

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров

М.Е. Михайлова, Н.Г. Микушева, Е.В. Лебедева,

А.Н. Подсевальникова, Т.А. Ротинян

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВИСКОЗИМЕТРИИ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕРОВ**

Учебно-методическое пособие

Санкт Петербург

2019

Рецензенты: проф., доктор физ.-мат. наук Е.И.Рюмцев,
доцент, кандидат физ.-мат. наук В.М. Микушев.

Печатается по решению Ученого совета Физического факультета СПбГУ.

Содержание одобрено Учебно-методической комиссией по УГСН 03.00.00 Физика и астрономия и УГСН 14.00.00 Ядерная энергетика и технологии.

Оригинал-макет подготовлен авторами.

М.Е. Михайлова, Н.Г. Микушева, Е.В. Лебедева, А.Н. Подсевальникова, Т.А. Ротинян ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВИСКОЗИМЕТРИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ. СПб. 2019

Учебно-методическое пособие содержит описание метода вискозиметрии и предназначено для студентов, проходящих лабораторный практикум на кафедре молекулярной биофизики и физики полимеров СПбГУ в рамках лабораторных практикумов 4 курса бакалавриата и 1-2 курсов магистратуры образовательных программ Физика, Прикладные физика и математика и Фундаментальные и прикладные аспекты наноматериалов и нанотехнологий. В том числе представленные материалы можно использовать в качестве учебно-методического пособия в рамках лекционных курсов указанных образовательных программ.

Также пособие может быть полезно широкому кругу исследователей, использующим метод вискозиметрии и имеющим в арсенале капиллярные вискозиметры и вискозиметры Гепплера.

Оглавление

Введение.....	4
Полимеры как предмет для изучения.....	5
Декстран	6
Полиэтиленгликоль.....	7
Приготовление растворов полимеров	8
Явление вязкости в растворах полимеров	11
Измерения относительной вязкости в капиллярном вискозиметре.....	15
Измерения относительной вязкости по методу Гепшлера	16
Число Рейнольдса.....	19
Определение характеристической вязкости.....	20
Получение некоторых молекулярных характеристик.....	23
Определение молекулярной массы по уравнениям Марка-Куна-Хаувинка.....	23
Определение параметра набухания.....	23
Определение степени полимеризации и длины полимерной цепи	26
Порядок выполнения лабораторной работы:	28
Список литературы:	30

Введение

Понятие разбавленного раствора в молекулярной гидродинамике полимеров сродни понятию идеального газа. В разбавленном растворе макромолекулы растворенного вещества не взаимодействуют между собой, таким образом, при исследовании полимеров в разбавленных растворах можно исключить из рассмотрения межмолекулярные взаимодействия и получать характеристики индивидуальных макромолекул.

Наряду с методами, требующими долгого изучения, современная молекулярная гидродинамика располагает рядом простых (по сравнению с методами седиментации и диффузии), но в то же время информативных методов исследования полимеров в растворах: вискозиметрия, денситометрия, рефрактометрия. Такие методы доступны широкому кругу исследователей и являются первыми, с которыми знакомятся студенты, осваивающие азы полимерной науки.

В данном пособии будет рассмотрен метод вискозиметрии, в котором основная измеряемая величина – вязкость. Вязкость — способность жидкостей и газов оказывать сопротивление при перемещении одной части относительно другой. Аналогично обычному трению, работа, затрачиваемая на это перемещение, рассеивается в виде тепла. Когда в низкомолекулярную жидкость добавляются относительно большие частицы, работа затрачивается не только на сдвигание слоев жидкости, но и на приведение этих частиц во вращательное движение. Таким образом, несложно заключить, что вязкость раствора частиц возрастает по сравнению с вязкостью чистого растворителя, и возрастающая вязкость растворов крупных частиц в низкомолекулярной жидкости связана с коэффициентом вращательной диффузии макромолекул, который в свою очередь связан с размерами частицы или, в частности, молекулярного клубка.

Вязкость жидкости проявляется, когда она движется ламинарным потоком. Различают капиллярные, вибрационные, ультразвуковые, ротационные, пузырьковые, вискозиметры, вискозиметры с падающим шариком. В данном пособии подробно остановимся на описании двух из них.

Помимо обсуждения характеристик, получаемых первичной обработкой данных измерений (характеристической вязкости), в данном пособии мы рассмотрим оценку таких величин как молекулярная масса, степень полимеризации, длина полимерной цепи, размер полимерного клубка, параметр набухания по определенной величине характеристической вязкости.

Полимеры как предмет для изучения

Полимеры (от греч. poly - много, meros – часть) — соединения, состоящие из мономерных звеньев, соединенных химическими связями в длинные линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трехмерные структуры. Полимер — это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико – настолько, что добавление еще одного звена не меняет их свойств (в ином случае соединение будет называться олигомером). Молекулярные массы полимеров лежат в пределах от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Полимеры бывают как синтетические, так и природного происхождения. Самыми распространенными природными соединениями, относящимися к полимерам, являются белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, каучук. Если используется рациональная или систематическая номенклатура, названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой поли-: полиэтилен, полипропилен, полистирол...

Физические и химические свойства полимеров при их использовании в растворах (в частности) определяются: химической структурой мономерного звена; молекулярной массой; топологией молекулы (разветвленностью, длиной боковых цепей, расстоянием между ними); жесткостью макромолекул

(способностью молекул сворачиваться в клубки); используемым растворителем; и т.д.

Создание новых полимерных материалов невозможно без детального изучения физических свойств полимеров, лежащих в их основе.

Рассмотрим в качестве конкретных примеров два различных полимера, имеющих широкое биомедицинское применение, исследования которых не теряют своей актуальности ввиду возможности модификаций их химической структуры.

Декстран

Декстран – это бактериальный полисахарид, один из полимеров глюкозы, его химическая формула: $(C_6H_{10}O_5)_Z$. Здесь $C_6H_{10}O_5$ – формула мономерного звена, а Z – степень полимеризации, или количество мономерных звеньев в цепи. На рисунке ниже приведен фрагмент полимерной цепи декстрана, состоящий из 3х мономерных звеньев.

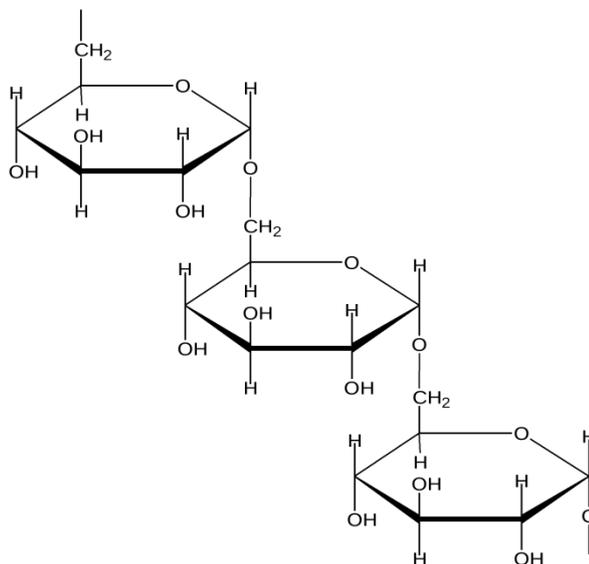


Рис. 1 Химическая структура цепочки из трех мономерных звеньев молекулы декстрана.

Одно из известных применений декстрана – медицинский препарат «Полиглюкин». Это препарат применяют в качестве противошокового средства, в виде капельниц.

Молекулы водорода в гидроксильных группах (ОН-группах) основной цепи полисахаридов могут быть замещены на различные боковые радикалы, таким образом полимер приобретает новые свойства.

Полиэтиленгликоль

Полиэтиленгликоль (ПЭГ, поли(оксиэтилен)) - полимер этиленгликоля. Этиленгликоль - кислородсодержащее органическое соединение, двухатомный спирт, простейший представитель полиолов (многоатомных спиртов). Приведем их структурные формулы:

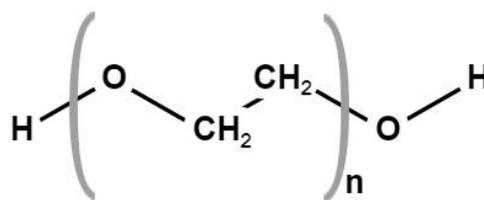
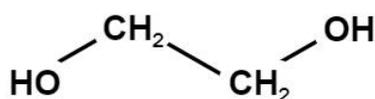


Рис. 2 Структурная формула этиленгликоля

Рис. 3 Структурная формула полиэтиленгликоля

В своей структуре этиленгликоль похож на, скорее всего известный читателю глицерин, широко используемый в косметологии и медицине:

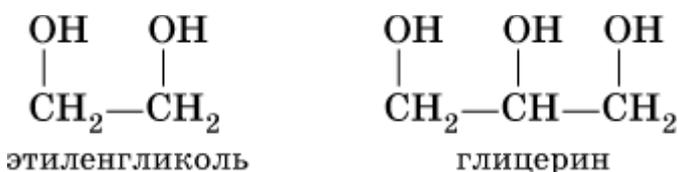


Рис. 4 Структурные формулы этиленгликоля и глицерина

В неизменном виде ПЭГ в медицинских препаратах в качестве слабительного средства, его торговое название – «макрогол». Обычно к названию вещества добавляют его молекулярную массу: например, «Макрогол 4000» и «Макрогол 6000».

В зависимости от средней молекулярной массы, ПЭГ— вязкая жидкость, гелеобразное или твёрдое вещество. ПЭГ находит применение благодаря своим свойствам: высокая биосовместимость, химическая инертность, хорошая растворимость, как в воде, так и органических растворителях. Наличие на концах макромолекулы гидроксильных групп позволяет связывать ПЭГ с разными биологически активными веществами: он может выступать в роли основы для создания гибридных структур. Например, в медицине использование таких структур обладает рядом преимуществ: повышение биологической активности компонентов, возможность адресной доставки, управление растворимостью и снижение уровня токсичности. Так же как и с упомянутыми выше производными декстранов, исследования производных ПЭГ требуют также надежной характеристики «основного сырья».

Приготовление растворов полимеров

Растворы полимеров – это термодинамически устойчивые однородные системы полимер – низкомолекулярная жидкость (растворитель). Растворимость полимеров зависит от химического строения, температуры, природы растворителя.

По сравнению с низкомолекулярными жидкостями растворы полимеров обладают рядом особенностей благодаря свойствам макромолекул:

- малая скорость диффузии макромолекул, вследствие чего очень медленное приближение к равновесному состоянию при смешении и образование раствора через стадию набухания полимера, т.е. увеличение объема полимера в результате поглощения низкомолекулярного вещества (или его пара);
- высокие величины вязкости, сильная зависимость вязкости от концентрации.

Концентрация растворенного вещества, в отличие от низкомолекулярных веществ, не является однозначным определением разбавленности или концентрированности раствора полимера. Растворы

полимеров, в которых среднее расстояние между макромолекулами значительно больше собственных размеров и объемы, занимаемые молекулами, не перекрываются, называются разбавленными. Изучение гидродинамических, оптических, электрооптических свойств разбавленных растворов полимеров позволяют получить количественную информацию о размерах, форме и жесткости макромолекул, о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении полимера.

При приготовлении растворов полимеров необходимо соблюдать правила безопасности, установленные для работы с используемым растворителем. Для приготовления растворов полимеров используют растворители марки х.ч. (химически чистый), ч.д.а. (чистый для анализа). Исследуемый полимер не должен содержать всевозможных остатков и добавок (мономеров, инициатора, катализатора, растворителя).

Перед приготовлением раствора полимера необходимо рассчитать «навеску» полимера (то есть необходимый вес образца полимера, который собираемся растворять), исходя из достаточного для измерения объема раствора и необходимой концентрации. Для изучения вязкостных свойств концентрацию раствора полимера выбирают так, чтоб отношение времени истечения раствора ко времени истечения растворителя составляло 1,1 – 1,6.

Различают: объемную концентрацию, весовую (массовую долю), молярную и моляльную.

Массовая доля измеряется в процентах:

$$W = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \times 100\% \quad (1)$$

Молярная концентрация измеряется в моль/л:

$$C_M = \frac{V_{\text{вещества}}}{V_{\text{раствора}}} \quad (2)$$

Молярная концентрация измеряется в моль/кг:

$$b = \frac{\nu_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \quad (3)$$

Объемная концентрация измеряется в г/см³:

$$c = \frac{m_{\text{вещества}}}{V_{\text{раствора}}} \quad (4)$$

Везде выше m – масса, ν – количество вещества (в молях), V – объем.

Для разбавленных растворов небольшого объема можно принять, что плотности раствора и растворителя совпадают, тогда объемная концентрация:

$$c = \frac{m_{\text{вещества}}}{V_{\text{растворителя}}} \quad (5)$$

Для приготовления растворов объемом до 50 см³ согласно ГОСТ 18249-72 рекомендуется дозировка растворителя по массе. Объем растворителя V_0 в миллилитрах вычисляют по формуле:

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho_0}, \quad (6)$$

m_0 – масса растворителя, г; ρ_0 – плотность растворителя, г/см³.

Для полимеров с молекулярной массой менее 10^4 концентрацию приготавливаемого раствора определяют по измерению плотности готового раствора. При этом объем раствора V в миллилитрах рассчитывают по формуле:

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad (7)$$

m – масса раствора (масса полимера и растворителя), г; ρ – плотность раствора полимера, г/см³. Относительная ошибка концентрации полимера не должна превышать 1% [ГОСТ 18249-72].

Непосредственное приготовление раствора полимера начинают со взвешивания чистой сухой колбы. Чистоту можно оценить визуально, а если известен вес этой колбы сразу после мытья – по полученной массе. Не

забывайте учитывать массу колбы при расчетах! Затем измельчают (если это необходимо) и взвешивают полимер с точностью до четвертого десятичного знака. Взвесить полимер нужно непосредственно в колбе, в которой будет готовиться раствор. После в колбу с полимером наливают растворитель, согласно предварительным расчетам и взвешивают. Колба с готовящимся раствором должна быть плотно закрыта пробкой, и замотана герметизирующей лентой (во избежание испарения растворителя). Условия растворения конкретного полимера (время, температуру, необходимость перемешивания) лучше уточнить у преподавателя.

Перед началом измерений необходимо убедиться, что полимер полностью растворился (визуально), взвесить колбу с приготовленным раствором и рассчитать концентрацию. В общем случае перед измерениями раствор полимера и растворитель рекомендуется фильтровать.

Явление вязкости в растворах полимеров

Как уже было упомянуто выше, вязкость — способность жидкостей и газов оказывать сопротивление при перемещении одной части относительно другой. Вязкость жидкости проявляется, когда она находится в состоянии ламинарного потока.

Ламинарный поток — поток с постоянным градиентом скорости $g = du_x/dy$, направление градиента нормально направлению скорости. Скорость потока в этом случае определяется выражениями:

$$\begin{cases} u = u_x = gy \\ u_y = u_z = 0 \end{cases}$$

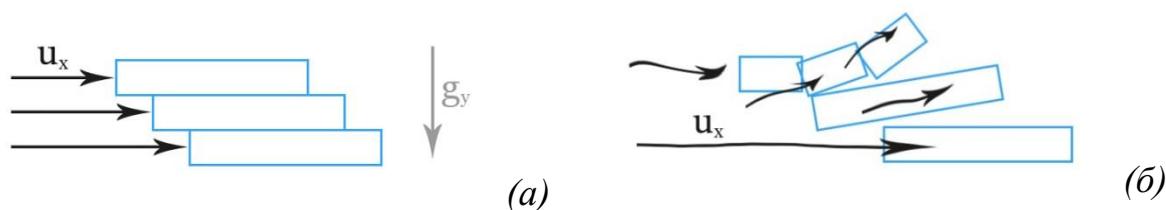


Рис. 5 Схематичное изображение ламинарного (а) и турбулентного (б) потоков.

Чем больше вязкость жидкости, тем большее напряжение сдвига τ нужно приложить, чтобы поддерживать поток с заданным градиентом скорости g . Это выражается формулой Ньютона:

$$\tau = \tau_x = \eta \frac{du_x}{dy} = \eta g \quad (8)$$

Коэффициент пропорциональности η называют коэффициентом вязкости или просто вязкостью жидкости. Жидкости, для которых η не зависит от скорости потока, называют Ньютоновыми.

При обсуждении вязкости различают динамическую вязкость (единица измерения в Международной системе единиц (СИ) — Па·с, в системе СГС — пуаз; 1 Па·с = 10 пуаз) и кинематическую вязкость (единица измерения в СИ — м²/с, в СГС — стокс, внесистемная единица — градус Энглера).

Кинематическая вязкость равна отношению динамической вязкости жидкости η к ее плотности ρ при той же температуре:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (9)$$

Кинематический коэффициент вязкости характеризует степень ламинарности потока, которая тем выше, чем выше вязкость и чем меньше плотность вязкой среды. При измерениях вязкости важно, чтобы поток жидкости — низкомолекулярной или раствора полимера — оставался ламинарным. Мы вернемся к обсуждению кинематической вязкости при рассмотрении работы различных типов вискозиметров.

Когда в состояние ламинарного потока приводится жидкость, в которой присутствуют (относительно) большие частицы, эти частицы приходят во вращательное движение и работа затрачивается не только на сдвигание слоев жидкости, но и на приведение этих частиц во вращательное движение. Таким образом, вязкость жидкости возрастает. Возрастание вязкости в общем смысле связано с размерами и формой частиц, а именно — с коэффициентом вращательной диффузии частиц (или макромолекул). То есть величина

возрастания вязкости разбавленного раствора с возрастанием концентрации связана с характеристиками растворенных макромолекул.

Характеристической вязкостью (обозначается $[\eta]$) называется следующая величина [1]:

$$[\eta] \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (10)$$

где $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ – удельная вязкость раствора, η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя, c – концентрация раствора в г/см³.

Физический смысл удельной вязкости: относительный прирост вязкости за счёт введения полимера (исключает учет влияния вязкости растворителя). Единицы измерения – безразмерная.

Относительная вязкость:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \quad (11)$$

Удельная вязкость равна относительной вязкости без единицы:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (12)$$

Отношение удельной вязкости к концентрации η_{sp}/c называется «приведенная вязкость». Таким образом, характеристическая вязкость – это предел приведенной вязкости при бесконечном разбавлении.

Характеристическая вязкость связана с коэффициентом вращательной диффузии макромолекул следующим образом [1, 2]:

$$[\eta] = \alpha^2 \frac{RT}{\eta_0 D_r M} \quad (13)$$

где α – коэффициент пропорциональности между угловой скоростью частиц и градиентом скорости ламинарного потока, учитывающий форму частиц (в предельном случае для сферических сплошных частиц $6\alpha^2 = 2,5$), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, η_0 – вязкость растворителя, D_r – коэффициент вращательной диффузии молекул, M – молекулярная масса растворенных частиц.

Характеристическая вязкость раствора высокомолекулярного вещества $[\eta]$ имеет размерность удельного объема и служит мерой дополнительных потерь энергии, связанных с вращением макромолекул в потоке.

Величина характеристической вязкости также связана с понятием разбавленности раствора: разбавленным считается такой раствор, для которого выполняется соотношение

$$c[\eta] \leq 1 \quad (14)$$

Исходя из определения характеристической вязкости и общих соображений о её природе М.Л. Хаггинс [9] предложил представление концентрационной зависимости отношения удельной вязкости раствора к концентрации в виде ряда по степеням концентрации:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c=0} + k_H \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c=0}^2 c + \text{члены высшего порядка по степеням } c$$

Эту зависимость называют уравнением Хаггинса и обычно записывают в следующем виде:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c + \dots \quad (15)$$

где k_H – безразмерная константа Хаггинса.

При малых концентрациях члены высшего порядка по степеням концентрации могут быть отброшены. Эта зависимость носит прямолинейный характер в достаточно широкой области малых концентраций, а отсекаемый на оси ординат отрезок дает значение характеристической вязкости.

Для различных систем полимер/растворитель константа Хаггинса имеет различную величину. В соответствии с имеющимися литературными данными: [2, 3], константа Хаггинса для гибкоцепных полимеров лежит в пределах от 0.2 до 0.8, наиболее частое значение для гибкоцепного полимера в хорошем растворителе – 0.3. Значения в районе 0.5 – 0.6 соответствуют нахождению полимера в тета-условиях. Таким образом, по величине этой константы можно косвенно судить о качестве системы полимер-растворитель.

Другое возможное разложение в виде ряда по степеням c носит название построения Кремера [10]:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k_K [\eta]^2 c + \dots \quad (16)$$

где $\eta_r = \eta/\eta_0$ – относительная вязкость раствора, k_K – константа Кремера.

При очень малых концентрациях эта зависимость также носит прямолинейный характер, а величина отсекаемого на оси ординат отрезка дает значение характеристической вязкости.

В монографии [1] указано, что между константами Хаггинса и Кремера, для всех систем полимер/растворитель, должно выполняться соотношение

$$k_H + k_K = 1/2 \quad (17)$$

однако для экспериментально определенных значений (особенно если используется не капиллярный, а шариковый вискозиметр) сумма констант может отличаться от этого значения.

Измерения относительной вязкости в капиллярном вискозиметре

Одним из способов измерения вязкости жидкости является капиллярный вискозиметр Оствальда:

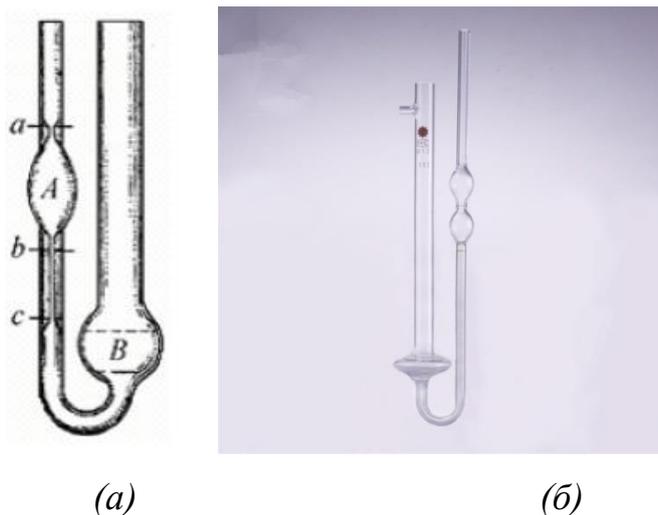


Рис. 6 Капиллярный вискозиметр Оствальда (а) схема, (б) фотография

Вискозиметр представляет собой стеклянную трубку. В ходе измерений раствор набирают в резервуар А и засекают время истечения объема раствора,

находящегося между отметками a и b . Скорость истечения жидкости из резервуара А зависит от давления столба жидкости в резервуаре В. Для минимализации влияния изменения давления столба жидкости, резервуар В должен быть достаточно широк для того, чтобы уровень жидкости в нем не сильно изменялся в ходе измерений. Для стабилизации температуры измеряемого раствора вискозиметр помещают в термостат. Динамическая вязкость раствора пропорциональна скорости его ламинарного течения через капилляр, для отношения вязкостей двух растворов действует соотношение:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \quad (18)$$

где η_1 и η_2 – вязкости растворов, t_1 и t_2 – времена течения раствора между отметками.

Такой вискозиметр позволяет определить относительную вязкость двух жидкостей, например, раствора или растворителя.

Измерения относительной вязкости по методу Гепплера

Метод Гепплера определения вязкости жидкостей также называют методом падающего шарика. Он основан на законе Стокса, согласно которому скорость равномерного падения твердого шарика в вязкой жидкости обратно пропорциональна её вязкости

$$V = 2(d - \rho)r^2g/9\eta \quad (19)$$

где V – скорость поступательного равномерного движения шарика вискозиметра; r – радиус шарика; g – ускорение свободного падения; d – плотность материала шарика; ρ – плотность жидкости.

На основе этого метода создано множество моделей вискозиметров, предназначенных для научного и промышленного применения. Вискозиметр представляет собой трубку, выполненную из прозрачного (или непрозрачного) материала, в которую помещается вязкая среда, в которой падает (проскальзывает) шарик.

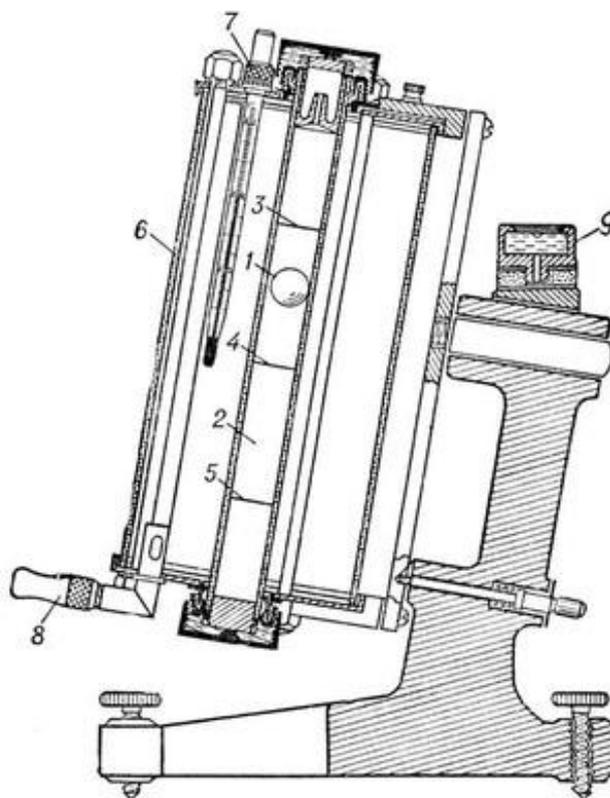


Рис. 7 Вискозиметр Гейплера со «скользящим» шариком: 1 — шарик; 2 — капилляр с измеряемой жидкостью; 3, 4, 5 — метки измеряемого отрезка на капилляре; 6 — рубашка с термостатирующей жидкостью; 7 — термометр; 8 — штуцер для присоединения к термостату; 9 — уровень.

В нашей лаборатории представлен микровискозиметр с катящимся шариком Lovis 2000 M (Anton Paar), который определяет время прохождения шарика через капилляр с жидкостью. Как и при работе с любым другим прибором, перед началом измерений следует ознакомиться с инструкцией по эксплуатации. В инструкции к данному прибору содержится не только вся необходимая информация о погрешностях, но и описание принципа работы и расчетов. В лаборатории имеется печатный вариант, но также можно взять инструкцию с официального сайта производителя. Для обучающихся первое знакомство с прибором должно проходить только в присутствии преподавателя.



*Рис. 8 Вискозиметр
Lovis 2000 M/ME.*

Измерение не требует большого количества образца (емкость капилляра - приблизительно 0.4 мл). В капилляр заливается жидкость и помещается шарик (или, что чаще бывает на практике – в оснащенный шариком капилляр заправляется раствором). Для каждой пары капилляр-шарик необходимо проводить отдельную калибровку.

Прибор измеряет время t прохождения шарика по заданному отрезку капилляра при разных углах α наклона капилляра. Результат измерения на таком вискозиметре представляется как относительная, кинематическая или динамическая вязкость. Скорость сдвига может варьироваться путем изменения угла α .

Динамическая вязкость рассчитывается по формуле:

$$\eta = K(\rho_{\text{шарика}} - \rho_{\text{жидкости}}) \cdot t \cdot \sin\alpha \quad (19)$$

где K – калибровочная постоянная прибора, получаемая при калибровке по известному веществу (воде), t – время прохождения шарика между отметками, α – угол наклона капилляра, $\rho_{\text{шарика}}$ и $\rho_{\text{жидкости}}$ – плотности шарика и жидкости, соответственно. В измерениях могут быть использованы капилляры с различным внутренним диаметром, оснащенные шариками различного химического состава (а значит плотности).

Допуская, что плотность растворителя и раствора слабо отличаются (что характерно для сильно разбавленных растворов), из формулы (9) для отношения вязкостей растворителя и раствора получим формулу, идентичную формуле (18):

$$\frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (20)$$

где η_0 - вязкость растворителя, t - время прохода шарика в растворе исследуемого вещества, t_0 - время прохода шарика в растворителе при том же угле.

Для точного определения динамической вязкости на данном вискозиметре необходима информация о плотности раствора при данной концентрации, но для определения относительной вязкости вполне допустимо брать отношение времен в соответствии с выражением (20)

Ускорение, с которым движется шарик, в таком вискозиметре зависит от угла наклона капилляра и значения отношения времен при разных углах (особенно в области очень малых и очень больших углов) может существенно отличаться. Существует «оптимальный» диапазон углов измерения, который для конкретной системы выбирается исходя из вязкости используемого растворителя. Обычно в диапазоне углов $40^\circ \div 50^\circ$ величина динамической вязкости растворителя, полученная в калиброванном капилляре, совпадает с табличным значением. Для проверки измерения проводят при трех углах с шагом в 5 градусов (например, 40, 45, 50) и сравнивают полученные отношения времен, при оптимальном режиме они совпадают в пределах погрешности.

Число Рейнольдса

Осборн Рейнольдс (1842–1912), английский физик и инженер, предложил (1883) безразмерную комбинацию физических величин, величина которой определяет для жидкости (или газа) режим течения. Теперь эту комбинацию называют числом Рейнольдса (Re):

$$Re = \frac{\rho V 2r}{\eta} = V 2r / \nu \quad (21)$$

где η – динамическая вязкость жидкости, V – скорость потока, ρ – плотность жидкости, r – радиус трубы (капилляра).

Физический смысл числа Рейнольдса: Re представляет собой соотношение между силами инерции, с которыми связаны плотность и скорость вещества, стоящие в числителе, с противостоящими им силами вязкого трения, представленными коэффициентом вязкости в знаменателе, и задаёт условия перехода от ламинарного течения к турбулентному. Таким образом, число Рейнольдса зависит от кинематической ν вязкости жидкости, о которой мы говорили в начале раздела про вязкость. При движении жидкости (или газа) в различных физических условиях существует критическое значение предложенного им числа – $Re_{кр}$, такое, что при $Re < Re_{кр}$ течение имеет ламинарный характер, а при его превышении – возможно возникновение турбулентности.

Определение характеристической вязкости

Хорошим методом определения характеристической вязкости является сочетание экстраполяций по методам Хаггинса и Кремера.

Для выполнения построений надо определить относительные вязкости раствора $\eta_r = \eta / \eta_0$ для нескольких концентраций раствора. Для этого готовят раствор с наибольшей концентрацией, с последующим разбавлением. Обычно после измерений раствор можно забрать из вискозиметра (капилляра), что позволяет избежать лишней потери образца. Выбор концентрации зависит от конкретной системы полимер/растворитель, обычно не превышая нескольких процентов. В случае превышения начальной концентрации будет наблюдаться отклонение зависимостей от линейных, в таком случае надо получить достаточно экспериментальных точек в области малых концентраций. При выборе начальной концентрации можно опираться на опыт предыдущих исследователей. При отсутствии ошибок эксперимента, для построения

зависимости достаточно 4-5 экспериментальных точек в линейной области. Разбавление стоит проводить таким образом, чтобы точки располагались равномерно. Здесь важен также выбор объема первоначального раствора, так как его должно быть достаточно не только чтобы заполнить капилляр и выполнить измерение, но и чтобы получить следующую по величине концентрацию (с учетом неизбежных потерь раствора при заправке капилляра). Минимальное значение относительной вязкости, при котором имеет смысл проводить измерения (независимо от типа вискозиметра) составляет 1.1 (максимальное – 2.5, выше этого значения скорее всего будут наблюдаться отклонения от линейности).

Пример таблицы для записи и обработки результатов:

С, % или г/дл	η или t	η/η_0 или t/t_0	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\ln \eta_r}{c}$
0 (то есть растворитель)				
C_1				

Здесь первые два столбца – запись результатов измерений, а остальные – рассчитанные величины.

Пример

Рассмотрим вышесказанное на примере выполнения лабораторной работы по определению характеристической вязкости образца ПЭГ в воде. Измерения проводились на вискозиметре Lovis 2000 M (Anton Paar), в капилляре диаметром $d = 1.59$ мм оснащенном позолоченным шариком диаметром 1.5 мм.

Было решено приготовить 1.5 см^3 раствора с начальной концентрацией «2.5%» (то есть с концентрацией 2.5 г/дл), фильтрация не понадобилась (то есть не было дополнительных потерь). После первого измерения (заправки в капилляр и забора из него, весьма аккуратным студентом) осталось уже около 1 см^3 , после первого разбавления до концентрации 2% стало чуть более 1.2 см^3 .

На эти цифры стоит обратить внимание как пример: после первого измерения и разбавления объем раствора стал меньше начального.

Допустив, что плотность растворителя и раствора слабо отличаются, а, следовательно, можно принять, что отношение вязкостей раствора и растворителя равно отношению времен прохождения шарика в растворе исследуемого вещества и в растворителе, в качестве измеряемой на капиллярном вискозиметре величины было принято время прохождения шариком заданного отрезка.

Таблица. Результаты измерений и расчет для построения.

с, г/дл	τ, с	$\eta/\eta_0 = t/t_0$	η_{sp}/c	$[\ln(\eta_r)]/c$
0	23,74	-	-	-
1,00	36,42	1,53	0,53	0,43
1,50	44,43	1,87	0,58	0,42
2,00	53,47	2,25	0,63	0,41
2,46	61,90	2,61	0,65	0,39

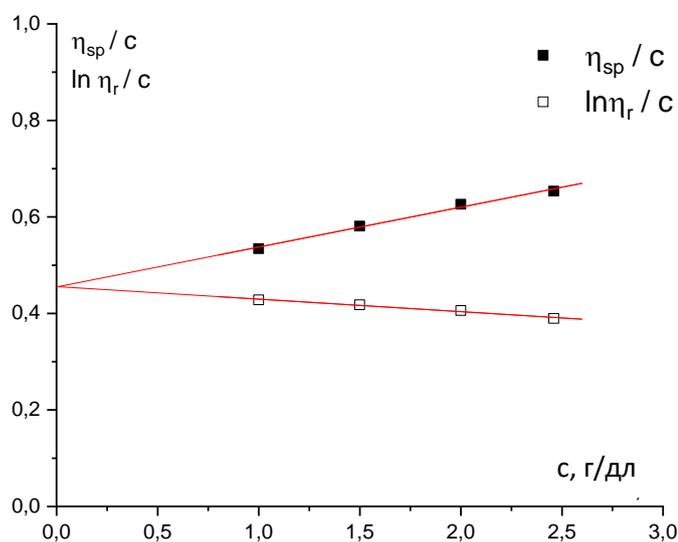


Рис. 9 Выполнение построений Хаггинса (черные квадраты) и Кремера (белые квадраты) для водного раствора образца ПЭГ.

По точке пересечения построений с осью ординат была определена характеристическая вязкость данного образца ПЭГ в воде $[\eta] = 0.455$ дл/г.

Получение некоторых молекулярных характеристик

Определение молекулярной массы по уравнениям Марка-Куна-Хаувинка

Изменение характеристической вязкости (коэффициента диффузии и коэффициента седиментации) с возрастанием молекулярной массы для полимер-гомологичного ряда записывают в форме эмпирических соотношений Марка-Куна-Хаувинка (также в современной литературе часто называемых уравнениями Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады или Марка-Куна-Сакурады):

$$\begin{aligned}[\eta] &= K_{\eta} \cdot M^a \\ D &= K_D \cdot M^{-b} \\ S &= K_S \cdot M^{1-b}\end{aligned}\tag{22}$$

где K_{η} , K_D , K_S – численные коэффициенты.

Гомологический ряд - это полимеры, обладающие одной химической структурой мономерного звена, но имеющие разную длину. Для макромолекул, находящихся в состоянии гауссовых клубков, коэффициенты a и b не зависят от молекулярной массы и соответствующие зависимости в логарифмических координатах представляются прямыми линиями.

Уравнения Марка-Куна-Хаувинка являются широко применяемыми скейлинговыми построениями и известны для большого числа исследованных полимеров, что позволяет рассчитать молекулярную массу выбранного образца по измерениям либо характеристической вязкости, либо коэффициента диффузии, либо коэффициента седиментации.

Определение параметра набухания

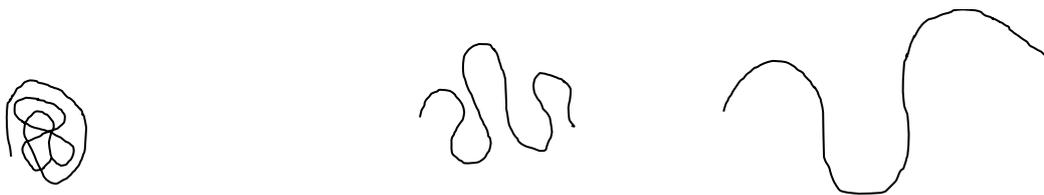
Поведение макромолекулы в растворе зависит от осмотического давления растворителя. Так, полимерный клубок в присутствии молекул растворителя может сжиматься или, пропуская молекулы растворителя внутрь, увеличиваться в размерах (набухать). Условия, в которых клубок

находится в невозмущенной конформации (не набухает) называют Θ - условиями.

При набухании макромолекулы среднеквадратичное расстояние между её концами увеличивается в α раз [1]:

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = \alpha \langle h_0^2 \rangle^{1/2} \quad (23)$$

где $\langle h_0^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами не возмущенной молекулы, а $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ – набухшей, α – параметр набухания.



<i>Плохой растворитель</i>	<i>Θ-растворитель</i>	<i>Хороший растворитель</i>
<i>$\alpha < 1$</i>	<i>$\alpha = 1$</i>	<i>$\alpha > 1$</i>
<i>Компактная информация</i>	<i>Невозмущенный клубок</i>	<i>Развернутый клубок</i>

Рис. 10 Схематичное изображение поведения молекулярного клубка.

Показатель степени $a = 0.5$ в уравнении Марка-куна-Хаувинка для вязкости соответствует гауссовым клубкам в Θ - растворителе.

Как уже указывалось ранее, характеристическая вязкость зависит от формы частиц, а её изменение с ростом молекулярной массы полимергомологов – с изменением асимметрии формы молекулярного клубка при увеличении длины цепи. Используя различные гидродинамические теории, описывающие поведение молекулярных цепей, можно вычислить зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы и величины среднеквадратичного расстояния между концами цепи (соотношение Флори):

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (24)$$

где Φ – коэффициент Флори: численный коэффициент, значение которого зависит от выбранной теории. В теории Зимма значение этой постоянной $\Phi = 2.84 \cdot 10^{23}$.

Запишем невозмущенные размеры в идеальных условиях (θ -растворитель) добавив индекс Θ :

$$[\eta]_{\Theta} = \Phi \frac{\langle h_{\Theta}^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (25)$$

Таким образом, зная характеристические вязкости исследуемого полимера в интересующем нас растворителе и в «идеальном», и допуская, что значение параметра Флори не сильно изменяется, можно оценить параметр набухания следующим образом:

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\Theta}} = \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{\langle h_{\Theta}^2 \rangle^{3/2}} = \alpha^3 \quad (26)$$

Пример

Вернемся к примеру с полиэтиленгликолем. Для ПЭГ согласно литературным источникам [4; 5; 6], уравнение Марка-Куна-Хаувинка в воде при $T=25^{\circ}\text{C}$ содержит отличающиеся константы для разных диапазонов гомологического ряда. Можно воспользоваться зависимостью $[\eta](M)$, представленной в статье [6], являющей собой результат систематического исследования узких молекулярных фракций ПЭГ в широком молекулярно – массовом диапазоне. Полученное значение характеристической вязкости попадает в диапазон значений, где эта зависимость может быть представлена как:

$$[\eta] = 4.33 * 10^{-4} \cdot M^{0,67}$$

Выбранные для исследования образцы находились в этом участке, для образцов же с малой характеристической вязкостью (а значит, и массой) надо было бы пользоваться графическим методом.

В этой же статье представлены результаты изучения гомологического ряда ПЭГ в θ - растворителе (0.45 М K_2SO_4 при 34.5°C) (сказанное выше про диапазон справедливо и тут):

$$[\eta]_{\theta} = 1.57 * 10^{-3} * M^{0,50}$$

Это предоставляет возможность определить размеры молекулярного клубка при определенной молекулярной массе ПЭГ в невозмущенных условиях, а сопоставление полученных размеров дает возможность оценить параметр набухания α и проанализировать его изменение при приближении к НКТС, значение которой указано в [7] для ряда полимеров, содержащих различные пространственно-затрудненные группы в качестве концевых фрагментов и в [8] для немодифицированных ПЭГ.

Определение степени полимеризации и длины полимерной цепи

Степень полимеризации – это количество мономерных звеньев в полимерной цепи и оно может быть вычислено по формуле:

$$Z = M/M_0 \quad (27)$$

где M – молекулярная масса полимера, M_0 – молекулярная масса мономерного звена, которая рассчитывается исходя из химической структуры.

Длину полимерной цепи можно определить по формуле:

$$L = \frac{M}{M_0} \lambda \quad (28)$$

где λ - длина проекции мономерного звена на направление основной цепи полимера. Она рассчитывается исходя из химической структуры с использованием известных длин связей. Для полисахаридов (например, декстран) эта величина составляет 0.57 нм. Для ПЭГ, эта величина составляет 0.38 нм.

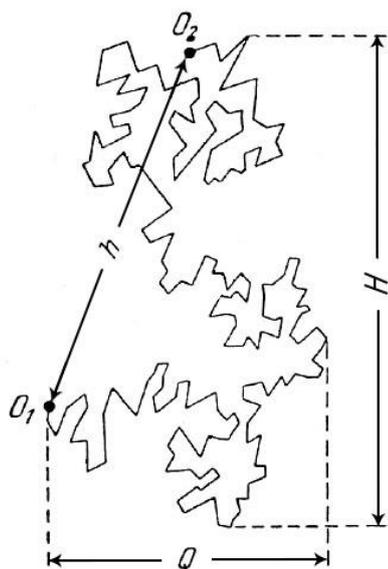


Рис.11 Свободно-сочлененная цепь. [1]

Для описания конформационных свойств полимерных молекул важное значение имеет модель свободно-сочлененной цепи [1, 2], предложенная В. Куном в 1934 году. Такая цепь сворачивается в статистический клубок, размеры которого могут определяться несколькими макропараметрами: контурной длиной L (определенной выше), среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ или его радиусом инерции $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ (средний квадрат расстояния всех атомов цепи от её центра инерции): $\langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle h^2 \rangle$. Также можно рассчитать среднее расстояние между парой наиболее удаленных сегментов: $\langle H \rangle = 1,4 \langle h^2 \rangle^{1/2}$ или средние максимальные размеры поперечника клубка: $\langle Q \rangle = \frac{1}{2} \langle H \rangle$. Размеры статистического и полимерного клубков совпадают. Пользуясь формулой (24) и полученными выше значениями, можно определить среднеквадратичное расстояние между концами цепи и другие размеры полимерных клубков изучаемого образца.

Еще одним важным параметром является «гидродинамический радиус»: радиус сферы, которая имеет такой же коэффициент диффузии, как и рассматриваемый объект. Коэффициент диффузии шара выражается формулой Стокса:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (29)$$

где η – вязкость среды.

Коэффициент поступательной диффузии D связан с коэффициентом поступательного трения f :

$$D = \frac{kT}{f} \quad (30)$$

который, согласно [2], для модели длинной «непротекаемой» цепи может быть выражен формулой

$$f = P_{\infty} \eta_0 (LA)^{1/2} \quad (31)$$

где $P_{\infty} = 5.11$ – модельный параметр, L – контурная длина цепи, A – длина статистического сегмента (сегмента Куна).

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи равно произведению контурной длины цепи на длину сегмента Куна [1, 2]:

$$\langle h^2 \rangle = LA \quad (31)$$

Учитывая выражения (24), (29) – (32) можно прийти к следующему выражению для гидродинамического радиуса:

$$R_h = 0.271 \sqrt{\lambda LA} \quad (32)$$

Для декстрана $A=1,3$ нм, для ПЭГ – 0,8нм.

Порядок выполнения лабораторной работы

- Приготовление раствора полимера;
- проведение измерений вязкости раствора при различных концентрациях полимера (в случае ПЭГ и модифицированного ПЭГ вариантом выполнения работы может быть проведение измерений при различных температурах: 15°C, 25°C, 35°C, 45°C);
- построение зависимостей $(\eta_{sp}/c)(c)$ и $(\ln \eta_r/c)(c)$, получение значений $[\eta]$, k_k и k_n ;
- расчет молекулярной массы полимера, его степени полимеризации, длины полимерной цепи, оценка размера полимерного клубка и параметра набухания.

Результатом работы будет являться получение таких молекулярных характеристик изучаемого полимера, как молекулярная масса, степень

полимеризации, длина полимерной цепи и размер полимерного клубка, параметр набухания α .

Отчет о лабораторной работе должен содержать:

- название лабораторной работы, ФИО выполнившего работу, дату выполнения;
- цель работы, постановку конкретных задач;
- краткое описание используемого метода, расчетные формулы с указанием единиц измерения и введением всех используемых обозначений;
- таблицы и графики первичных результатов измерений с указанием процедуры их получения;
- результаты обработки экспериментальных данных, включая построение соответствующих зависимостей и расчет искомых величин, анализ полученных результатов;
- общие выводы по работе.

Список литературы:

1. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука. 1964. 720 с.
2. Kurata, M., Tsunashima, Y. in Polymer Handbook. Viscosity-molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules. 3rd ed. Wiley, New York. 1989.
3. Pamies R., Hernández Cifre J.G., del Carmen López Martínez M., García de la Torre J. Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures // Colloid and Polymer Science. 2008. V. 286 I. 11. p. 1223-1231.
4. T. Kato, K. Nakamura, M. Kawaguchi, A. Takahashi // Polymer Journal 1981, 13, 11, 1037
5. Л.А. Добрун, Е.Л. Кузякина, О.В. Ракитина, О.Ю. Сергеева, М.Е. Михайлова, Н.С. Домнина, А.В. Лезов // Журнал структурной химии, 2011, 52, 6, 1194
6. S. Kawaguchi, G. Imai, J. Suzuki, A. Miyahara T. Kitanoll and K. Ito // Polymer 1997, Vol. 38, No. 12, pp. 2885—2891
7. Н.С. Домнина, О.Ю. Сергеева, Е.А. Комарова, М.Е. Михайлова, В.Б. Вольева, И.С. Белостоцкая, Н.Л. Комиссарова // Журнал органической химии. 2014. Т. 50. Вып. 3, стр. 382 – в тексте нет ссылки на эту статью
8. Тагер А.А., Вшивков С.А., Андреева В.М., Секачева Т.В. Высокомолекулярное соединение. 1974, 16, 9.
9. Maurice L. Huggins, The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration, 1942
10. Elmer O. Kraemer, Molecular weights of celluloses, 1938