

Viskoznost polimernih otopina

Razrijeđene polimerne otopine



Otopine koje ne sadrže više od 1 g polimera u 100 cm³ otopine.

Kod ovih koncentracija u otopinama niskomolekulnih tvari gotovo da nema interakcija između molekula otopljene tvari.

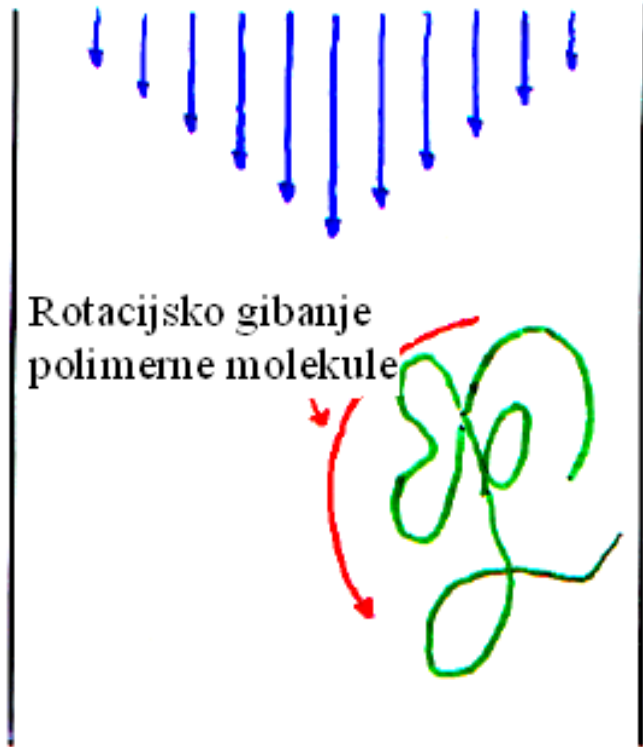
U polimernim otopinama, zbog veličine makromolekula potrebna su znatno veća razrjeđenja za njihovo potpuno odvajanje.

Pri istraživanju svojstava **izoliranih makromolekula u otapalu** (bez međudjelovanja polimernih molekula) dobivene rezultate treba ekstrapolirati na **beskonačno razrjeđenje**.

Dodatak i vrlo male količine polimera u otapalo male viskoznosti znatno povišuje viskoznost otopine, η .

(**Viskoznost i vrlo razrijeđenih otopina** može biti **10 ili 20 puta** veća od viskoznosti čistog otapala).

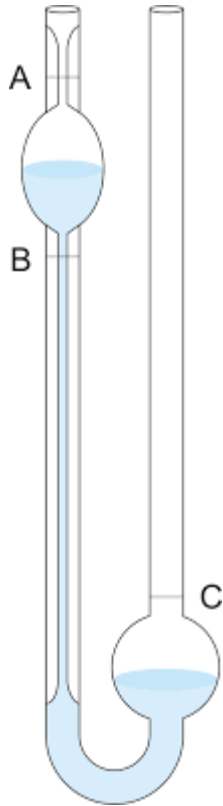
Brzina protjecanja a time i smična brzina **nisu konstantne po presjeku** već ovise o udaljenosti od ruba kapilare



Polimerna molekula «osjeća» **razlike u smičnim brzinama u različitim dijelovima klupka** što rezultira porastom trenja i **rotacijskim silama** na molekulu a time i porastom viskoznosti.

Shematski prikaz protjecanja razrijeđene polimerne otopine kroz kapilaru

Viskoznost otapala i razrijeđenih polimernih otopina određuje se u kapilarnim viskozimetrima.



Ostwaldov viskozimetar



Ubbelohdeov viskozimetar

Prema Poiseuilleovom zakonu:

$$\eta = \frac{\pi \Delta p R^4}{8lV} \cdot t$$

V- volumen spremnika iz kojeg istječe otapalo ili otopina

l- duljina kapilare

Δp - pad tlaka

R- polumjer kapilare

t - vrijeme istjecanja

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h$$

$$\eta = \frac{\pi \rho g h R^4}{8 l V} \cdot t$$

U proučavanju razrijeđenih polimernih otopina umjesto apsolutne vrijednosti viskoznosti koristi se tzv. **relativna viskoznost**

$$\eta_r = \frac{\eta_{otopine}}{\eta_{otapala}}$$

Uz pretpostavku da je **gustoća otopine jednaka gustoći otapala**, **relativna viskoznost** se određuje mjerenjem vremena protjecanja određenog volumena otapala i otopine između dvije marke kapilarnog viskozimetra.

$$\eta_r = \frac{t_{otopine}}{t_{otapala}}$$

Mjerenja se provode pri **konstantnoj temperaturi** (u termostatu) jer je viskoznost funkcija temperature.

Pri mjerenju se ne smije zaboraviti na činjenicu da Poiseuilleov zakon vrijedi samo za **laminarno strujanje** (određena viskoznost i brzina istjecanja zahtijeva određeni polumjer kapilare).

Preporuča se da se odabere takav viskozimetar u kojem je razlika između vremena istjecanja čistog otapala i otopine od **80-120 s**.

Specifična viskoznost otopine je porast viskoznosti (zbog prisutnosti polimera) podijeljena s viskoznošću čistog otapala

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{otopine} - \eta_{otapala}}{\eta_{otapala}} = \eta_r - 1 = \eta_{inc}$$

NOVO! Inkrement relativne viskoznosti (IUPAC Recommendations)

Reducirana viskoznost je omjer specifične viskoznosti (**inkrementa relativne viskoznosti**) i masene koncentracije otopljene tvari

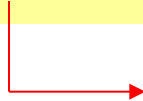
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\gamma} \equiv \frac{\eta_{inc}}{\gamma}$$

Inherentna viskoznost je omjer prirodnog logaritma *relativne viskoznosti* i masene koncentracije otopljene tvari

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{\gamma}$$

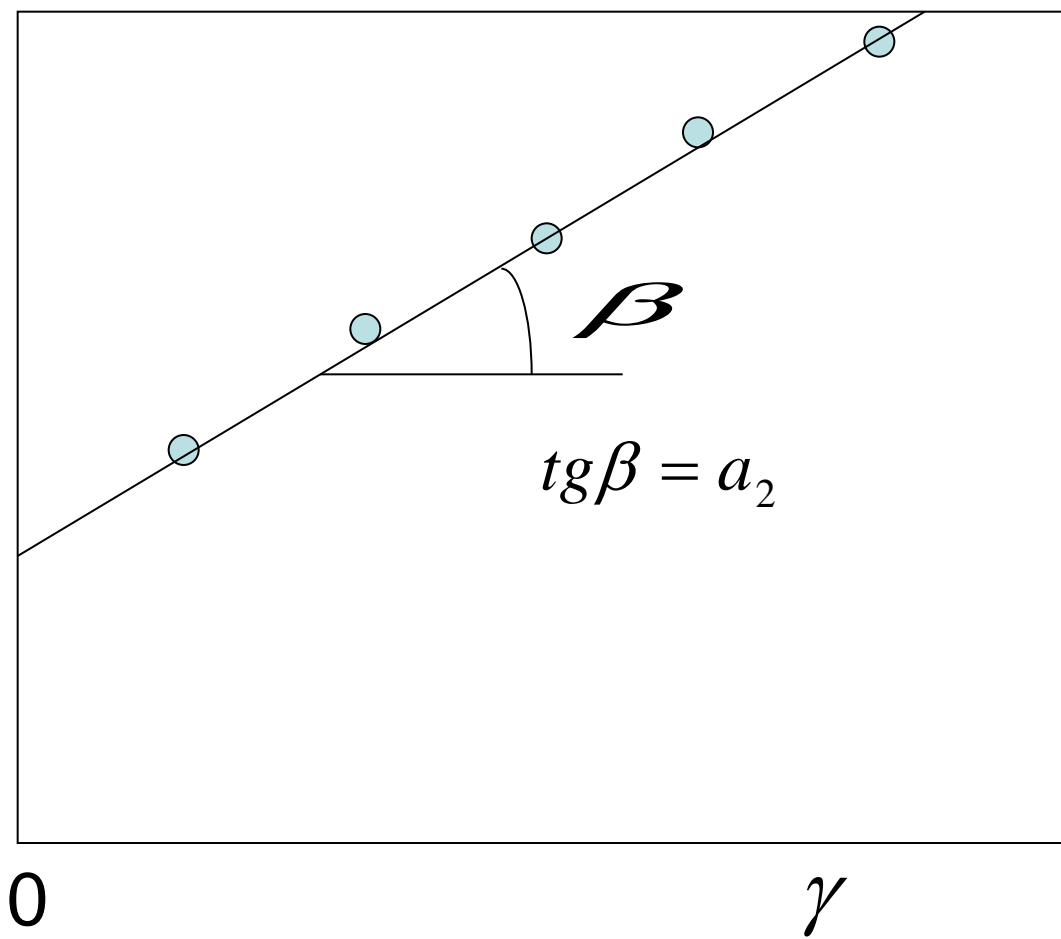
Relativna, specifična (**inkrement relativne viskoznosti**) i reducirana viskoznost razrijeđenih polimernih otopina raste s porastom koncentracije

Koncentracijska ovisnost η_{red} prikazuje se općim izrazom:

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} \equiv \frac{\eta_{inc}}{\gamma} = a_1 + a_2\gamma + a_3\gamma^2 + \dots$$


Za dovoljno razrijeđene otopine ovisnost je linearna.

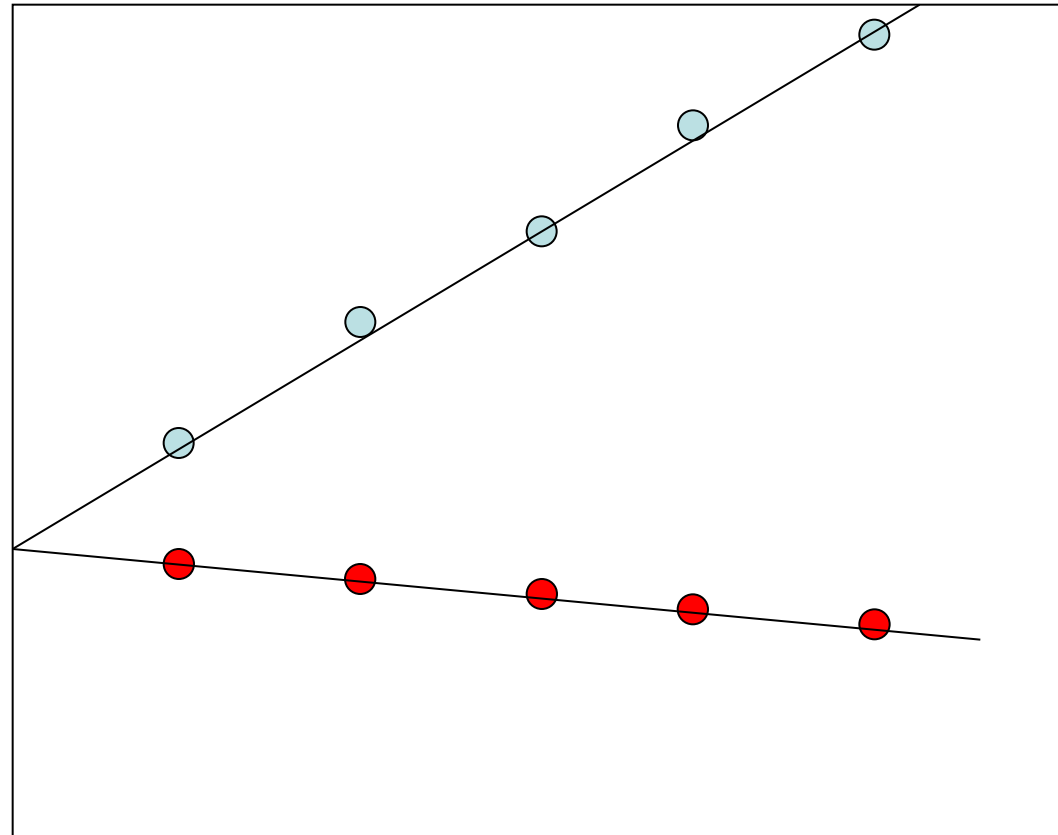
$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} \equiv \frac{\eta_{inc}}{\gamma}$$



$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} \equiv \frac{\eta_{inc}}{\gamma}$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{\gamma}$$

$[\eta]$



$$[\eta] = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{inc}}{\gamma} \right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{\gamma} \right)$$

intrinzična viskoznost ili granični viskozitetni broj-granična vrijednost reducirane ili inherentne viskoznosti pri beskonačnom razrijeđenju

Eksperimenti su pokazali da je nagib pravca proporcionalan kvadratu graničnog viskozitetnog broja.

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} \equiv \frac{\eta_{inc}}{\gamma} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \gamma$$

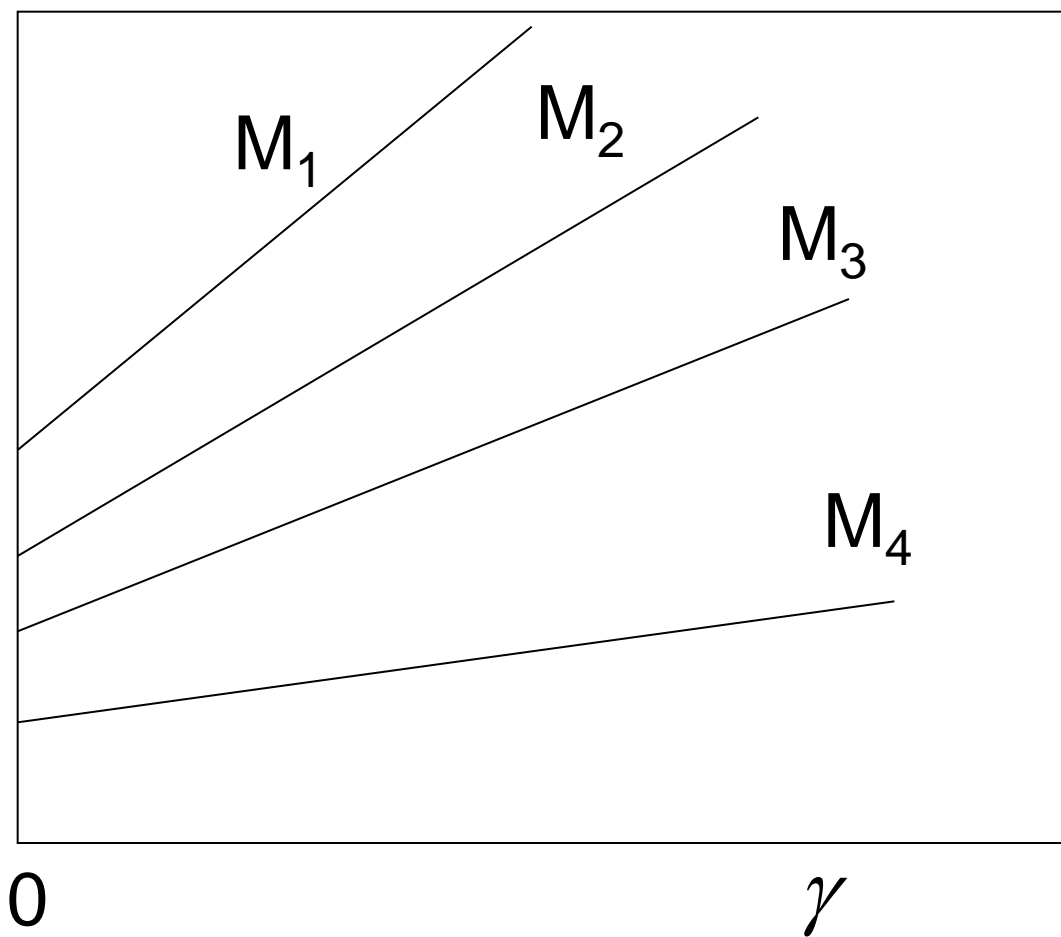
Hugginsova
jednadžba

Hugginsova konstanta-ovisi o
obliku otopljenih makromolekula

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{\gamma} = [\eta] - k_K [\eta]^2 \gamma$$

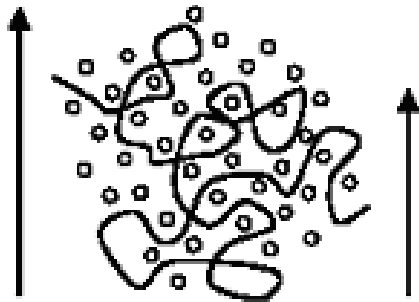
Kraemerova jednadžba

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} \equiv \frac{\eta_{inc}}{\gamma}$$



$$M_1 > M_2 > M_3 > M_4$$

Dva modela polimernog klupka u razrijeđenim otopinama za vrijeme strujanja.



“Propusno” klupko

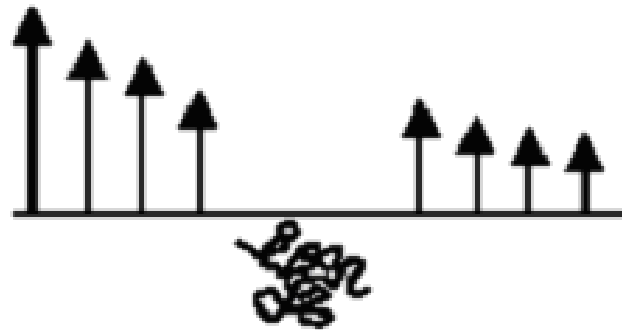
“Nepropusno klupko”

“Propusno” klupko -kroz koje molekule otapala slobodno prolaze.

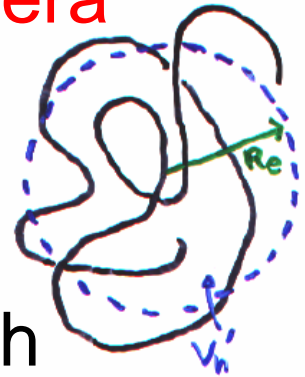
(Gibanje medija je neovisno od gibanja segmenata-trenje između segmenata i medija je isto kakvo bi bilo kad drugi segmenti ne bi postojali)



“Nepropusno klupko”- klupko makromolekule zadržava određenu količinu otapala (unutar klupka) i giba se zajedno s otapalom.



Zamislamo nepropusno polimerno klupko kao hidrodinamičku kuglu ekvivalentnog polumjera R_e .



Prema **A. Einsteinu**, viskoznost suspendiranih sferičnih čestica ovisi o volumnom udjelu disperzne faze ϕ prema relaciji

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi)$$

↓
Viskoznost otapala

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2.5\phi$$

$$\eta_{sp} \equiv \eta_{inc} = 2,5\phi$$

$$\eta_{sp} = 2,5\phi$$

$$\eta_{sp} = 2,5 \cdot \frac{v}{V} = 2,5 \cdot \frac{N \frac{4}{3} \pi \cdot R_e^3}{V}$$

v-volumen sferičnih čestica

V- volumen otopine

N- broj sferičnih čestica

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} \quad N = \frac{m}{M} N_A$$

$$\frac{N}{V} = \frac{\gamma N_A}{M}$$

$$\eta_{sp} = 2,5 \cdot \frac{\gamma \cdot N_A}{M} \frac{4}{3} \pi \cdot R_e^3$$

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \frac{4}{3} \pi \cdot R_e^3$$

$$\alpha = \frac{R_e}{R_{e0}}$$

Faktor ekspanzije – Omjer dimenzijskih karakteristika makromolekule u danom otapalu i na danoj temperaturi prema istoj dimenziji u “theta” stanju.

$$R_e^3 = \alpha^3 R_{e0}^3$$

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \frac{4}{3} \pi \cdot R_{e0}^3 \cdot \alpha^3$$

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \frac{4}{3} \pi \cdot R_{eo}^3 \cdot \alpha^3$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{\gamma} \right) = [\eta] \quad \frac{R_{eo}^3}{M} = \left(\frac{R_{eo}^2}{M} \right)^{3/2} M^{1/2}$$

$$[\eta] = 2,5 \cdot N_A \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{R_{eo}^2}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3$$

↓
 \cong konstantna vrijednost

$$[\eta]_{\theta} = K \cdot M^{1/2}$$

Zadatak

Relativna viskoznost benzenske otopine prirodnog kaučuka koncentracije $0,05 \text{ g}/100\text{cm}^3$ je $1,18$ pri 25°C . Molekulska masa je 200000 . Procijenite hidrodinamički volumen molekule kaučuka. Pretpostavite da je polimerno klupko nepropusno i izolirano te da su sve molekule jednake molekulske mase.

$$\gamma = 0,0005 \text{ gcm}^{-3}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{\gamma} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R_e^3$$

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_r - 1 = 1,18 - 1 = 0,18$$

$$V_h = \frac{\eta_{sp}}{\gamma} \frac{M}{2,5 \cdot N_A} = \frac{0,18 \cdot 2 \cdot 10^5 \text{ gmol}^{-1}}{0,0005 \text{ gcm}^{-3} \cdot 2,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 = 4,8 \cdot 10^4 \text{ nm}^3$$

Flory-Fox-ova jednađba

$$[\eta]M = \Phi \langle s^2 \rangle^{3/2}$$

$$[\eta]M = \Phi \langle r^2 \rangle^{3/2}$$

za theta stanje:

$$[\eta]_{\theta} M = \Phi_{\theta} \langle r_o^2 \rangle^{3/2}$$

$$\Phi_{\theta} = \frac{[\eta]_{\theta} M}{\langle r_o^2 \rangle^{3/2}}$$

↓
Kvadrat srednje udaljenosti
krajeva lanca neometanog
klupka

Polimer	Otapalo	Mx10⁻⁶	Φ x 10⁻²¹
Polistiren	Cikloheksan	0,20-4,0	1,5-2,9
	Metiletilketon	0,20-1,8	2,0-2,5
	diklormetan	0,50-1,8	2,0-2,2
Poli (metil metakrilat)	Kloroform	0,70-1,4	2,0-2,2
	Metiletilketon	0,70-1,4	2,0-2,2
Poliizobutilen	Cikloheksan	0,50-0,72	2,2
Poli(akrilna kiselina)	dioksan	0,80-1,4	2,2

Mark, Houwink, Sakurada (1940)

-došli do empirijske relacije između molekulne mase i intrinzičke viskoznosti

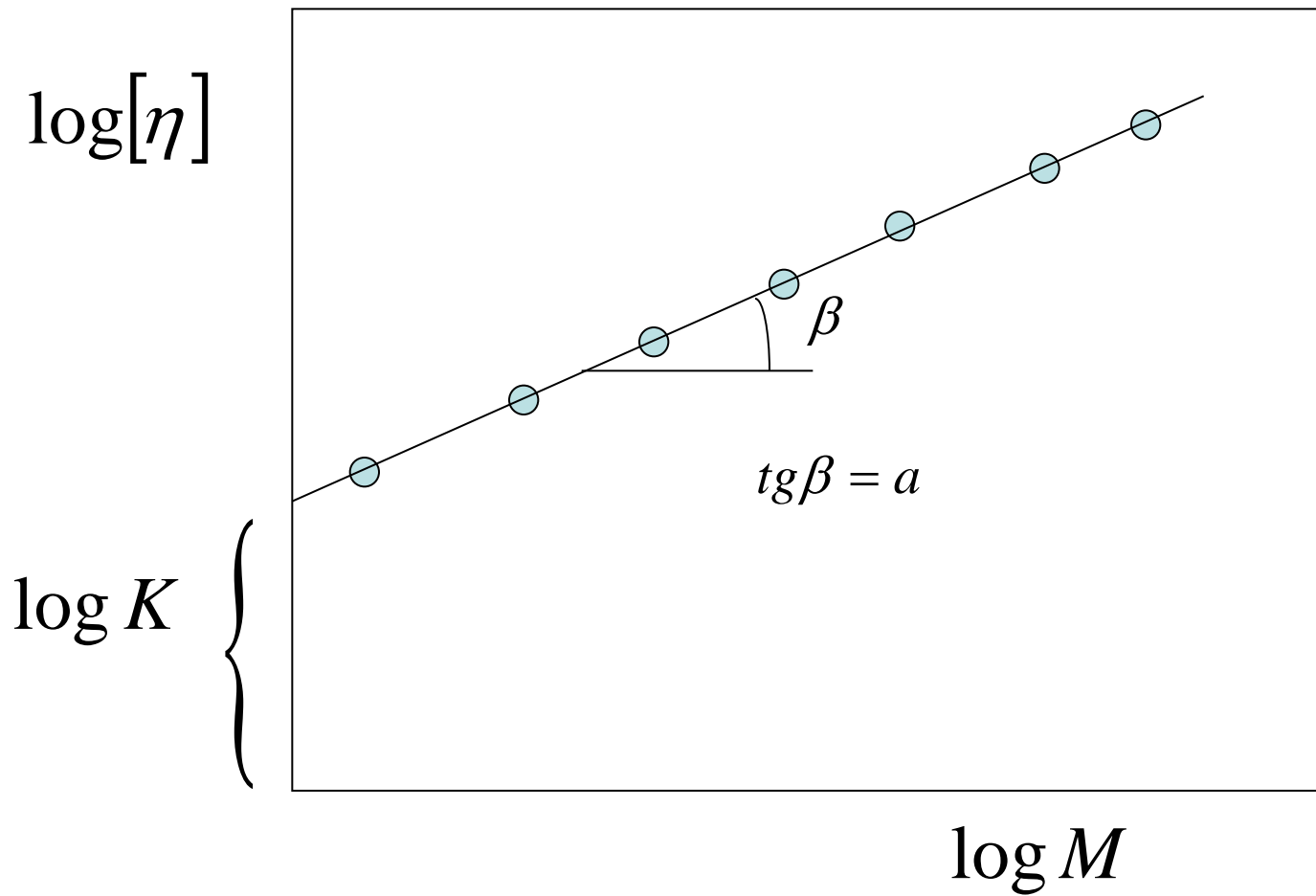
$$[\eta] = K \overline{M}_v^a$$

K i **a** su konstante za određeni par polimer-otapalo pri određenoj temperaturi

Vrijednosti konstanti određuju se eksperimentalno tako da se većem broju homogenih polimernih frakcija odrede molekulne mase jednom od apsolutnih metoda (metoda rasipanja svjetla, ultracentrifugiranje) i iz logaritamskog oblika prethodne jednadžbe dobije K kao odsječak na ordinati a a kao nagib pravca.

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a$$

$$\log[\eta] = \log K + a \log M$$



U θ -otapalu konstanta a ima vrijednost 0,5.

U dobrim otapalima konstanta a se najčešće kreće u granicama od 0,65 do 0,85, dok kod krutih asimetričnih makromolekula može imati vrijednosti koje su veće od 0,85, pa čak i od 1.

$$a = 1 \quad \overline{M}_v = \overline{M}_w$$

$$0,5 \leq a \leq 0,8 = 1 \quad \overline{M}_n \leq \overline{M}_v \leq \overline{M}_w$$

	Solvent	$K \times 10^2$	a
Atactic Polystyrene in At 25°C	Benzene	1.23	0.72
	Butanone	3.9	0.58
	Chloroform	0.7	0.76
	Cyclohexane	10.8	0.48
	Dichloromethane	2.10	0.66
	THF	1.10	0.725
	Toluene	1.05	0.73
θ condition	Cyclohexane $\theta = 36^\circ\text{C}$		0.5

Mark-Houwink-Sakurada jednadžba
može se napisati u obliku

$$[\eta] = K \cdot M^{1/2} \cdot \alpha^3$$

$$[\eta]_{\theta} = K \cdot M^{1/2}$$

U “idealnom” (“theta”)
otapalu $\alpha=1$

Mjerenjem $[\eta]$ u “ θ ” otapalu i u “dobrom”
otapalu može se odrediti faktor ekspanzije
klupka

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} = \alpha^3$$

$$[\eta]_{\theta} = K \cdot M^{1/2}$$

$$[\eta]_{\theta} = \Phi_{\theta} \frac{\langle r_o^2 \rangle^{3/2}}{M} = \Phi_{\theta} \left(\frac{\langle r_o^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} M^{1/2}$$

Flory-Foxova rovnice

$$K = \Phi_{\theta} \left(\frac{\langle r_o^2 \rangle}{M} \right)^{3/2}$$

Zadatak:

Intrinzična viskoznost polistirena molekulske mase $3,2 \cdot 10^5$ u toluenu pri 30°C je $84,6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. U theta otapalu (cikloheksan pri 34°C) isti polimer ima intrinzičnu viskoznost $46,4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Izračunajte:

a) Neometanu udaljenost krajeva lanca polimerne molekule

b) Udaljenost krajeva lanca polimera u toluenu pri 30°C

c) Volumni ekspanzijski faktor u otopini toluena.

Zanemarite razlike u temperaturama. Pretpostavite da je Floryeva konstanta $\Phi = 2,5 \cdot 10^{23}$.

$$\text{a) } \langle r_o^2 \rangle^{3/2} = [\eta]_\theta M / \Phi$$

$$[\eta]_\theta = K M^{1/2}$$

$$\langle r_o^2 \rangle^{3/2} = K M^{3/2} / \Phi$$

$$K = [\eta]_\theta / M^{1/2} = 46,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} / (3,2 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1})^{1/2} = 0,082 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{1/2} \text{ g}^{-3/2}$$

$$\langle r_o^2 \rangle^{3/2} = \frac{0,082 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{1/2} \text{ g}^{-3/2} \cdot (3,2 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1})^{3/2}}{2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5,94 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3$$

$$\langle r_o^2 \rangle^{1/2} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 39 \text{ nm}$$

$$\text{b) } \langle r^2 \rangle^{3/2} = \frac{[\eta] \cdot M}{\Phi} = \frac{84,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \cdot 3,2 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}}{2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 108,28 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$$

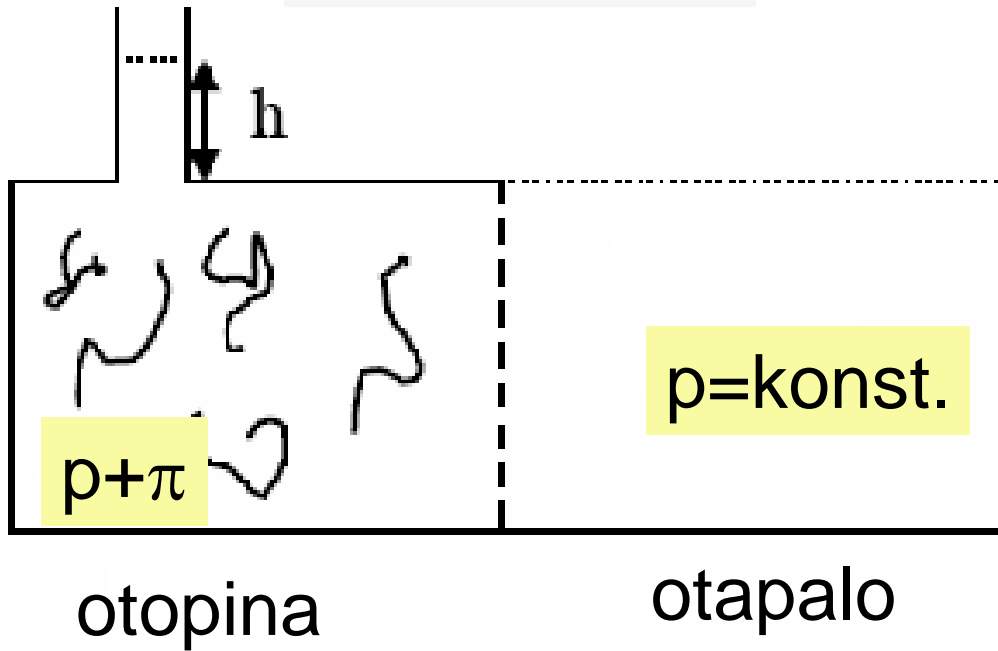
$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = 4,76 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 47,6 \text{ nm}$$

$$\text{c) } \alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta_\theta]} = \frac{84,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}}{46,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}} = 1,82$$

Osmotski tlak razrijeđenih polimernih otopina

Ako su dvije otopine različitih koncentracija odijeljene polupropusnom membranom kroz koju mogu prolaziti samo molekule otapala, a ne i molekule otopljene tvari, tada će doći do prolaska molekula otapala iz otopine manje koncentracije u otopinu veće koncentracije kroz **polupropusnu membranu**. Opisana pojava naziva se **osmoza**, i zapažena je kod mnogo prirodnih sustava. Do osmoze dolazi uslijed različitosti **kemijskog potencijala** otapala s jedne, odnosno s druge strane polupropusne membrane.

$$\pi = \rho g h$$



$$\mu_1 < \mu_1^0$$

$$\mu_1^o(p) = \mu_1(p + \pi)$$

Osmotski tlak otopine jednak je dodatnom tlaku koji se mora primjeniti na otopinu, kako bi kemijski potencijal otapala u otopini bio jednak kemijskom potencijalu čistog otapala, odnosno kako bi se spriječilo prodiranje otapala kroz membranu.

$$\mu_1^o = \mu_1 + \int_p^{p+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp$$

Promjena kemijskog potencijala otapala s promjenom tlaka pri stalnoj temperaturi dana je jednačbom:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \overline{V}_{m,1}$$

$$dG = V dp - S dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_T = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial n_1} = \overline{V}_{m,1}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \overline{V}_{m,1}$$

Uz pretpostavku da se $\overline{V_{m,1}}$ ne mijenja znatno u promatranom rasponu tlakova možemo pisati

$$\mu_1^o = \mu_1 + \overline{V_{m,1}} \int_p^{p+\pi} dp = \mu_1 + \overline{V_{m,1}} [(p + \pi) - p]$$

$$\mu_1 - \mu_1^o = -\overline{V_{m,1}} \pi$$

Razrijeđene polimerne otopine pokazuju odstupanje od Van 't HOFF-ove JEDNADŽBE

$$\pi = \frac{RT}{M_2} \gamma_2$$

Koncentracijska ovisnost “reduciranog osmotskog tlaka” , π/γ , opisuje se jednačbom

$$\frac{\pi}{\gamma_2} = RT(A_1 + A_2\gamma_2 + A_3\gamma_2^2 + \dots)$$

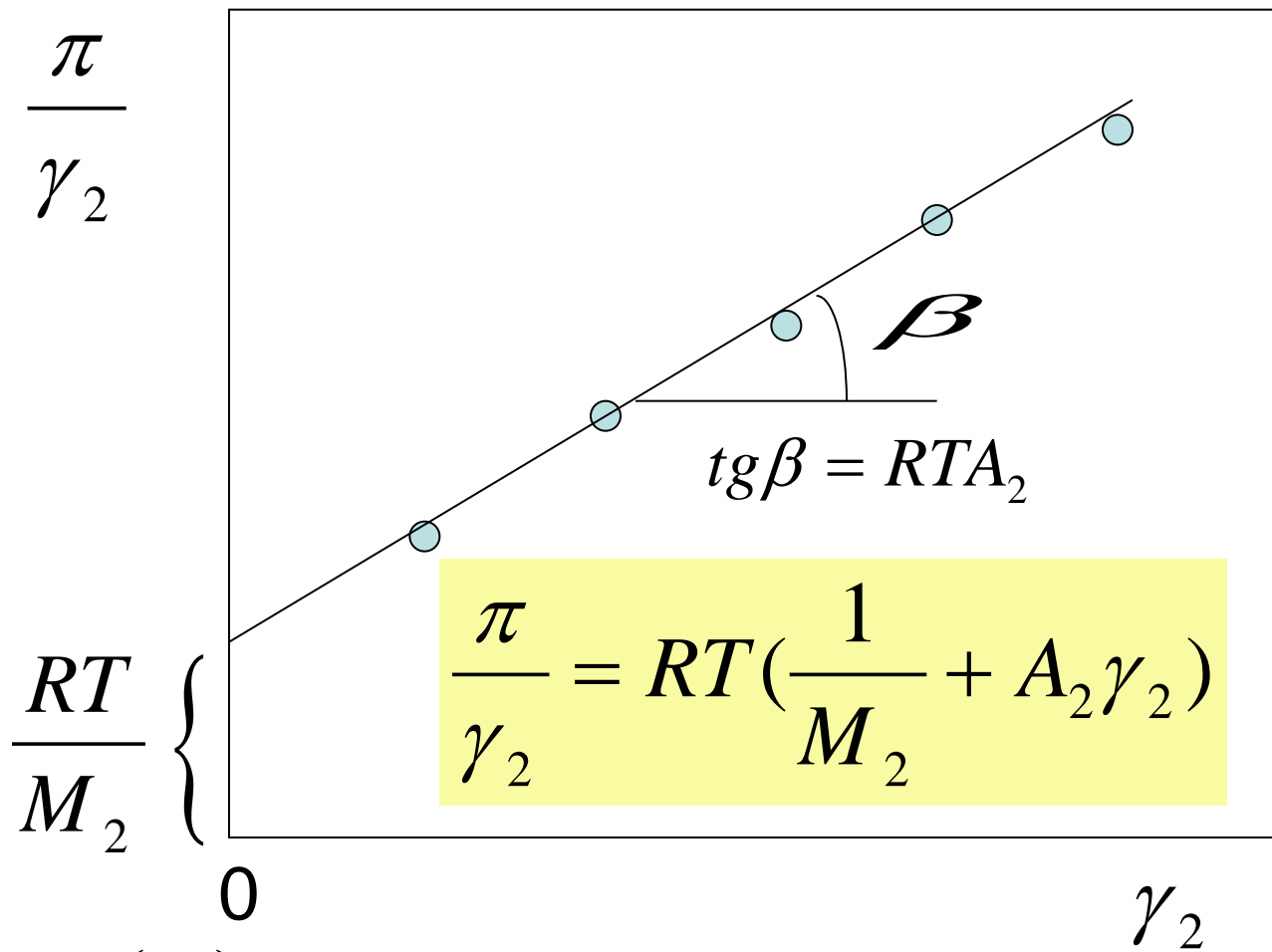
$A_1, A_2, A_3 \dots$ VIRIJALNI koeficijenti

Virijalni koeficijenti mogu se odrediti iz eksperimentalne ovisnosti

$$\pi / \gamma_2 = f(\gamma_2)$$

Za dovoljno razrijeđene otopine ovisnost je linearna tj. $A_3=0$.

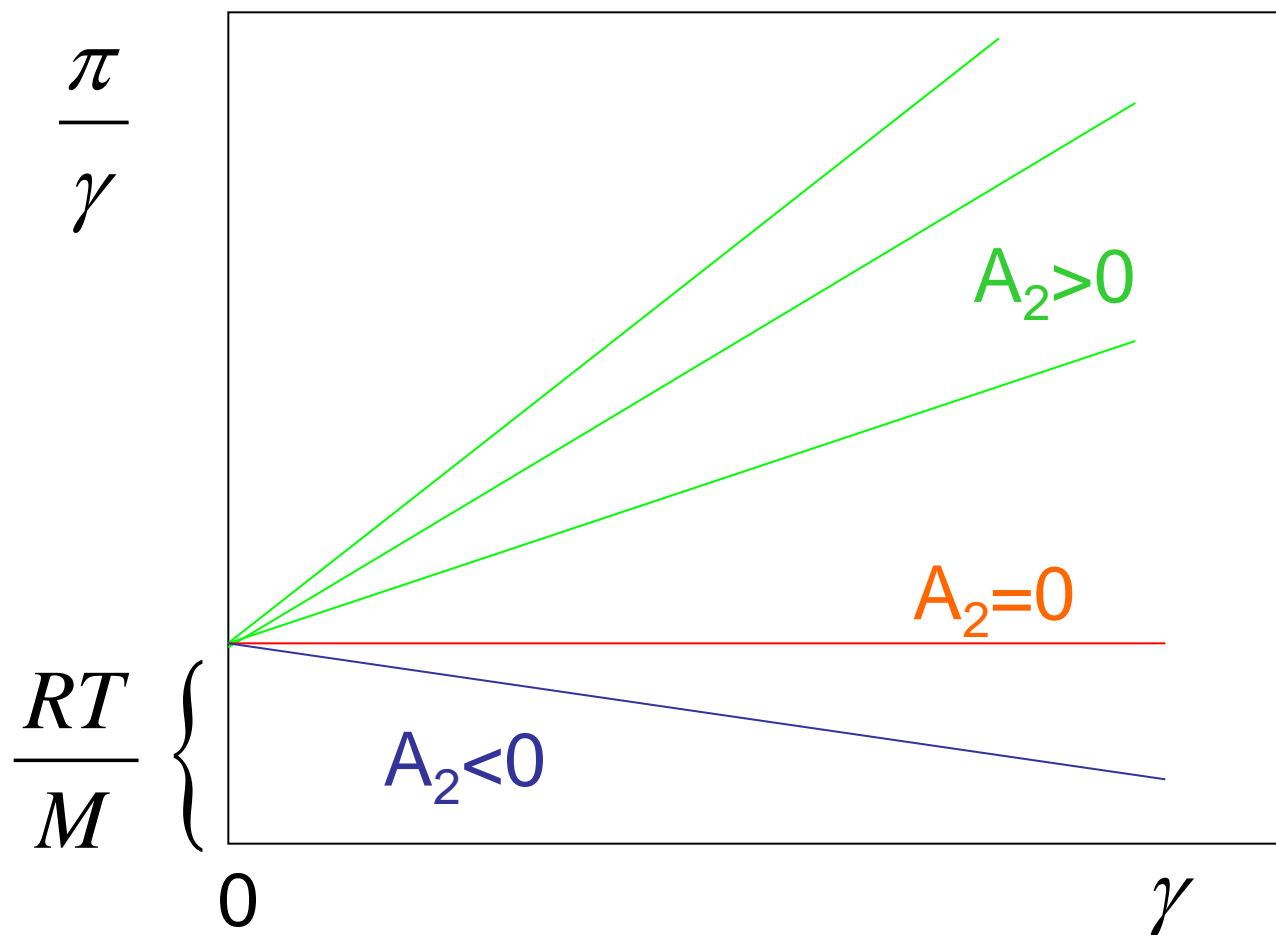
$$\frac{\pi}{\gamma_2} = RT(A_1 + A_2\gamma_2)$$



$$RTA_1 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right) = \frac{RT}{M_2}$$

$$A_1 = \frac{1}{M_2}$$

Za otopine istog polimera u različitim otapalima dobiva se niz pravaca. Odsječak na ordinati jednak je RT/M i neovisan je o otapalu.



Vrijednost drugog virijalnog koeficijenta ovisi o interakcijama između polimera i otapala

Za idealnu otopinu vrijedi Van 't HOFF-ov zakon (pravac paralelan s abscisom) ; $A_2=0$

Otapalo u takvoj otopini naziva se IDEALNO OTAPALO.

Što je bolje otapalo viša je i vrijednost A_2 .

$A_2=0$ IDEALNO ("THETA") OTAPALO

$A_2>0$ DOBRO OTAPALO

$A_2<0$ LOŠE OTAPALO

Zadatak:

Mjerenja osmotskog tlaka provedena su na nizu polimernih otopina različitih koncentracija pri 25°C. Razlike visine stupca otopine i otapala u kapilarama, Δh , za različite koncentracije dane su u tablici:

γ (gdm ⁻³)	Δh (cm)
0,32	0,7
0,66	1,82
1,00	3,10
1,40	5,44
1,90	9,30

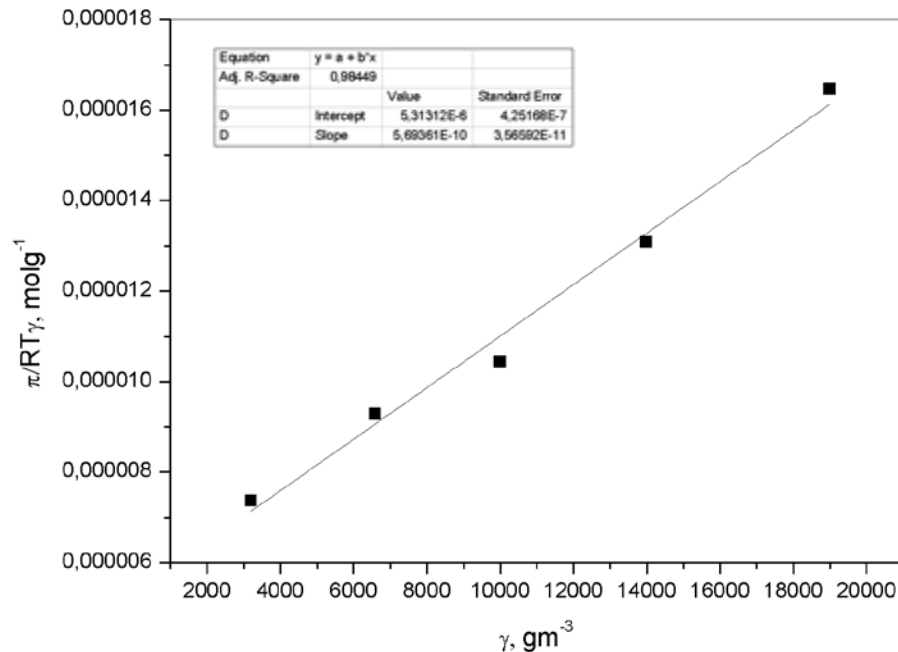
Gustoća otapala je 0,85 gcm⁻³.

Odredite brojčani prosjek molekulskih masa i drugi virijalni koeficijent.

$$\Pi = \rho g \Delta h$$

$$\pi = 0,85 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3} 9,81 \text{ ms}^{-2} 0,007 \text{ m} = 58,37 \text{ Pa}$$

γ (gm ⁻³)	Δh (m)	Π (Pa)	$\Pi/RT\gamma$ (molg ⁻¹)
3200	0,007	58,37	7,36 10 ⁻⁶
6600	0,0182	151,76	9,28 10 ⁻⁶
10000	0,031	258,49	1,043 10 ⁻⁵
14000	0,0544	453,61	1,308 10 ⁻⁵
19000	0,093	775,48	1,65 10 ⁻⁵



Nagib pravca = A_2

$$A_2 = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol m}^3 \text{ g}^{-2}$$

$$= 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$$

Odsječak pravca: $A_1 = 1/\bar{M}_n$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{5,313 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}} = 188218 \text{ g mol}^{-1}$$