i/M_i) = RTC/M_n$$

Данное уравнение применимо к идеальным системам, где взаимодействием между растворенными частицами можно пренебречь.

При переходе к реальной системе приходится учитывать возможные контакты между макромолекулами, что математически можно описать некоторым степенным рядом. Для изменения химического потенциала раствора справедлив следующий ряд:

$$-(\mu_1 - \mu_1^0) = (RTV_1 C_1/M_n)(1 + BC + DC^2 + \dots)$$

Соответственно для осмотического давления

$$\pi_0 = (RTC/M_n)(1 + BC + DC^2 + \dots).$$

Такие уравнения называются вириальными, а коэффициенты  $B$ ,  $D$  и последующие - вириальными коэффициентами.

Осмотические свойства разбавленных растворов полимеров в большинстве случаев удовлетворительно описываются вириальным уравнением с двумя первыми членами:

$$\pi_0 = (RT/M_n)(1 + BC).$$

Уравнение графически изображается прямой с тангенсом угла наклона  $\text{tg}\alpha = RT/M_n$ , после экстраполяции отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $RT/M_n$  (рис. 5).

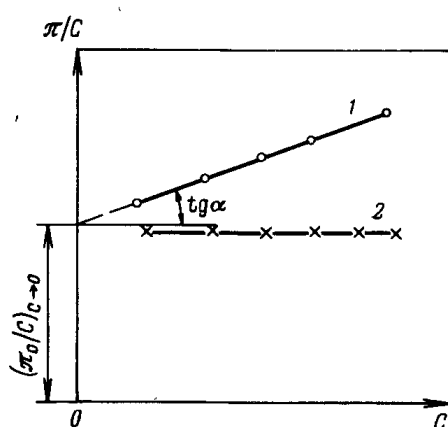


Рис. 5. Зависимость  $\pi_0/C = f(C)$  для растворов:

1 - в термодинамически хорошем растворителе; 2 - в  $\theta$ -растворителе

Величина  $\pi_0/C$  называется приведенным осмотическим давлением; величина  $RT/M_n = [\pi_0/C]_{C \rightarrow 0} = [\pi]$  - характеристическим осмотическим давлением (концентрация раствора  $C$  выражается в  $\text{г}/\text{см}^3$ ).

Следовательно, по результатам измерений осмотического давления молекулярная масса  $M_n$  полимера может быть вычислена из уравнения

$$[\pi] = RT/M_n$$

где  $T$  - абсолютная температура,  $K$ ;  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $R = 82,06 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{град} \cdot \text{моль}) = 8,314 \text{ Дж}/\text{град} \cdot \text{моль}$ .

Обычно осмотическое давление одновременно определяют в 4-5 осмометрах, помещенных в один термостат, при различных концентрациях раствора.

Для определения молекулярной массы осмометрическим методом применяют два способа: "статический", когда измеряется равновесная

разность уровней в осмометре, и "динамический", когда измеряется скорость проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления. В случае полимеров, растворимых в органических растворителях, обычно используют в качестве полупроницаемой мембраны пленку бактериальной целлюлозы, свежешформованный целлофан, а также поливинилспиртовую пленку.

Величину осмотического давления оценивают по измерению высоты столба жидкости в капилляре  $\Delta h$  (рис.4). Если  $\rho$  - плотность раствора (практически равная плотности растворителя), то  $\pi_0$  (в Па) можно вычислить по формуле

$$\pi_0 = (\Delta h \cdot \rho / 1033,3) \cdot 10^5.$$

Точность измерения осмотического давления  $\pi_0$  зависит от правильности выбора мембраны. Осложняющими факторами являются:

а) "асимметрия мембраны" - разность уровней поднятия столба растворителей в обеих камерах осмометра, возникающая вследствие неоднородности структуры пленки;

б) значительная адсорбция макромолекул полимера из раствора поверхностью мембраны, приводящая к уменьшению числа частиц.

Применение структурно-однородных мембран на основе бактериальной целлюлозы, а также изотропных поливинилспиртовых пленок позволяет существенно уменьшить ошибку измерения осмотического давления, а следовательно, и молекулярной массы.

Возможности определения молекулярной массы осмометрическим методом ограничиваются точностью отсчета  $\Delta h$ , а также проницаемостью мембраны для частиц исследуемого вещества. Наиболее достоверные значения  $M_n$ , получаемые методом осмометрии, находятся в пределах от  $1 \cdot 10^4$  до  $7 \cdot 10^5$ .

## Лабораторная работа

### Определение среднечисленной молекулярной массы полимеров методом эбуллиоскопии

*Цель работы:* определить молекулярную массу растворенного вещества по разности средних температур кипения растворителя и раствора.

Прибор для определения температуры кипения называется *эбуллиоскопом*. При использовании эбуллиоскопа Свентославского в сосуд 1 налить жидкость и нагреть ее. Образующиеся пары уносят с собой жидкость по трубке 2 в широкую трубку 3, помещенную в пробирку 4. Жидкость тонкой струей должна стекаться по термометру. В трубке 2 вся избыточная теплота, уносимая жидкостью вследствие ее перегрева, расходуется на превращение соответствующего количества в пар. Таким образом, температура, которая устанавливается в трубке 3, соответствует температуре сосуществования пара с жидкостью при данном давлении. Пар конденсируется в холодильнике 5, а образовавшаяся жидкость по трубке 4 возвращается в сосуд 1.

*Выполнение работы.* В эбуллиоскоп налить исследуемую жидкость так, чтобы ее уровень находился на 2 см выше шейки сосуда 1. После этого прибор закрепить в штативе. В пробирку 4 вставить на пробке предварительно установленный и тщательно вытертый фильтровальной бумагой термометр Бекмана 7. Пробка с термометром должна быть плотно вставлена в пробирку 4, а сам термометр не должен касаться стенок трубки 3. В холодильник 5 пустить воду и к прибору подставить источник нагревания.

Температуру кипения растворителя определить два-три раза, взять среднее значение, а сосуд 1 освободить от растворителя.

Для определения молекулярной массы растворенного вещества в чистый сухой сосуд 1 ввести отвешенное количество растворителя. Чтобы растворитель заполнил объем сосуда 1 и трубку 2 по высоте на 1 см, следует брать его около 30–40 мл. Для этого стакан (или колбу) с растворителем взвесить. Из стакана в прибор налить небольшое количество растворителя и ввести в него точно взвешенное (на аналитических весах) количество исследуемого вещества. Затем из стакана добавить растворитель, которым смыть со стенок исследуемое вещество. Взвесить стакан с оставшимся растворителем и по разности масс оценить количество введенного растворителя.

Определить температуру кипения полученного раствора известной концентрации. Эту операцию повторить три–четыре раза; из полученных данных рассчитать среднюю температуру кипения, а также разность средних температур кипения растворителя и раствора.

Результаты эксперимента и определения молекулярной массы записать в таблицу 1.

Таблица 1

Растворитель	Раствор	Температура кипения, °С		Повышение температуры кипения	Молекулярная масса растворенного вещества	
		при нормальном давлении	при нормальных условиях		определенная	истинная