

Означення характеристичної в'язкості та віскозиметрія розбавлених розчинів

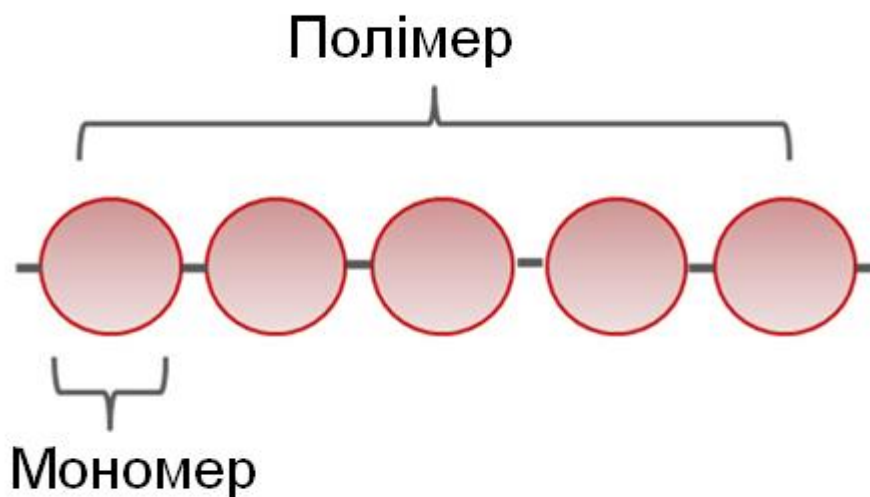


Рисунок 1. Полімер складається з однакових структурних одиниць, які мають назву мономер.

Характеристична в'язкість використовується у хімії полімерів (розділі хімії, який займається синтезом, аналізом структури та властивостей полімерів) для класифікації полімерів та визначення сфери застосування конкретного полімеру.

Полімери – це макромолекули, які складаються з невеликих однакових одиниць, що мають назву «мономери» (рис. 1).

Полімери мають унікальні властивості в залежності від типу мономера, розміру та молекулярної структури молекули полімеру. Є багато різних методів опису полімерів. Одним з них є «віскозиметрія розбавленого розчину», за допомогою якого можна визначити такі параметри як, наприклад, характеристична в'язкість.

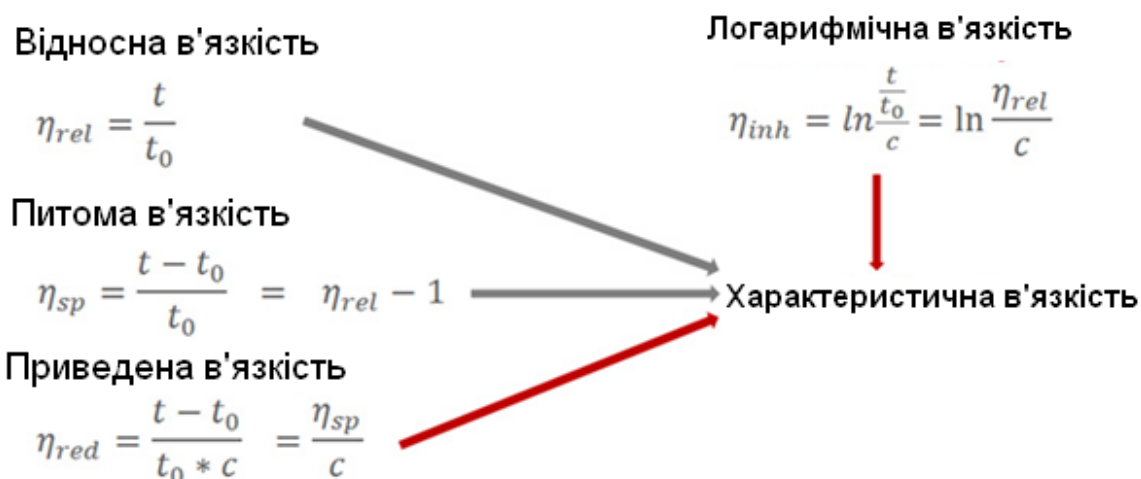
Визначення характеристичної в'язкості

Віскозиметрія розбавленого розчину

Віскозиметрія розбавленого розчину – це відома аналітична методика хімії полімерів, яка використовується для опису фізичної поведінки полімерів у розчині. Суть

методики полягає в тому, що розчинення полімеру в розчиннику підвищує в'язкість кінцевого розчину полімеру. Збільшення в'язкості залежить від температури, типу полімеру та розчинника, концентрації та молярної маси полімеру. Як правило, чим вищою є молярна маса полімеру, тим більшою буде в'язкість розчину полімерів.^[1]

В'язкість чистого розчинника та в'язкість розчину полімерів (полімеру, розчиненого у розчиннику) пов'язані одна з одною, що приводить нас до поняття відносної в'язкості. Використовуючи цю фізичну величину, можна визначити інші фізичні величини, які характеризують полімери (рис. 2) ^[1].



Червоними стрілками позначено параметри, які вимірюються для визначення характеристичної в'язкості у мультиконцентраційному тесті

Сіримі стрілками позначено параметри, які вимірюються для визначення характеристичної в'язкості у тестах з полімерним розчином однієї концентрації

Рисунок 2. Характеристичну в'язкість можна отримати, якщо відома відносна в'язкість, тут t – в'язкість полімерного розчину, t_0 – в'язкість розчинника, c – концентрація полімеру у розчині.

Поведінка потоку розчину полімерів залежить від молекулярної структури полімеру, а також від взаємодії молекул розчину між собою. Оскільки міжмолекулярна взаємодія спадає при зменшенні концентрації, вимірювання в'язкості проводять, використовуючи дуже розбавлені розчини. Розчин, у якому немає взаємодії між полімерними молекулами, можна отримати тільки у випадку «ідеально розбавленого розчину»^[4]. У «ідеально розбавленому розчині» концентрація полімерних молекул наближається до нуля, це означає, що молекули полімеру ізольовані одна від одної і взаємодіють лише з молекулами розчинника. Однак, насправді, такий стан неможливо досягнути і тому слід враховувати слабку взаємодію між полімерами^[4]. Розрахунок логарифмічної та приведеної в'язкості є можливим тільки, коли значення концентрації є відомим, тому внутрішня в'язкість є важливим параметром, оскільки вона є екстраполяцією теоретичної нульової концентрації.

Різні типи скляних капілярних віскозиметрів, зокрема капілярний віскозиметр Уббелоде (Ubbelohde), використовуються для визначення характеристичної в'язкості та інших параметрів полімеру. Альтернативні методи дослідження – це кулькові

віскозиметри падіння та кочення. Кульковий віскозиметр кочення, зокрема, має низку переваг у порівнянні з віскозиметром Уббелюде: менший розмір і менше споживання енергії, менші витрати розчинника та досліджуваного зразка. Крім того, система є ізольованою та може працювати автоматично, що робить керування набагато безпечнішим, ефективнішим та зручнішим для користувача.

Незалежно від приладу, який використовується, визначення характеристичної в'язкості можна здійснювати двома способами, які описані в наступних параграфах.

Вимірювання при одній концентрації

Мультиконцентраційні вимірювання дуже трудомісткі, оскільки спочатку необхідно підготувати різні зразки полімерних розчинів, а потім визначити їх в'язкість^[4].

Внаслідок цього, характеристичну в'язкість визначають, використовуючи один полімерний розчин, особливо у випадках, коли характеристична в'язкість визначається лише наближено. Більшість рівнянь, які використовуються в такому випадку – це спрощені рівняння, що застосовуються для мультиконцентраційних вимірювань, які отримують з рівнянь для відносної та питомої в'язкості (рис. 3)^[6].

- Billmeyer
$$\eta = 0,25 * \left(\frac{\eta_r - 1 + 3 * \eta_r}{c} \right) \quad [1]$$

- Solomon-Ciuta
$$\eta = \frac{\sqrt{2 * \eta_{sp} - \ln \eta_r}}{c} \quad [2]$$

- Deb-Chatterjee
$$\eta = \frac{\sqrt[3]{3 * \ln \eta_r + 1.5 * (\eta_{spec})^2 * 3 * \eta_{sp}}}{c} \quad [3]$$

Рисунок 3. Рівняння для розрахунку характеристичної в'язкості при дослідженні одного полімерного розчину.

Мультиконцентраційні вимірювання

У мультиконцентраційних вимірюваннях здійснюється підготовка полімерних розчинів різної концентрації. Відповідно до отриманої для цих розчинів залежності, визначається питома, приведена або логарифмічна в'язкість^[2]. Після цього будується графік залежності визначеної в'язкості від концентрації досліджуваних полімерних розчинів^[1]. Перетин з віссю ОУ дає характеристичну в'язкість. Для забезпечення точних розрахунків відносної в'язкості досліджуваних розчинів полімерів повинні бути в діапазоні від 1,2 до 2,5^[4]. Для опису залежності можуть бути використані різні моделі, залежно від типу досліджуваного полімеру^{[2],[4]}. Деякі типові залежності наведені на рисунку 4.

- Huggins $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red})$ [1]
- Kraemer $[\eta]_K = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{inh})$ [2]
- Schulz-Blaschke $[\eta]_K = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{inh})$ [3]
- Martin $[\eta]_M = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln(\eta_{red}))$ [4]

Рисунок 4. Співвідношення для розрахунку характеристичної в'язкості декількох полімерних розчинів різної концентрації. Huggins [1], Kraemer [2], Schulz-Blaschke [3], Martin [4].

Перед використанням необхідно перевірити, яке рівняння підходить для певної комбінації полімер-розчинник. Як приклад, на рисунку 5 показана екстраполяція приведеної в'язкості до нульового значення концентрації за допомогою рівняння Хаггінса (Huggins, рис. 4 ^[1]).

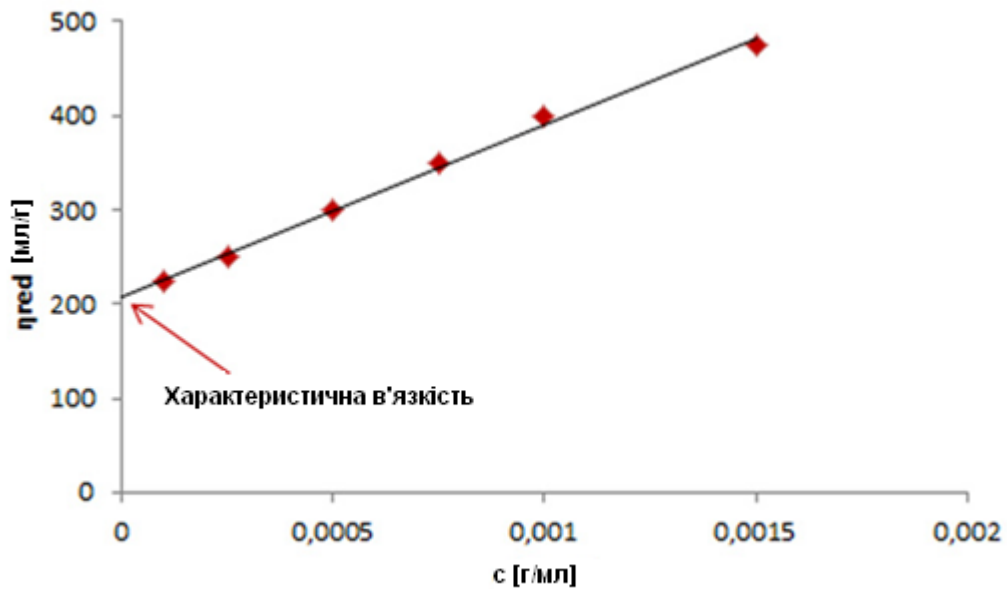


Рисунок 5. Визначення характеристичної в'язкості екстраполяцією приведеної в'язкості шести полімерних розчинів до нульового значення концентрації.

Розрахунок характеристичної в'язкості

Характеристична в'язкість – це найважливіша змінна для опису в'язкої поведінки полімерних розчинів. Це пов'язано з тим, що характеристична в'язкість говорить про реальні властивості, що підвищують в'язкість полімеру незалежно від його концентрації в розчині ^[2]. Вона використовується в різних галузях промисловості для опису стабільності зберігання та якості продукту. Прикладом індустрії, в якій внутрішня в'язкість використовується для контролю виробництва, є виготовлення пластмас. Однак, характеристична в'язкість також є важливим параметром досліджень у

фармацевтичній промисловості. Її опис містять кілька монографій фармакопей ЄС та США.

Вимірювання в'язкості для розрахунку характеристичної в'язкості слід завжди виконувати при швидкості зсуву, що прямує до нуля. При високих значеннях швидкості зсуву, залежність в'язкості від цього параметру стає яскраво вираженою, оскільки розчини полімерів починають поводити себе як неньютонівські рідини, що не спостерігається при низьких швидкостях зсуву (в'язкість за нульової швидкості зсуву) [4]. Щоб визначити характеристичну в'язкість при швидкості зсуву, що прямує до нуля, розчини полімерів досліджують за різних швидкостей зсуву. Одержані значення в'язкості потім екстраполюються. Перетин з віссю ОУ дає характеристичну в'язкість за нульової швидкості зсуву (рис. 6).

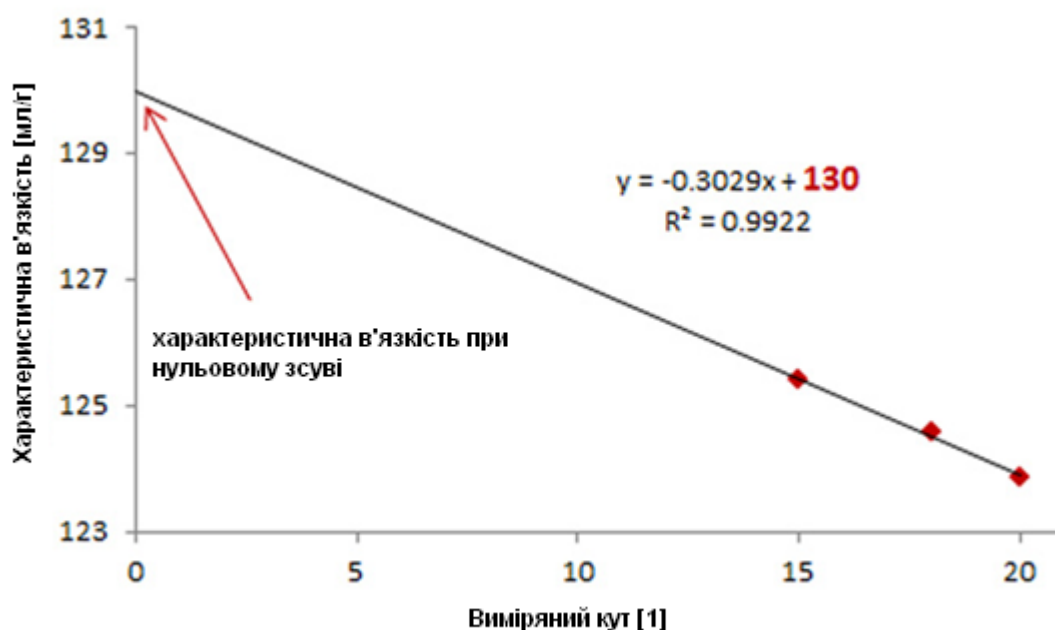


Рисунок 6. Визначення характеристичної в'язкості при передбачуваній нульовій швидкості зсуву.

Характеристична в'язкість і молярна маса

Характеристична в'язкість полімеру в розчиннику пов'язана з молярною масою співвідношенням Марка-Куна-Хаувінка [3] :

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

Де $[\eta]$ – характеристична в'язкість, K , a – константи Марка-Куна-Хаувінка.

Рисунок 8. Рівняння Марка-Куна-Хаувінка.

K й a – константи для певної комбінації полімер-розчинник за певної температури. Якщо їх немає в довіднику, то їх можна визначити експериментально, побудувавши графік залежності логарифму характеристичної в'язкості від логарифмічної молярної маси (рис. 8). Перетин прямої, що з'єднує точки з віссю ОУ, дає сталу $\log K$, нахил кривої дає константу a ($\Delta x / \Delta y$) [4].

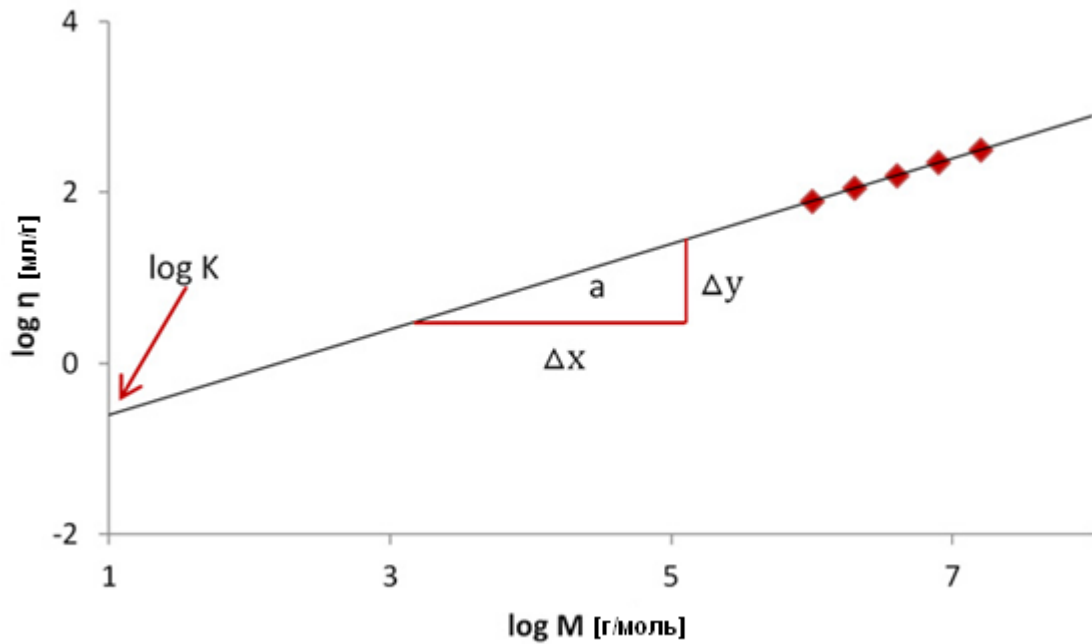


Рисунок 8. Визначення констант **K** й **a** з лінійної апроксимації графіка залежності характеристичної в'язкості від молярної маси.

Значення констант **K** й **a** деяких поєднань полімер-розчинник наведено у таблиці 1.

Полімер/розчинник	Температура	$K \cdot 10^5$ [дл/г]	a
Поліпропілен / циклогексан	25 °C	3.97	0.820
Ацетат целюлози / вода	25 °C	20.9	0.600
Гіалуронова кислота / 0,2 М NaCl	25 °C	22.8	0.816
Полістирол / толуол	20 °C	11.2	0.722
Натуральний каучук / ТГФ	25 °C	10.9	0.790

Таблиця 1. Значення **K** й **a** для деяких комбінацій полімер-розчинник [\[1\]](#), [\[5\]](#).

Підсумки

Характеристична в'язкість – параметр, який визначають дуже часто, оскільки він використовується для характеристики фізичних властивостей полімерів.

Характеристична в'язкість має широкий діапазон застосувань, від контролю якості в процесі виготовлення та переробки пластику до контролю якості інгредієнтів для виробництва ліків. Серед інших аналітичних методів «віскозиметрія розбавлених розчинів» широко використовується в хімії полімерів, оскільки це дешево, легко

доступно, але точно. Саме тому цей метод дослідження використовують у багатьох лабораторіях світу, а для дослідження великого різноманіття полімерів існують стандарти ISO та ASTM.

Посилання

1. Tieke, B. (2005). Makromolekulare Chemie. 2nd ed. Weinheim: WILEY_VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
2. Nicholson, J. (2017). The chemistry of polymers. 5th ed. Croydon: CPI Group.
3. Chanda, M. (2006). Plastics Technology Handbook. 4th ed. Boca Raton: CRC Press
4. Kulicke, W., Clasen C. (2004) Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes. Berlin:Springer-Verlag.
5. www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html (accessed 20.03.2018)
6. Lovell, P. (1989). Dilute Solution Viscometry. Comprehensive Polymer Science and Supplements. Vol.1. p173–197.

Данна стаття є перекладом на українську мову оригінальної [статті](#):

<https://wiki.anton-paar.com/en/intrinsic-viscosity-determination/>

Переклад виконаний Донау ЛАБ УКРАЇНА <http://dlu.com.ua> - ексклюзивного дистриб'ютора продукції AntonPaarGmbH в Україні та Молдові



03028 Україна, м. Київ,

вул. Стратегічне шосе, 16

<http://dlu.com.ua>

Тел: +38 (044) 229-15-31

Факс: +38 (044) 229-15-30

e-mail: sale@dlu.com.ua