

**DETERMINAZIONE DEL
PESO MOLECOLARE
VISCOSIMETRICO
del POLISTIRENE
ottenuto in MASSA e
in EMULSIONE**

MASSA MOLECOLARE DEI POLIMERI

più appropriata di peso
molecolare

(Macromolecole di lunghezze diverse)



A DIFFERENZA DELLE MOLECOLE PICCOLE, LA MASSA MOLECOLARE
DI UN POLIMERO NON E' UN VALORE UNIVOCO



DISTRIBUZIONE DELLE MASSE MOLECOLARI

dipende da come il polimero è prodotto



massa molecolare media

MASSA MOLECOLARE VISCOSIMETRICA

(M_v)

Compresa fra M_n e M_w

M_v deriva dall'espressione
empirica detta di *Mark-Houwink-Sakurada*:

$$[\eta] = KM^a$$

dove $[\eta]$ è la viscosità intrinseca

K e a sono due costanti empiriche (in particolare dipendono dalla coppia polimero/solvente usata nelle prove di viscosità, oltre che dalla T)

VISCOSIMETRIA IN SOLUZIONE

- Viscosità di un fluido: misura della sua resistenza a fluire (correlata alle forze di attrito fra le molecole).
- In soluzione le forze di attrito aumentano all'aumentare della dimensione delle molecole di soluto.
- Misura della viscosità → misura delle dimensioni (peso molecolare)

Non esiste una correlazione teorica semplice fra parametri misurabili (viscosità) e peso molecolare: **metodo relativo** (sono necessari standard di riferimento)

La viscosità di una soluzione di polimero dipende dalle forze di attrito esistenti fra:

- solvente - solvente
- polimero - polimero
- solvente - polimero

$$\eta \propto \rho \cdot t$$

Viscosità relativa (η_{rel})

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_o \cdot t_o} \cong \frac{t}{t_o}$$

η viscosità della soluzione

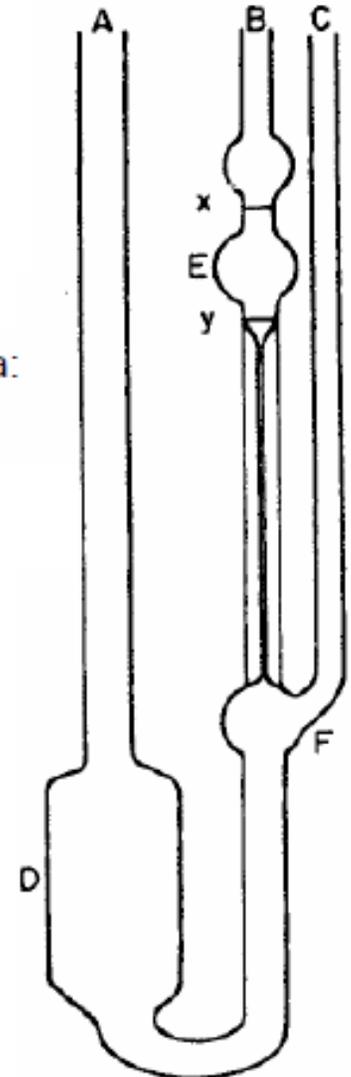
η_o viscosità del solvente

ρ densità della soluzione

ρ_o densità del solvente

t tempo di efflusso della soluzione

t_o tempo di efflusso del solvente

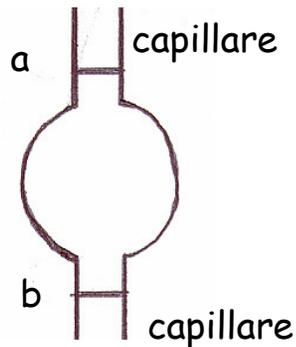


POLIMERO IN SOLVENTE

SOLUZIONE PIU' o MENO VISCOSA

Determinazione della viscosità di una soluzione di polimero: si misura il tempo di efflusso della soluzione (da a a b) all'interno del capillare per effetto della gravità

t_o = tempo di efflusso del solvente t = tempo di efflusso della soluzione



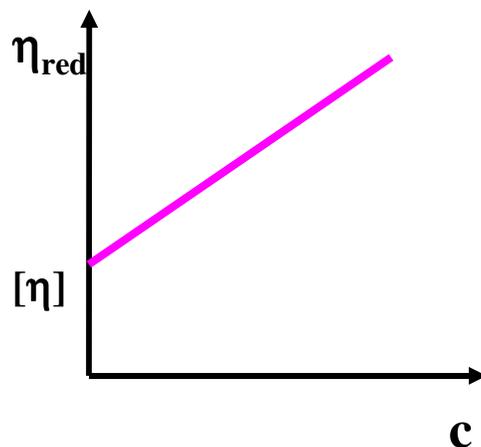
$$\frac{t}{t_o} = \eta_{rel} = \text{viscosità relativa}$$

$$\frac{t - t_o}{t_o} = \eta_{sp} = \text{viscosità specifica} = \eta_{rel} - 1$$

viscosimetro
Ubbelohde

$$\frac{t - t_o}{t_o c} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red} = \text{viscosità ridotta} \quad [\text{dl/g}]$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = \eta_{inh} = \text{viscosità inerente}$$

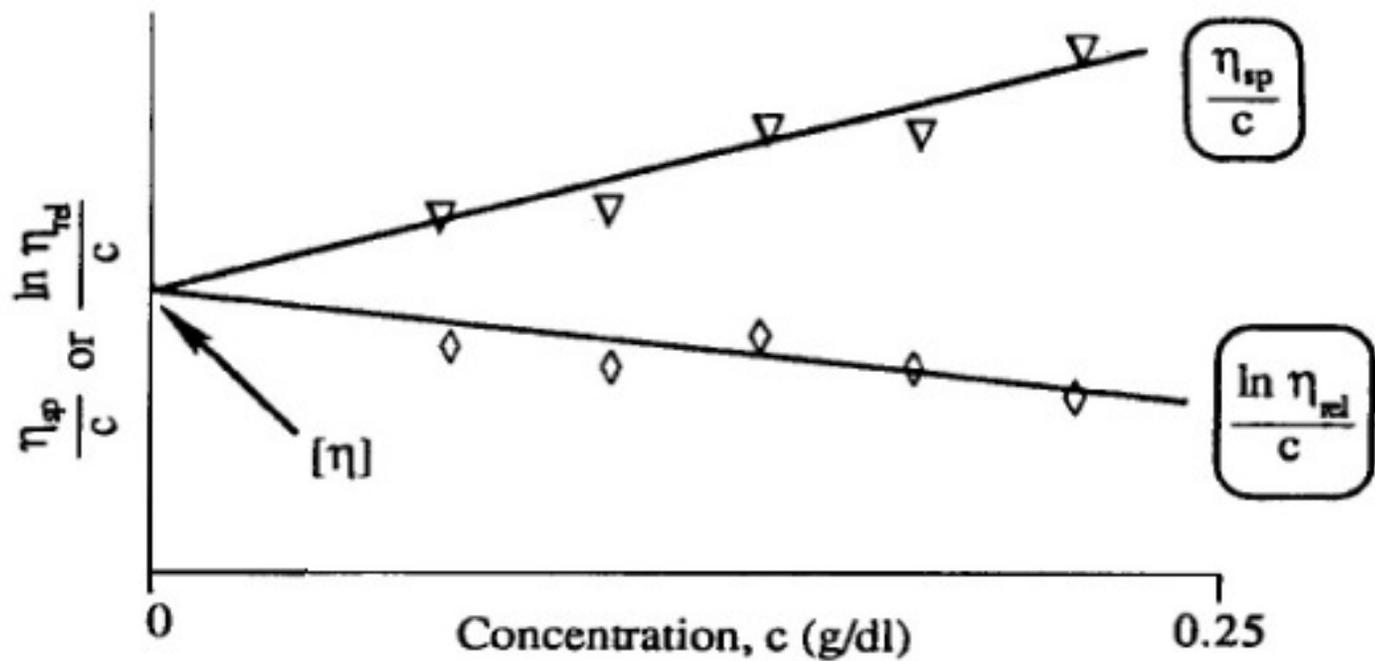


$$\lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} = [\eta] = \text{viscosità intrinseca}$$

VISCOSIMETRIA IN SOLUZIONE

Viscosità intrinseca

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$



Name	Symbol & Definition
Relative Viscosity (Viscosity Ratio)	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$
Specific Viscosity	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$
Reduced Viscosity (Viscosity Number)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Inherent Viscosity (Logarithmic Viscosity Number)	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$
Intrinsic Viscosity (Limiting Viscosity Number)	$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$

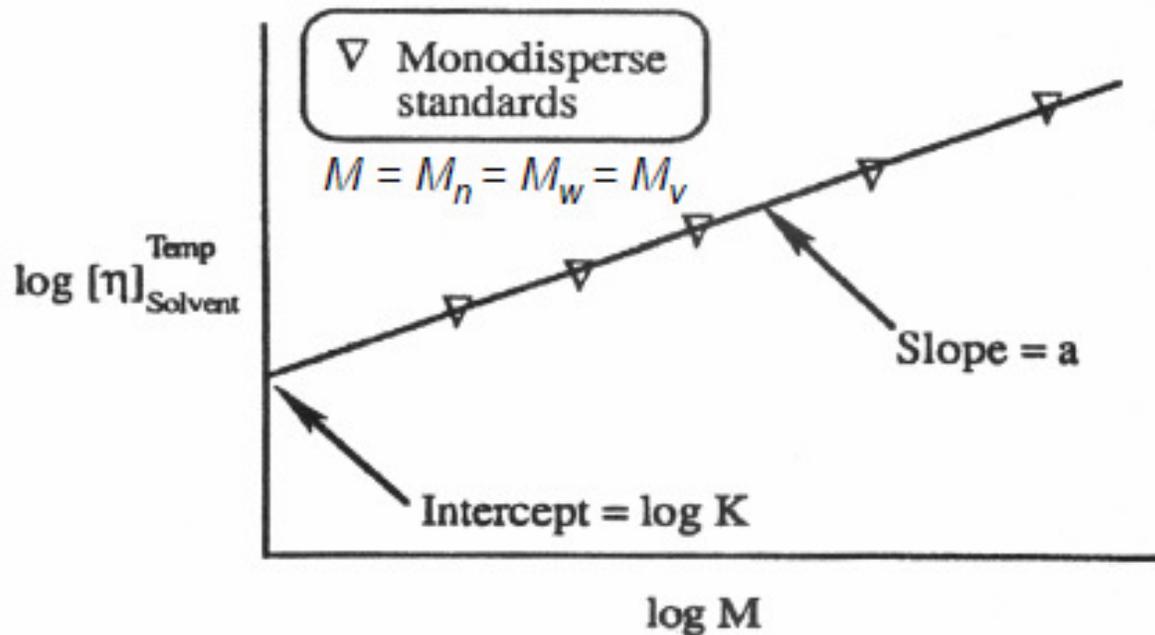
Mark-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = kM_v^a$$

E' necessario conoscere K e a per risalire da $[\eta]$ a M_v !

Viscosimetria è metodo relativo

ma, qualitativamente, se $[\eta]$ è bassa o alta $\longrightarrow M_v$ bassi o alti



Determinazione dei
parametri K e α

Come e dove cercare dati sui materiali polimerici?

Libri e manuali

Polymer Handbook, 4th Edition

J. Brandrup (Editor), E. H. Immergut (Editor), E. A. Grulke (Editor)

Partial table of contents:

NOMENCLATURE RULES - UNITS.

POLYMERIZATION AND DEPOLYMERIZATION.

PHYSICAL PROPERTIES OF MONOMERS AND SOLVENTS.

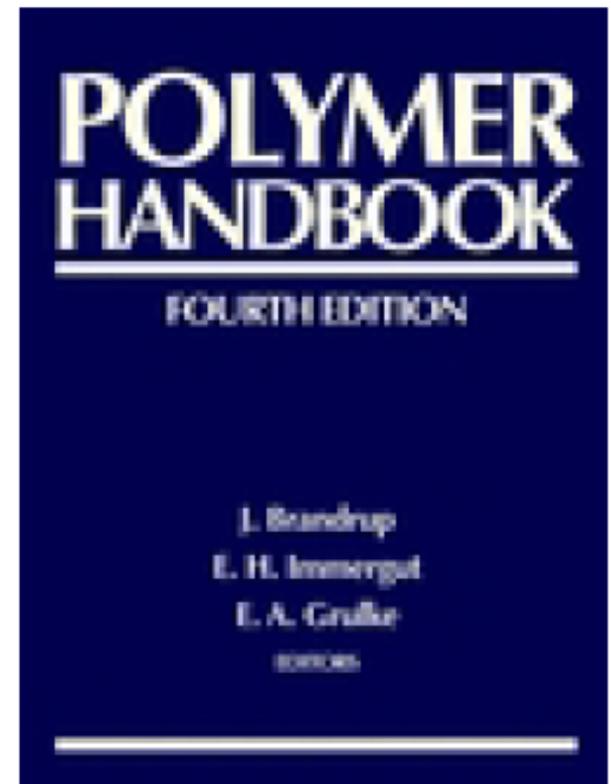
PHYSICAL DATA OF OLIGOMERS.

PHYSICAL CONSTANTS OF SOME IMPORTANT POLYMERS.

SOLID STATE PROPERTIES.

SOLUTION PROPERTIES.

ABBREVIATIONS OF POLYMER NAMES AND CHEMICAL
ABSTRACT NUMBERS.



c basse (soluzioni diluite, per evitare interazioni tra catene polimeriche)
di solito $c \leq 1\%$ (peso/volume)

solvente: toluene
temperatura: 25 °C
concentrazione iniziale: 0.5g/dl
viscosimetro Ubbelohde

Determinazione viscosità soluzioni polimeriche concentrate

concentrazione iniziale: 1g/dl $c = 1\%$ (peso/volume)

Misura del t_0 (toluene a 25 °C)

Apparecchiatura

Bagno viscosimetrico, termometro con stativo, viscosimetro con stativo, tubicini, propipetta, cronometro, pipetta con propipetta

Materiale

Toluene

Procedura

Misura del tempo t_0 , usando solvente puro (10 ml), necessario per percorrere lo spazio compreso fra le due tacche del viscosimetro di Ubbelohde a 25 °C (si eseguono 4 misure e si determina la media).

Prova dei quantitativi minimi e massimi che si possono porre all'interno del viscosimetro

Misura della viscosità del PS ottenuto in emulsione e in massa (toluene a 25 °C)

Apparecchiatura

Bagno viscosimetrico, termometro con stativo, viscosimetro con stativo, tubicini, propipetta, cronometro, 2 pipette con propipette, bilancia, beuta da 25 ml dotata di ancoretta, piastra agitante, filtro

Materiale

Toluene, polistirene

Procedura

- a) Preparazione della soluzione: la soluzione all'1% in toluene è preparata ponendo 0,2 g di polimero in 20 ml di toluene sotto agitazione, in modo da avere la completa solubilizzazione.
- b) Misura
Si prelevano 10 ml della soluzione campione e si pongono nel viscosimetro (filtrando); si misurano i 4 tempi e si calcola la media (**t1**); quindi si aggiungono 3 ml di toluene e si rilevano nuovamente 4 tempi e la loro media (**t2**) che risulta minore rispetto alla precedente. Ciò è dovuto al fatto che diluendo la soluzione diminuisce anche la viscosità e quindi il tempo. Si aggiungono nuovamente 3 ml di toluene, per due volte consecutivamente, e si opera nel modo precedentemente descritto. Si ottiene il **t3** e il **t4**, che risulta il tempo minore.

Elaborazione dati delle misure di viscosità

Concentrazioni delle soluzioni analizzate

VOLUMI SOLUZIONI	CALCOLI CONCENTRAZIONE	CONCENTRAZIONI OTTENUTE
$V_1 = 20$ ml di cui ne vengono prelevati e analizzati 10 ml	(g campione/ ml soluzione)*100	$C_1 =$ g/dl
$V_2 = 13$ ml	$C_1 V_1 = C_2 V_2$	$C_2 =$ g/dl
$V_3 = 16$ ml	$C_2 V_2 = C_3 V_3$	$C_3 =$ g/dl
$V_4 = 19$ ml	$C_3 V_3 = C_4 V_4$	$C_4 =$ g/dl

Medie dei tempi ottenuti

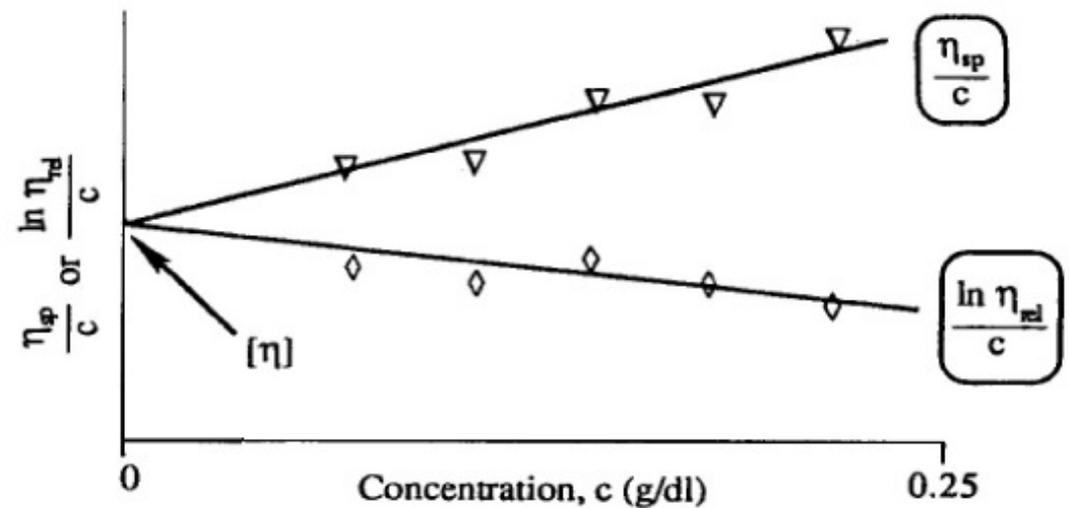
MEDIE DEI TEMPI	MINUTI	SECONDI
t_0		
t_1		
t_2		
t_3		
t_4		

Valori di η_{sp} per le quattro soluzioni

CONCENTRAZIONI	VISCOSITA' SPECIFICA	VISCOSITA' RIDOTTA	VISCOSITA' RELATIVA	VISCOSITA' INERENTE
$C_1 =$	$\eta_{sp1} =$	$\eta_{sp1} / C_1 =$	$\eta_{rel1} =$	$\ln \eta_{rel1} / C_1 =$
$C_2 =$	$\eta_{sp2} =$	$\eta_{sp2} / C_2 =$	$\eta_{rel2} =$	$\ln \eta_{rel2} / C_2 =$
$C_3 =$	$\eta_{sp3} =$	$\eta_{sp3} / C_3 =$	$\eta_{rel3} =$	$\ln \eta_{rel3} / C_3 =$
$C_4 =$	$\eta_{sp4} =$	$\eta_{sp4} / C_4 =$	$\eta_{rel4} =$	$\ln \eta_{rel4} / C_4 =$

Il passo successivo è ottenere un grafico in cui in ascissa vi sono le concentrazioni delle soluzioni analizzate e in ordinata vi sono le viscosità ridotte, in modo da ottenere una retta dalla cui intercetta (viscosità intrinseca) si può ricavare la massa molecolare viscosimetrica.

Parallelamente si calcolano le viscosità inerenti, in modo da ottenere una nuova retta dalla cui intercetta (viscosità intrinseca) si può ricavare la massa molecolare viscosimetrica.



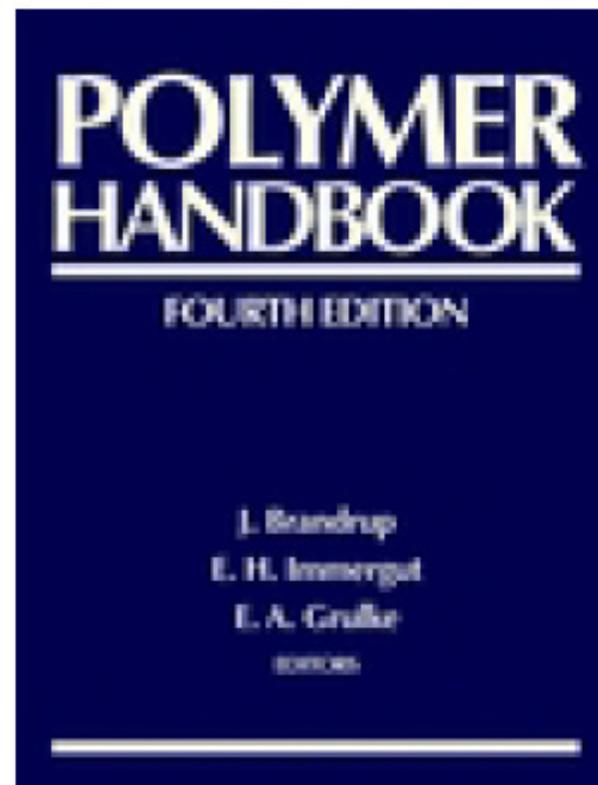
Mark-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = kM_v^a$$

PS, toluene, 25 °C

K =

a =



K * 10 ³ (ml/g)	a	T (°C)	solvente	Mol. Wt range (M*10 ⁻⁴)
4.16	0.788	20	toluene	4-137
9.2	0.72	30	toluene	4-146
13.4	0.71	25	toluene	7-150