

# POLYVINYYLIALKOHOLIN MOLEKYYLIMASSAN MÄÄRITTÄMINEN VISKOSITEETISTA

## 1. Johdanto

Nesteiden ja kaasujen sisäinen kitka, viskositeetti, aiheutuu molekyylien välisistä koheesivoimista. Molekyylit tarvitsevat energiaa, jotta ne voivat paeta toistensa vuorovaikutuskentästä. Viskositeetti on siten termodynaaminen ominaisuus, joka riippuu lämpötilasta ja paineesta. Polymeeriliuoksen viskositeetti on lisäksi kolligatiivinen ominaisuus, joka riippuu myös liuoksen konsentraatiosta ja polymeerin molekyylipainosta.

Polymeeriliuoksen viskositeetin molekyyli­massariippuvuus on eräs tapa määrittää polymeerin molekyyli­massa, joka on oleellinen parametri polymeerejä ja niiden ominaisuuksia karakterisoitaessa. Tässä työssä tutustutaan viskositeetikäsitteeseen ja polymeeriliuosten viskositeetin molekyyli­massa- ja konsentraati­riippuvuuteen sekä määritetään polyvinyylialkoholin (PVOH) molekyyli­massa käyttämällä Ostwaldin viskosimetriä.

## 2. Yleistä viskositeetista

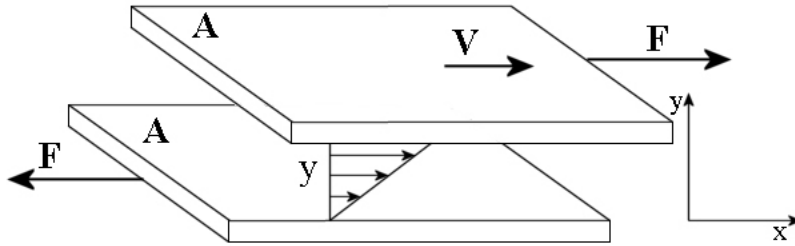
Viskositeetin voidaan sanoa kuvaavan nesteen virtausvastusta. Viskositeetti on nesteen ominaisuus, jota käytetään kuvaamaan öljyjen, hartsien, lateksimaalien tai vaikkapa suklaavanukkaan laatua. Viskositeetti on yksi ns. kuljetussuureista sillä se vaikuttaa materiaalin kulkeutumiseen ts. diffuusioon väliaineessa. Siten viskositeetti vaikuttaa esimerkiksi liuoksissa tapahtuvien reaktioiden kinetiikkaan.

Makroskooppisesti ajateltuna viskositeetti on kitkavoima, joka aiheutuu molekyylien suuntautuneesta liikkeestä toistensa ohi liuoksessa. Mikroskooppisella tasolla viskositeetti kuvaa molekyylien assosioitumiseen liittyvää energetiikkaa. Jotta neste saadaan virtaamaan, pitää systeemiin tuoda energiaa, jotta molekyylien väliset attraktiiviset voimat ylittyisivät. Nämä attraktiiviset voimat vaikuttavat esimerkiksi nesteen höyrystymislämpöön ja pintajännitykseen.

### 2.1. Newtoninen viskositeetti

Oletetaan, että liuos virtaa tasaisesti suuntaan  $x$ , kuvan 1 mukaan. Oletetaan lisäksi, että neste koostuu kuvan 1 kaltaisista levyistä, joista kunkin pinta-ala on  $A$ . Levyt liikkuvat pintaansa nähden tangentialisesti positiivisen  $x$ -akselin suuntaan.

Vuonna 1678 Isaac Newton julkaisi yksinkertaiselle leikkausvirtaukselle väittämän: ”vastus, joka johtuu liukkauden puutteesta nesteen osasten välillä on suoraan verrannollinen nopeuteen, jolla nesteen osaset erkanevat toisistaan”. Tätä ”liukkauden puutetta” kutsutaan nykyisin leikkausviskositeetiksi, eli viskositeettikerroimeksi. Viskositeettikerroin voidaan määrittellä tarkastelemalla virtausta kahden yhdensuuntaisen levyn välissä, kuva 1.



**Kuva 1.** Newtonin postulaatin mukaan ylemmän levyn liikkeen aikaansaama voima  $F$  pinta-alaa  $A$  kohti on suoraan verrannollinen nopeusgradienttiin  $V/y =$  leikkausnopeus. Verrannollisuuskerrointa kutsutaan newtoniseksi / leikkausviskositeetiksi  $\mu$ , yhtälöt 3 ja 4.

Kun ylempään levyyn kohdistetaan levyjen suuntainen voima  $F$ , alkaa levy liikkua tasaisella nopeudella  $v$ . Tällöin nestettä ns. ”leikataan” ja se alkaa liikkua leikkausnopeudella, joka on kääntäen verrannollinen nesteen viskositeettiin. Tasaisen liikkeen ylläpitämiseksi on liikkuvaan levyyn kohdistettava voima  $F$ , jonka arvoa pinta-alayksikköä kohti kutsutaan leikkausjännitykseksi  $\sigma$ .

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (1)$$

missä  $F$  = levyn suuntainen kokonaisvoima ja  $A$  = levyn pinta-ala.  $[\sigma] = \text{Nm}^{-2} \equiv \text{Pa}$ .

Nopeusgradienttia, jolla kuvan 1 kaltaiset nestekerrokset erkanevat toisistaan, kutsutaan leikkausnopeudeksi  $\dot{\gamma}$ . Infinitesimaalisella tarkastelulla saadaan leikkausnopeudelle yhtälö

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}, \quad (2)$$

missä  $dv$  = nopeusero infinitesimaalisten nestekerrosten välillä ja  $dy$  = kerrosten välinen etäisyys.

Newtonin postulaatin mukaisesti viskositeettikerroin  $\eta$  on tasaisen levyn liikkeen aikaansaamiseksi tarvittavan leikkausjännityksen ja aiheutuvan leikkausnopeuden suhde.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}, \quad (3)$$

missä  $\sigma$  ja  $\dot{\gamma}$  kuten edellä.  $[\eta] = \text{Pa/s}^{-1} = \text{Pa} \cdot \text{s}$ .

Tyypillisesti kaikki pienimolekyyliset monodispersiiviset nesteet käyttäytyvät likimain Newtonisesti. Newtonisesti käyttäytyviä nesteitä ovat esimerkiksi vesi ja glyseroli.

Yhtälön (3) nojalla voidaan Newtoniselle leikkausjännitykselle kirjoittaa:

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dy}. \quad (4)$$

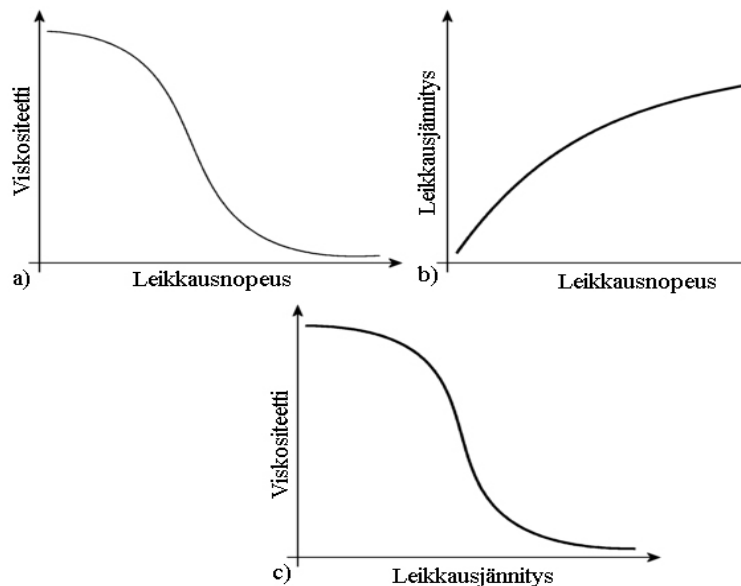
### 2.1.1. Epänewtoninen viskositeetti

Lukuisat nesteet eivät noudata Newtonin postulaattia (yhtälö 4). Nesteitä, joiden viskositeettikerroin on epälineaarinen, kutsutaan epänewtonisiksi nesteiksi. Epänewtoninen viskositeetti riippuu siis lämpötilan ja paineen lisäksi myös leikkausnopeudesta tai ajasta.

Epänewtonista käyttäytymistä havaitaan yleisesti polymeeriliuoksilla ja -nesteillä. Erittäin laimean polymeeriliuoksen viskositeetti Newtonisessa liuottimessa on Newtoninen, eli vakio. Toisaalta Newtonista käyttäytymistä on havaittu suurimmillekin polymeerimolekyyleille alle  $0.01 \text{ N/m}^2$  leikkausjännityksellä

Yleisesti nestemäiset polymeerit, polymeeriliuokset, sekä monet kolloidiset systeemit käyttäytyvät pseudoplastisesti, eli leikkausohenevasti ja niiden viskositeetti pienenee leikkausnopeutta kasvatettaessa. Leikkausohenevien nesteiden tyypillinen viskositeetin muuttuminen leikkausnopeuden funktiona on esitetty kuvassa 2 a).

Viskositeetin kuvaajasta (kuva 2 a)) voidaan nähdä, että hyvin pienillä ja erittäin suurilla leikkausnopeuksilla viskositeetti on likimain vakio. Näitä kahta aluetta kutsutaan leikkausohenevan nesteen ensimmäiseksi ja toiseksi newtoniseksi alueeksi. Kokeellisesti näitä kahta aluetta on monessa tapauksessa mahdoton saavuttaa ja yleensä kaupallisilla viskosimetreillä pystytään havaitsemaan vain alueiden välinen eksponentiaalinen käyttäytyminen. Leikkausohenevuuden lisäksi polymeeriliuoksilla havaitaan usein myös venymäpaksunevuutta ja -ohenevuutta sekä viskoelastisia ilmiöitä, jotka hankaloittavat joissain tapauksissa molekyyli­massan määrittystä.



**Kuva 2.** Leikkausohenevan polymeeriliuoksen a) viskositeetin riippuvuus leikkausnopeudesta, b) leikkausjännityksen riippuvuus leikkausnopeudesta, c) viskositeetin riippuvuus leikkausjännityksestä.

## 2.2. Viskositeetin konsentraatio- ja molekyylipainoriippuvuus

Polymeeriliuoksen konsentraation ja polymeerin molekyylipainon kasvaessa liuoksen viskositeetti kasvaa. Hyvin laimeassa liuoksessa viskositeetti lähestyy kantajanesteen (liuottimen) viskositeettia  $\eta_s$  yhtälön 6 mukaan:

$$\eta = \eta_s(1 + [\eta]c + k_1[\eta]^2c^2 + \dots). \quad (6)$$

Kerointa  $[\eta]$  kutsutaan rajaviskositeetiksi ja sille pätee

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta/\eta_s - 1}{c} \right), \quad (7)$$

missä osoittaja

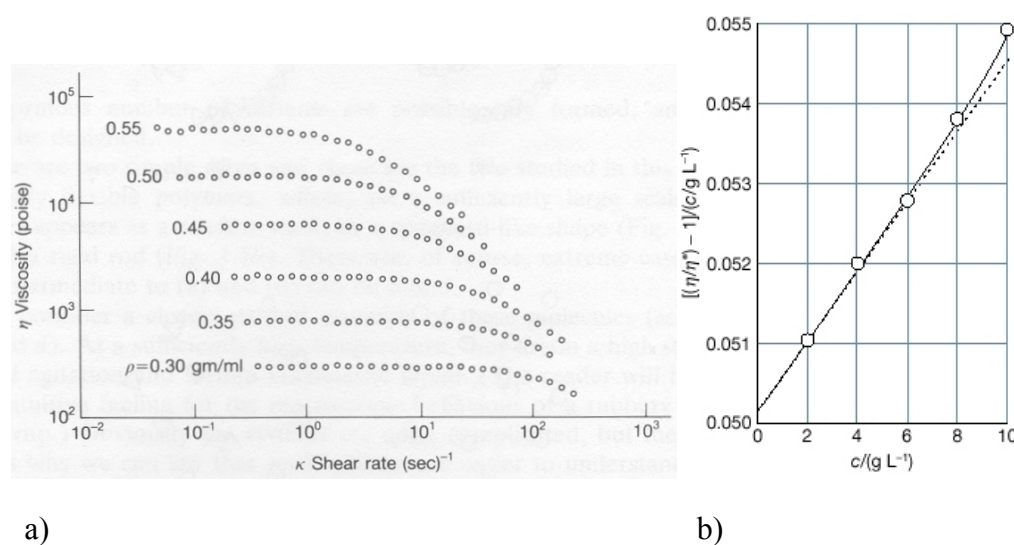
$$\frac{\eta}{\eta_s} - 1 \equiv n_{sp} = \frac{Cv}{V} \quad (8)$$

on ominaisviskositeetti. Yhtälön (8) mukaan ominaisviskositeetti  $n_{sp}$  on verrannollinen liuenteen aineen (polymeeri) tilavuuden  $v$  ja liuottimen tilavuuteen  $V$  suhteeseen. Siten  $n_{sp}$  on kolligatiivinen ominaisuus, joka riippuu liuenteen polymeerin määrästä. Yhtälössä (8)  $C$  on liuenteen molekyylin muodosta riippuva parametri, joka pyöreille partikkeleille saa arvon  $5/2$ .

Flory ja Fox esittivät (1951), että erittäin laimean polymeeriliuoksen rajaviskositeetti on verrannollinen polymeerin hitaussäteen kuutioon ja kääntäen verrannollinen molekyyliinmassaan, jolloin kokonaismolekyyliinmassariippuvuudelle ideaalisissa pätee  $[\eta] \propto M^{1/2}$ . Flory ja Fox oletivat tarkastelussaan polymeerisykkyrän vastaavan saman kokoisien pallokuoren hydrodynamista vaikutusta. Flory-Fox malli on myöhemmin korvattu niin sanotulla Mark-Houwink mallilla, jossa polymeerien keskimääräinen molekyyliinmassa  $\overline{M}$  voidaan määrittää rajaviskositeetin avulla yhtälöstä

$$[\eta] = KM^a, \quad (9)$$

missä  $K$  ja  $a$  ovat parametreja, jotka riippuvat polymeeri-liuotin parista sekä käytetystä lämpötilasta. Parametri  $a$  riippuu polymeerin konformaatiosta ja ideaalisissa olosuhteissa  $a \approx 0.5$ . Yleensä tyypillisille polymeeri-liuotin pareille  $a$  on välillä  $0.5 - 1.0$  ja  $K$  välillä  $10^{-4} - 10^{-7}$  (kts. taulukko 1). Empiiristä yhtälöä 9 kutsutaan yleisesti Mark – Houwink tai Mark-Houwink-Sakurada yhtälöksi. Polystyreeni – N-butyylibentseeni liuoksen viskositeetin riippuminen polystyreenin konsentraatiosta on esitetty kuvassa 3 a). Kuvasta nähdään myös liuoksen leikkausoheneva käyttäytyminen, eli viskositeetti pienenee leikkausnopeutta kasvatettaessa. Esimerkki rajaviskositeetin määrittämisestä kokeellisesti on esitetty kuvassa b). Polymeerin molekyyliinpaino voidaan rajaviskositeetin määrittämisen jälkeen määrittää Mark-Houwink yhtälöstä, kun parametrit  $a$  ja  $K$  tunnetaan. Taulukossa 1 on esitetty parametreja  $K$  ja  $a$  muutamille polymeeriliuoksille.



**Kuva 3.** a) Tyypillisen polystyreeniliuoksen ominaisviskositeetin käyttäytyminen pitoisuuden funktiona ( $M_{PS} = 4.11 \cdot 10^5$  g/mol, liuotin: n-butyylibentseeni). b) Rajaviskositeetin määrittäminen mittaustuloksista. Rajaviskositeetti voidaan määrittää ekstrapoloimalla mittauspisteiden kautta piirretty suora nolla konsentraatioon ( $c = 0$ ).

Taulukko 1 Mark – Houwink parametrejä erilaisille polymeeriliuoksille

Polymeeri	Liuotin	K, [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	a	lämpötila, [°C]
Polystyreeni	Bentseeni	9.5*10 <sup>-3</sup>	0.74	25
Polystyreeni	Tolueeni	3.8*10 <sup>-5</sup>	0.63	25
Polystyreeni	Decalin	5.68*10 <sup>-4</sup>	0.523	20
Polyisobutyleeni	Bentseeni	8.3*10 <sup>-2</sup>	0.50	23
Polymetyylimetakrylaatti, PMMA	Bentseeni	0.94*10 <sup>-5</sup>	0.76	25
Polyvinyylikloridi, PVC	Sykloheksanoni	0.11*10 <sup>-5</sup>	1.0	25
Selluloosa-asetaatti	Asetoni	1.49*10 <sup>-5</sup>	0.82	25
Polyvinyylialkoholi <sup>1</sup>	Vesi	0.02	0.76	25
Polyvinyylialkoholi <sup>2</sup>	Vesi	0.30	0.50	25
Polyvinyylialkoholi <sup>3</sup>	Vesi	0.14	0.60	25
Lukuisat proteiinit	Guanidiinihydrokloridi + HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	7.2*10 <sup>-3</sup>	0.66	-
<sup>1</sup> M = (0.6 – 2.1)*10 <sup>4</sup>				
<sup>2</sup> M = (0.9 – 17)*10 <sup>4</sup>				
<sup>3</sup> M = (1 – 7)*10 <sup>4</sup>				

### 2.3. Polymeereista

Eräs tärkeimmistä polymeerejä karakterisoivista parametreista on molekyyli­massa. Monet polymeerien fysikaaliset ominaisuudet voidaan selittää polymeerin massa- tai muotojakaumalla. Mittaamalla polymeeriliuoksen rajaviskositeetti  $[\eta]$  voidaan määrittää polymeerin molekyyli­massa tai polymeeripallon hydrodynaaminen säde. Tässä työssä käytetty polymeeri (PVOH) on lineaarinen. Tämä tarkoittaa, että makromolekyyli on muodostunut monomeeristä yksiköistä, siten että muodostavat lineaarisen ketjun, jossa ei ole haaraantumia. Vaikka ketjua kutsutaan lineaariseksi liuoksessa se kiertyy sykkyräksi, joka lopulta muistuttaa palloa (lankakerää). Pallon säde riippuu käytetystä liuottimesta, sillä luotin vaikuttaa siihen millaiseen muotoon polymeeri asettuu liuottimessa ja siitä missä määrin luotin tunkeutuu tai tarttuu polymeeriin. Säteen määrittämistä hankaloittaa se, että välttämättä polymeeri ei ole liuoksessa pallomaisena vaan se voi olla navoiltaan litistynyt tai venynyt. Toinen ongelma, joka mittauksiin liittyy on, että polymeeriketjun pituus vaihtelee. Liuoksia, jossa liuenneet polymeerit eivät ole homogeenisiä (ts. monodispersiivisiä), vaan niillä on tietty molekyyli­massajakauma, kutsutaan polydispersiivisiksi liuoksiksi. Polydispersiivisen polymeeriliuoksen viskositeetti kuvaa siis molekyyli­massojen (ja kokojen) keskiarvoa.

Viskositeettimittaus tuottaa polymeerin ns. viskositeettikeskimääräisen molekyyli­massan  $M_v$ . Tämä poikkeaa lukumääräkeskimääräisestä molekyyli­massasta  $M_n$ , joka saadaan esim. mittaamalla polymeeriliuoksen osmoottinen paine. On osoitettu, että polyvinyyli­alkoholin vesiliuokselle 25°C:ssa näiden suhteelle pätee:

$$\frac{M_v}{M_n} = 1,89 \quad (10)$$

## 2.4. Viskositeetin määrittäminen kapillaariviskosimetrillä

Kapillaariviskometrissä tutkittava neste ajetaan paine-eron avulla läpi ohuesta sylinterimäisestä kapillaarista. Viskositeettimittauksissa virtauksen on oltava laminaarista. Laminaarisessa virtauksessa virtausviivat ovat yhdensuuntaiset ja virtausprofiili on paraboloidinen eli molekyylien nopeus putken seinämällä on hitain kasvaen keskustaan päin. Jos virtauksessa esiintyy pyörteitä, kyseessä on turbulenttivirtaus. Virtausta luonnehtii Reynold'in luku  $R$ .

$$R = \frac{d \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad (11)$$

missä  $v$  = virtaavan väliaineen keskimääräinen nopeus

$d$  = putken halkaisija

$\rho$  = nesteen tiheys

Kun  $R < 100$ , virtaus on yleensä laminaarista.

Newtonisen nesteen virtausnopeutta sylinterin läpi kuvaa Poisseulen yhtälö:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 (p - p_0)}{8\eta (x - x_0)}, \quad (12)$$

missä  $\eta$  = viskositeettikerroin ja  $V$  = nesteen tilavuus, joka kulkee suoran,  $r$  säteisen kapillaarin läpi aikayksikössä. Putkessa olevaa nestettä ajaa eteenpäin paine-ero ( $p-p_0$ ) matkan ( $x-x_0$ ) (putken pituus) verran. Tässä työssä käytetään Ostwald tyyppistä kapillaariviskometriä (kts. kuva 4), jossa ajavana voimana on gravitaatio ja siten paine-ero on verrannollinen nesteen tiheyteen  $\rho$ :

$$p - p_0 = \rho \cdot g(x - x_0) \quad (13)$$

Viskositeettikertoimelle voidaan tällöin integroinnin jälkeen kirjoittaa:

$$\eta = \frac{\pi r^4 g}{8V} \rho t, \quad (14)$$

missä  $V$  on ajassa  $t$  valunut tilavuus. Tämä yhtälö pätee ideaaliselle kapillaarille ja käytännössä yhtälö voidaan kirjoittaa yleisesti

$$\eta = C \cdot \rho t, \quad (15)$$

missä  $C$  = laitevakio, joka riippuu kapillaarin ominaisuuksista, kuten kapillaarin halkaisijasta. Laitevakio  $C$  määritetään kullekin kapillaarille, kalibroimalla se nesteillä, joiden viskositeetit tunnetaan. Erittäin tarkkoissa mittauksissa yhtälöihin (14) ja (15) täytyy lisätä liikkuvan nesteen liikemäärästä aiheutuva ns. kineettisen energian korjaustermi.

Molekyyli­massaa määritettäessä tarvittavan rajaviskositeetin  $|\eta|$  arviointiin voidaan käyttää yhtälöstä (15) saatavaa suhteellista viskositeettia  $\eta_{rel}$

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \quad (16)$$

ja tästä edelleen saatavaa ominaisviskositeettia

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (17)$$

kun tiedetään, että koska

$$|\eta| = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (18)$$

rajaviskositeetin arvo saadaan kuvaajan  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  vs c leikkauspisteestä eli kun  $c=0$ .

## 2.5. Työn suoritus

Työssä määritetään veteen liuotetun polyvinyylialkoholin viskositeetti-keskimääräinen molekyyli massa  $M_v$  lämpötilassa 298 K. Määritys suoritetaan mittaamalla eriväkevyisten polyvinyylialkoholiliuosten (PVOH) viskositeetit Ostwaldin viskosimetrillä, jossa tutkittava neste valuu painovoiman ajamana läpi ohuesta kapillaarista.

## 2.6. Alkutoimenpiteet:

Lämmitä termostointiastia 298 K. Huuhtelee viskosimetri ensin vedellä ja sitten asetonilla. Ennen mittauksen aloittamista anna asetonin haihtua. Koska polyvinyylialkoholi pyrkii tarttumaan lasipintoihin, puhdista kaikki käyttämäsi lasitavarat edellä kuvatulla tavalla **joka mittauksen välissä**. Kiinnitä viskosimetri leveämmästä putkesta mahdollisimman tarkasti pystysuoraan asentoon termostointialtaaseen. Mittausosan (viivojen väli) tulee olla veden pinnan alapuolella.

## 2.7. Liuosten valmistus

Perusliuos, PVOH 5 g/dm<sup>3</sup>, löytyy reagenssikaapista. Suodata perusliuos ja laimenna siitä mittausliuokset 25 ml:n mittapulloihin. Mittausliuosten pitoisuudet ovat 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 ja 5 g/dm<sup>3</sup>. Liuokset pitää sekoittaa huolellisesti, mutta ne eivät saisi vaahdota.

## 2.8. Mittaukset

Ensin mitataan liuottimen (ionivaihdettu vesi) valumisaika. Pipetoi 2 ml vettä viskosimetrin leveämpään putkeen. Nosta termostoituneen veden pinta pumpetin avulla viivan A yläpuolelle. Poista pumpetti ja mittaa sekuntikellolla aika, jonka liuos kuluttaa valuessaan merkistä A merkkiin B. Toista mittaus kolme kertaa.

Toista mittaukset kaikille mittausliuoksille aloittaen laimeimmasta näytteestä. Tee kullekin liuokselle kolme toistomittausta. Puhdista viskosimetri asetonilla ja mittaa veden valumisaika. Mikäli saat suuremman valumisajan kuin alussa, puhdista välineet uudestaan niin kauan, että saat vähintään yhtä hyvän ajan.

### 3. Työselostuksen laatiminen

Määritetään PVOH liuoksen viskositeettikeskimääräinen molekyyli­massa yhtälöiden 16-18 avulla ja olettamalla, että laimeissa liuksissa  $\rho_{\text{vesi}} \approx \rho_{\text{PVOH}}$ . Virhe arvioidaan virheen etenemislaililla. Työselostukseen tulee liittää kuvaaja viskositeetin määrittämisestä virhesuorineen (ks. vastaava kuva Atkinsista). Vertaa saamaasi tulosta PVOH –pullon kyljessä ilmoitettuun molekyyli­massaan ja pohdi mahdollisen eroavuuden syytä. Miksi polymeerin molekyyli­massa määritetään näin ”vaikeasti”?

#### Lähteet:

P. W. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, 7<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, Italy, 2002. s.748-750.

A.M. Halpern Experimental Physical Chemistry 2<sup>nd</sup> ed. Prentice Hall, London, UK, 1997, s. 295-299, 493-504.