

Waldemar Nowicki

WYZNACZANIE WISKOZYMETRYCZNIE ŚREDNIEJ MASY MOŁOWEJ POLIMERÓW

Zagadnienia: Pojęcie tarcia wewnętrznego i lepkości. Metody pomiaru lepkości ze szczególnym uwzględnieniem metody kapilarnej. Fizykochemiczne właściwości roztworów polimerów: konformacja makrocząsteczek w roztworze, dyfuzja w roztworach makrocząsteczek, lepkość roztworów makrocząsteczek, zależność granicznej liczby lepkości od masy molowej polimeru.

Lepkość płynu η definiuje się jako współczynnik proporcjonalności w równaniu Newtona wiążącym z sobą siłę F przyłożoną do powierzchni A równoległej do kierunku przepływu potrzebną do nadania płynowi gradientu prędkości dv/dx :

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (1)$$

(gradient wyznacza się prostopadle do kierunku przepływu). Lepkość jest wielkością charakterystyczną dla danego płynu i, jak zakłada równanie Newtona, nie zależy od gradientu prędkości.

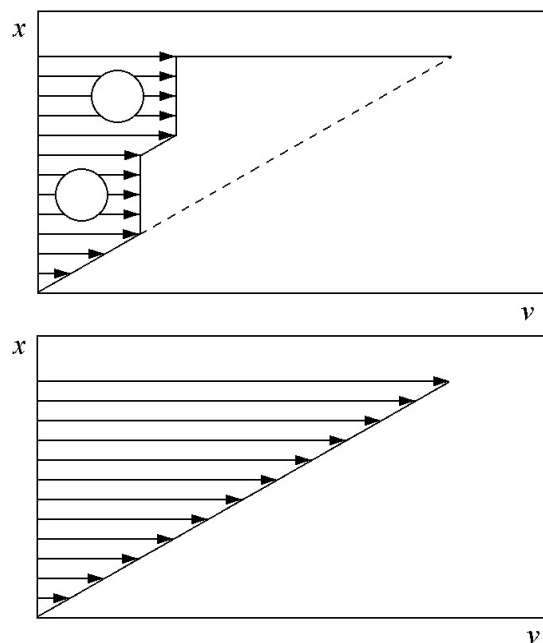
W dalszej części naszych rozważań ograniczymy się do przepływu laminarnego w cieczy. Założenie Newtona jest spełnione w zasadzie przez wszystkie roztwory rzeczywiste oraz przez niektóre układy dyspersyjne. Układy te nazywamy cieczami newtonowskimi. Do pozostałych (cieczy nienewtonowskich) należą między innymi niektóre zole oraz roztwory makrocząsteczek.¹

¹)Roztwory makrocząsteczek, choć są roztworami rzeczywistymi, zalicza się niekiedy do układów mikrodyspersyjnych – układów koloidalnych ze względu na to, że rozmiary kłębków polimerowych w roztworze mieszczą się w granicach określonych definicją układów koloidalnych.

Wprowadzenie do cieczy cząstek o wymiarach większych od jej cząsteczek powoduje częściowe zahamowanie wzajemnego przesuwania się warstw cieczy (rys. 1), i w konsekwencji wzrost lepkości układu.

Lepkość rozcieńczonego roztworu takich sztywnych cząstek dana jest równaniem Einsteina:

$$\eta = \eta_0(1 + \Phi'\varphi) \quad (2)$$



Rys. 1. Wpływ obecności sztywnych cząstek na gradient szybkości przepływu płynu

gdzie η_0 - lepkość rozpuszczalnika, η - lepkość roztworu, φ - ułamek objętościowy cząstek (stosunek sumy ich objętości do objętości roztworu), Φ' - współczynnik zależny od kształtu cząstek równy 2,5 dla cząstek kulistych. Równanie to łatwo przekształcić do postaci:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \Phi'\varphi$$

lub dla układu monodispersyjnego (wyrażając stężenie cząstek jako stosunek ich masy do objętości układu, tzn. $\rho_p = Nm_c / V_u$, gdzie N - liczba cząstek, m_c - masa cząstki, V_u - objętość układu):

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} = \frac{\Phi' V_c}{m_c} \quad (3)$$

gdzie V_c oznacza objętość cząstki. Równanie (3) opisuje lepkość układu dyspersyjnego zawierającego sztywne cząstki. Jeżeli mamy do czynienia z roztworem polimeru odpowiednie modyfikacje tego wzoru prowadzą do równania Marka-Kuhna-Houwinka-Sakurady (12).

Jeśli rozpatrywany układ jest roztworem polimeru, wówczas masa pojedynczej cząstki jest równa masie jednej cząsteczki, a iloczyn tej masy i liczby Avogadro N_A daje masę molową M polimeru:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} = \Phi'' \frac{V_c}{M} \quad (4)$$

gdzie $\Phi'' = N_A \Phi'$.

Wyrażenie $(\eta - \eta_0)/\eta_0 \rho_p$ jest zwane potocznie liczbą lepkości. Jak wynika z równania (4), mogłoby ono posłużyć do wyznaczenia masy molowej polimeru, jeśli jego roztwór można by potraktować jak dyspersję sztywnych jednakowych brył. Konformacja makrocząstek w roztworach jest jednak na ogół zbyt skomplikowana, aby zastosować do niej proste założenie o sztywnych bryłach. Rozważając dla uproszczenia polimery liniowe (złożone z cząsteczek bez rozgałęzień, nieusieciowane), które nie wykazują tendencji do przyjmowania specyficznych struktur (jak np. cząsteczki białek), możemy założyć, że struktura makrocząsteczki w roztworze przypomina nieuporządkowany, splątany kłębek. Kłębek ten jest w pewnym stopniu przenikany przez cząsteczki rozpuszczalnika i znajduje się w ciągłym ruchu polegającym na ustawicznej zmianie jego konformacji. Ponadto kłębek wykonuje również nieuporządkowane ruchy translacyjne i rotacyjne w roztworze. Istnieje zatem zawsze określone prawdopodobieństwo, że dojdzie do wzajemnego przeniknięcia się dwóch lub więcej kłębów polimerowych. W tej sytuacji miarą „niezakłóconych” rozmiarów kłębka będzie nie liczba lepkości lecz jej wartość ekstrapolowana do stężenia polimeru równego 0, zwana graniczną liczbą lepkości:

$$[\eta] = \lim_{\rho_p \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} \quad (5)$$

Równanie (4) można teraz zapisać następująco:

$$[\eta] = \Phi'' \frac{V_c}{M} \quad (6)$$

Kształt kłębka polimerowego w roztworze jest wynikiem możliwości rotacji kolejnych segmentów wokół pojedynczych wiązań międzysegmentowych. Ze względu na konieczność zachowania kątów pomiędzy tymi wiązaniami, położenie dwóch kolejnych segmentów polimeru jest wzajemnie silnie uwarunkowane. Uwarunkowanie to słabnie wraz ze wzrostem odległości pomiędzy położeniami rozważanych segmentów w łańcuchu polimerowym. Położenie dwóch odległych segmentów zależy nieomal jedynie od długości łączącego je łańcucha. Pamiętając o tym, że segmenty wykonują ustawiczne ruchy, można zadać pytanie, czy istnieje sposób określenia średniej gęstości segmentów wokół środka ciężkości kłębka polimerowego. Jeżeli zmiana energii oddziaływań między cząsteczkami rozpuszczalnika a ich otoczeniem przy przejściu od czystego rozpuszczalnika do roztworu polimeru jest skompensowana przez odpowiedni wzrost entropii układu (entalpia swobodna mieszania rozpuszczalnika z polimerem równa jest zeru), wówczas segmenty polimeru z jednakowym prawdopodobieństwem będą otaczały się zarówno innymi segmentami jak i cząsteczkami rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik dobrany w taki sposób, aby spełniony był powyższy warunek, nazywany jest rozpuszczalnikiem Θ , a uzyskany roztwór jest roztworem doskonałym. Teoria opracowana przez Flory'ego i Hugginsa wykazuje, że zależność gęstości segmentów cząsteczki polimeru od odległości od jej środka ciężkości można w takim rozpuszczalniku opisać rozkładem Gaussa. Skoro dany jest rozkład gęstości segmentów można już w ramach teorii Flory'ego-Hugginsa wyznaczyć taki parametr, jak średnią odległość pomiędzy końcami łańcucha, który ze względu na brak możliwości ścisłego sprecyzowania kształtu i objętości cząsteczki, służy między innymi do określenia jej konfiguracji. Zakładając, że rozważamy rozcieńczony roztwór polimeru (poszczególne kłębki nie zachodzą wówczas na siebie) w myśl równania (6) graniczną liczbę lepkości można powiązać z masą molową polimeru zależnością:

$$[\eta] = \Phi \frac{\overline{(h^2)}_\Theta^{3/2}}{M} \quad (7)$$

gdzie Φ - stała uniwersalna niezależna od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika, $\overline{(h^2)}_\Theta$ - średni kwadrat odległości pomiędzy końcami łańcucha w rozpuszczalniku Θ . Objętość cząsteczki polimeru została tu zastąpiona sześciannym pewnego parametru liniowego tej cząsteczki $\overline{(h^2)}_\Theta^{3/2}$.

Układ polimer - rozpuszczalnik może być charakteryzowany za pomocą tzw. parametru oddziaływań Flory'ego χ . Parametr ten jest wielkością

bezwymiarową, charakteryzującą dodatkową energię oddziaływań w roztworze związaną z wprowadzeniem segmentów polimerowych pomiędzy cząsteczki rozpuszczalnika. Iloczyn χkT (gdzie k - stała Boltzmanna, T - temperatura) oznacza różnicę energii cząsteczki rozpuszczalnika przy zanurzeniu jej w czystym rozpuszczalniku i w czystym polimerze. Parametr χ można traktować zatem jako miarę termodynamicznej jakości rozpuszczalnika względem określonego polimeru.

Parametr χ przyjmuje wartość 0,5 dla rozpuszczalnika Θ ($\chi \neq 0$, gdyż pewne zmiany oddziaływań cząsteczki muszą skompensować zmiany entropii układu przy zmieszaniu), mniejszą od 0,5 dla rozpuszczalników, w których energia oddziaływań segment-cząsteczka rozpuszczalnika przekracza energię oddziaływań segment-segment, oraz większą od 0,5 w przeciwnym przypadku. Rozpuszczalniki o $\chi < 0,5$ wykazują lepszą rozpuszczalność polimeru od pozostałych. Analizując zachowanie się cząsteczek polimerów w rozpuszczalniku przy zmianie wartości parametu χ , można spodziewać się, że jeżeli wartość χ wzrośnie powyżej 0,5, na skutek wzrostu prawdopodobieństwa wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań międzysegmentowych, obserwowane będziemy kurczenie się (kolaps) cząsteczki polimeru - stanie się ona nieomal sztywną kulką pozbawioną w swoim wnętrzu rozpuszczalnika oraz, na skutek wzrostu prawdopodobieństwa międzycząsteczkowych oddziaływań międzysegmentowych, możliwa stanie się agregacja cząsteczek polimeru. Jeśli natomiast χ obniży się poniżej wartości 0,5, kłębek zacznie pęcznieć, zajmując objętość większą niż w rozpuszczalniku Θ . Ogólnie konformację kłębka polimerowego w różnych rozpuszczalnikach określa się za pomocą tzw. współczynnika spęczenia α , określającego stosunek liniowych rozmiarów kłębka polimerowego w danym rozpuszczalniku do jego rozmiarów w rozpuszczalniku Θ . Zatem:

$$\overline{(h^2)}^{3/2} = \alpha^3 \overline{(h^2)}_{\Theta}^{3/2} \quad (8)$$

Graniczną liczbę lepkości dla dowolnego roztworu można przedstawić teraz następująco:

$$[\eta] = \Phi \left[\frac{\overline{(h^2)}_{\Theta}}{M} \right] M^{1/2} \alpha^3 \quad (9)$$

W myśl teorii Flory'ego-Hugginsa średnia kwadratowa odległość pomiędzy końcami łańcucha w rozpuszczalniku Θ jest proporcjonalna do masy molowej polimeru M . Równanie (9) można zatem przedstawić w prostszej postaci:

$$[\eta] = K'' \alpha^3 M^{1/2} \quad (10)$$

gdzie stała K'' charakterystyczna dla danego polimeru, niezależna od rodzaju rozpuszczalnika lub:

$$[\eta] = K' M^{1/2} \quad (11)$$

gdzie K' stała zależna od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika.

W dotychczasowych rozważaniach zakładaliśmy doskonałą giętkość łańcucha polimeru w granicach określonych przez możliwość rotacji wokół wiązań międzysegmentowych. W rzeczywistych roztworach polimerów ta rotacja może być zahamowana na skutek oddziaływań sterycznych pomiędzy dużymi podstawnikami na łańcuchu polimeru, lub też na skutek silnego oddziaływania segmentów z cząsteczkami rozpuszczalnika prowadzącego do powstania „powłoki” solwatacyjnej wokół łańcucha. Ten ostatni efekt zależy od wartości parametru χ Flory'ego.

Rzeczywista zależność pomiędzy graniczną liczbą lepkości a masą cząsteczkową polimeru przyjmuje zatem empiryczną postać zwaną równaniem Marka-Kuhna-Houwinka-Sakurady:

$$[\eta] = KM^c \quad (12)$$

gdzie K , c – stałe zależne od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika, przy czym wartość c wzrasta wraz ze zmniejszaniem się parametru χ Flory'ego, tzn. wraz ze wzrostem rozpuszczalności polimeru. Stała c przyjmuje wartości w granicach 0,5 do 0,8 dla giętkich łańcuchów i zbliżone do 1 dla łańcuchów usztywnionych tworzących kłębki nieprzenikliwe dla rozpuszczalnika.

Równanie (12) pozwala na pomiar masy molowej metodą wiskozymetryczną, jeżeli dla danego układu polimer – rozpuszczalnik znane są wartości parametrów K i c . Parametry te wyznacza się na ogół wykorzystując inną, bezwzględną metodę pomiaru masy molowej, np. opartą o zjawisko rozpraszania światła przez roztwory polimerów. Rzeczywiste roztwory polimerów są na ogół polidispersyjne. Uzyskane z równania 12 masy cząsteczkowe są więc „wiskozymetrycznie średnimi masami molowymi polimeru”. Istotne jest w tej nazwie podkreślenie „wiskozymetrycznie”, gdyż średnie te są zdefiniowane wzorem¹:

$$\overline{M}_h = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+c}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/c} \quad (13)$$

gdzie N_i oznacza liczbę cząsteczek o masie M_i . Wzór ten różni się od np. wzoru definicyjnego liczbowo średniej $\overline{M}_1$ lub wagowo średniej $\overline{M}_w$ masy molowej:

$$\overline{M}_1 = \left[\frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \right] \quad (14)$$

$$\overline{M}_w = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \right] \quad (15)$$

nie tylko postacią wyrażenia, ale także i tym, że występuje w nim parametr a zależny od właściwości rozpatrywanego układu. Zatem wartości wiskozymetryczne średniej masy molowej polimeru zależą od rozpuszczalnika stosowanego przy pomiarze.

Aby obliczyć wiskozymetryczną masę molową z równania (12) należy wstępnie wyznaczyć wartość $[\eta]$. Jednoznaczne określenie granicy (4) nie jest jednak możliwe, jeżeli nie jest znana ogólna zależność pomiędzy liczbą lepkości i stężeniem polimeru. Z teorii Flory'ego - Hugginsa wynika taka zależność zwana równaniem Hugginsa:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} = [\eta] + A \rho_p + B \rho_p^2 + C \rho_p^3 + \dots \quad (16)$$

¹⁾ Równanie (12) zostało wyprowadzone dla układu monodispersyjnego. Dla układu polidispersyjnego z pomiarów wiskozymetrycznych otrzymuje się wartość średnią granicznej liczby lepkości. Biorąc pod uwagę to, że wartość tej średniej zależy od liczby cząstek N_i o masie molowej M_i stosujemy tu średnią ważoną:

$$[\eta] = \frac{\sum_i N_i M_i [\eta]_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{K \sum_i N_i M_i^{1+c}}{\sum_i N_i M_i}$$

Wiskozymetrycznie średnia masa molowa dana jest zatem zależnością:

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{[\eta]}{K} \right]^{1/c} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+c}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/c}$$

gdzie A , B , $C...$ stałe zależne od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika. Poszczególne składniki (16) odpowiadają przy tym wpływowi na lepkość układu: obecności pojedynczych cząsteczek polimeru, obecności agregatów złożonych z dwóch cząsteczek polimeru itd. Zakładając, że pomiary lepkości wykonywać będziemy dla rozcieńczonych roztworów polimeru (wówczas prawdopodobieństwo wystąpienia oddziaływań pomiędzy cząsteczkami polimeru maleje bardzo szybko wraz z liczbą cząsteczek oddziaływujących ze sobą) można obciąć wszystkie składniki sumy za wyjątkiem dwóch pierwszych otrzymując równanie prostej:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} = [\eta] + k'[\eta]^2 \rho_p \quad (17)$$

gdzie k' - współczynnik Hugginsa przyjmujący wartość zbliżoną do 0,6 dla roztworów Θ i niższy, gdy $\chi < 0,5$.

Dla określenia, czy pomiary lepkości dla wyznaczenia wiskozymetrycznie średniej masy molowej były przeprowadzone poprawnie (tzn. czy można założyć, że w roztworze polimerowym mieliśmy do czynienia z pojedynczymi cząsteczkami polimeru, a nie z ich agregatami) często stosuje się rozmaite kryteria. Jedno z nich zakłada, że stężenie zastosowanych roztworów musi spełniać nierówność wynikającą z równania (2):

$$\rho_p < \frac{2,5}{[\eta]} \quad (18)$$

Jedną z metod pomiaru lepkości jest tzw. metoda kapilarna polegająca na pomiarze szybkości przepływu cieczy przez rurkę kapilarną. Lepkość cieczy można wyliczyć korzystając z tzw. równania Poiseuille'a:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (y_1 - y_2) \rho g t}{16 V l} \quad (19)$$

gdzie r - promień kapilary, $y_1 - y_2$ - różnica poziomów menisków cieczy w kapilarze, l - długość kapilary, ρ - gęstość cieczy, g - przyspieszenie ziemskie, V - objętość cieczy, jaka przepływa przez kapilarę w czasie t .

Dla naszych celów wystarczy zauważyć, że:

$$\eta \sim \rho t \quad (20)$$

a zatem liczbę lepkości można wyznaczyć z pomiarów względnych tzn. wykonując analogiczne pomiary w stosunku do cieczy badanej i wzorcowej:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} = \frac{\rho t - \rho_0 t_0}{\rho_0 t_0 \rho_p} \quad (21)$$

(indeksy 0 odnoszą się do rozpuszczalnika). Jak założyliśmy powyżej, rozważamy jedynie rozcieńczone roztwory polimeru, a więc $\rho \approx \rho_0$ oraz:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} = \frac{(t/t_0) - 1}{\rho_p} \quad (22)$$

Projektując pomiary lepkości dla wyznaczenia masy molowej polimeru należy pamiętać o tym, że rozważania przeprowadzone powyżej odnoszą się do przepływu laminarnego oraz, że roztwory makrocząsteczek są cieczami nienewtonowskimi. Pomiary przy użyciu wiskozymetru kapilarnego dają poprawne rezultaty, jeżeli szybkość wypływu (a zatem i naprężenie ścinające wywołujące deformację kłębka polimerowego, co z kolei zmienia lepkość roztworu) nie jest zbyt duża. Praktyka wskazuje, że warunek ten jest spełniony przy czasie wypływu rzędu 3 – 5 min z typowego wiskozymetru Ubbelohde'go.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wiskozymetrycznie średniej masy molowej wybranego polimeru.

Czynności wstępne

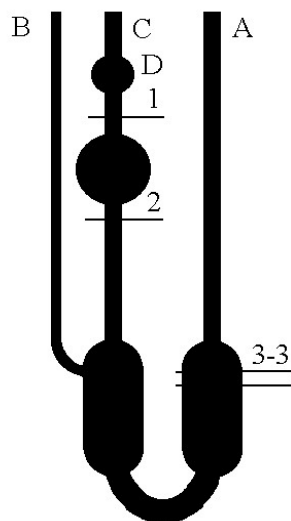
Przed przystąpieniem do pomiaru włączamy ultratermostat i ustawiamy temperaturę na 25 °C. Następnie przesączamy odpowiednią ilość wyjściowego roztworu poli-(alkoholu winylowego) i sporządzamy roztwory o stężeniach $1,00 \cdot 10^{-2}$, $0,80 \cdot 10^{-2}$, $0,60 \cdot 10^{-2}$, $0,40 \cdot 10^{-2}$ oraz $0,20 \cdot 10^{-2}$ g/cm³. Wiskozymetr (rys. 2) przepłukujemy wodą destylowaną: wlewamy wodę do ramienia A, a następnie zatykając ramię B, zaciągamy ją do ramienia C, korzystając z pompki wodnej. Gdy woda spłynie z ramienia C, usuwamy ją za pomocą wężyka wprowadzonego do ramienia A i podłączonego do pompki wodnej. Płukanie powtarzamy kilkukrotnie.

Pomiary lepkości

Pomiary lepkości przeprowadzamy kolejno dla rozpuszczalnika (wody destylowanej) oraz roztworów poli – (alkoholu winylowego) o wzrastających stężeniach. Pomiędzy pomiarami przepłukujemy wiskozymetr następnym roztworem badanym w sposób analogiczny do wstępnego mycia wodą.

Do ramienia A wiskozymetru wprowadzamy badaną ciecz tak, aby jej poziom ustalił się pomiędzy kreskami 3–3 na ramieniu A wiskozymetru. Następnie za pomocą pompki wodnej zaciągamy ciecz aż do zbiorniczka D (zatykając jednocześnie wylot ramienia B). Odlączamy pompkę wodną i obserwujemy opadanie menisku. W momencie, gdy mija on kreskę 1

włączamy stoper. Wyłączamy stoper w chwili, gdy menisk mija kreskę 2. Pomiar wykonujemy 3-krotnie. Jeśli kolejne wyniki maleją, oznacza to, że badana ciecz nie osiągnęła jeszcze zadanej temperatury. Należy wówczas odczekać kilka minut i powtórzyć pomiary.



Rys. 2. Wiskozymetr Ubbelohde'go

Po zakończeniu pomiarów usuwamy roztwór z wiskozymetru za pomocą pompki wodnej, kilkakrotnie płuczemy wiskozymetr wodą destylowaną i pozostawiamy napełniony wodą.

Obliczenia

Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych wyliczamy średni czas wypływu każdej z badanych cieczy, a następnie liczbę lepkości z równania (22). Dane te zestawiamy w tabeli 1.

Następnie za pomocą metody najmniejszych kwadratów znajdujemy parametry równania prostej (17) oraz ich odchylenia standardowe i przedziały ufności. Sporządzamy wykres zależności liczby lepkości od stężenia polimeru i nanosimy prostą o wyznaczonych parametrach oraz punkty eksperymentalne. Na koniec wyliczamy wiskozymetrycznie średnią masę molową badanego polimeru przyjmując wartości parametrów równania (12) $K = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $c = 0,76$ wyznaczonych dla układu

poli-(alkohol winylowy) – woda w temperaturze 25 °C (uzyskany wynik będzie posiadał wymiar g/mol). Wyliczamy również przedział ufności wiskozymetrycznie średniej masy molowej badanego polimeru. Na podstawie wartości współczynnika k' Hugginsa szacujemy, w jakim przedziale wartości znajduje się parametr oddziaływań Flory'ego χ .

Tabela 1. Wyniki

stężenie roztworu [g/cm ³]	czas wypływu cieczy [s]	średni czas wypływu cieczy [s]	liczba lepkości [cm ³ /g]
0			–
0,20·10 ⁻³			