

ВИВЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ В'ЯЗКОСТІ РОЗЧИНІВ ЖЕЛАТИНУ ВІД рН РОЗЧИНУ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

В'язкість розчинів полімерів звичайно вища за в'язкість розчинів низькомолекулярних сполук і колоїдних розчинів з тими же концентраціями. Тільки дуже розбавлені розчини ВМС поведуть себе як ньютонівські рідини. Висока в'язкість розведених розчинів ВМС зумовлена особливостями гідродинаміки систем, що містять довгі й гнучкі макромолекули, а також виявленням міжмолекулярних взаємодій полімеру з розчинником і макромолекул одна з одною, наявністю в розчинах асоціатів і структур, що легко руйнуються.

Міжмолекулярні взаємодії звичайно враховують, вводячи до рівняння для питомої в'язкості складові, пропорційні квадрату, кубу та більш високим степеням концентрації розчиненої речовини, наприклад:

$$\eta_{\text{пит}} = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (1)$$

Концентраційна залежність в'язкості розчинів, що містять паличкоподібні макромолекули, описується рівнянням Штаудінгера:

$$\eta_{\text{пит}} = KMc, \quad (2)$$

де K — константа для даного полімергомологічного ряду в даному розчиннику; M — молекулярна маса полімеру; c — масова концентрація полімеру.

Тоді *приведена в'язкість*, $\eta_{\text{пит}}/c = KM$, не залежить від концентрації розчину полімеру і пропорційна його молекулярній масі.

Хаггінс запропонував рівняння для *приведеної в'язкості розчинів полімерів*:

$$\eta_{\text{пит}}/c = [\eta] \cdot (1 + K'[\eta]c + K''[\eta]^2c^2 + \dots) \quad (3)$$

де $[\eta]$ — характеристична в'язкість; K' і K'' — константи.

Характеристична в'язкість, $[\eta]$, визначає гідродинамічний опір макромолекул потоку рідини в гранично розведених розчинах, коли молекули практично не взаємодіють. Значення $[\eta]$ знаходять екстраполяцією величини $\eta_{\text{пит}}/c$ до нульової концентрації розчину.

Постійна K' характеризує взаємодію макромолекул з розчинником. Її можна визначити при невеликих концентраціях, коли взаємодія між макромолекулами не виявляється. Тоді рівняння (3) переходить у співвідношення:

$$\eta_{\text{пит}}/c = [\eta] + K'[\eta]^2c \quad (4)$$

яке є рівнянням прямої, а за тангенсом кута її нахилу визначають константу K' .

Константа K'' характеризує взаємодію між макромолекулами при парних зіткненнях.

Рівняння (3) спочатку було запропоновано для віскозиметрії розчинів полімерів, а потім поширено і на золі.

Якщо для неіонних полімерів *приведена в'язкість* гранично при $c \rightarrow 0$ екстраполюється в характеристичну, то для водних розчинів поліелектролітів при відсутності солей спостерігається постійне зростання *приведеної в'язкості* із зменшенням концентрації. Така особливість зумовлена збільшенням ступеня дисоціації поліелектролітів при розведенні, що викликає зростання заряду макромолекули і відповідно її об'єму за рахунок відштовхування однойменно заряджених функціональних груп (так званий *поліелектролітний ефект*).

В'язкість розчинів поліелектролітів залежить від рН середовища. При значеннях $pH < pH_{\text{ІЕТ}}$ згорнена в клубок ланцюгова молекула білка в кислому середовищі буде прагнути розпрямитися, що призводить до зростання в'язкості. При надлишку кислоти макромолекули знов почнуть згортатися в клубок, оскільки зростання іонної сили призводить до зменшення $|\psi|$, унаслідок чого в'язкість дещо знижується (рис. 1, ділянка *AB*).

При рН середовища, більшому за $pH_{\text{ІЕТ}}$, білок поводить себе як кислота, набуваючи негативного заряду. Унаслідок відштовхування однойменно заряджених груп молекула білка прагне розпрямитися, що також призводить до зростання в'язкості розчину (рис. 1, ділянка *IC*). У сильнолужному середовищі молекула знов згортається в клубок (див. вище) і в'язкість розчину знижується (рис. 1, ділянка *CD*).

Взаємодія різнойменно заряджених груп призведе до згортання макромолекули, тому в'язкість розчину при значенні $pH = pH_{\text{ІЕТ}}$ мінімальна (рис.1, точка *I*).

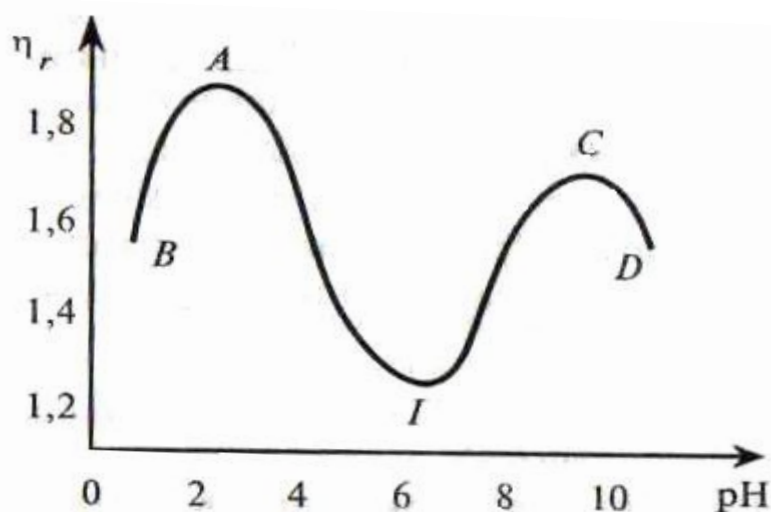


Рис.1.Залежність відносної в'язкості розчину желатину від рН середовища.

Для вимірювання в'язкості рідин використовують віскозиметри. Залежно від фізичних принципів, покладених в основу вимірювання в'язкості, віскозиметри поділяються на капілярні, ротаційні та з падаючою кулькою. Методи вимірювання в'язкості поділяються відповідно до типу вибраного віскозиметра.

Метод падаючої кульки заснований на визначенні швидкості вільного падіння в рідині кульки з відомими об'ємом і масою. Принцип дії віскозиметрів, що використовуються в даному методі, заснований на рівнянні Стокса. Згідно з цим рівнянням шлях, що проходить падаюча кулька в рідині за одиницю часу, зворотно пропорційний до в'язкості рідини, або час падіння кульки в рідині прямо пропорційний в'язкості. Прилад являє собою судину циліндричної форми, заповнену рідиною, що досліджується, і невеликої кульки, діаметр і маса якої відомі. Експериментально визначають час падіння кульки в рідині між двома мітками на трубці, відстань між якими відома. Для того, щоб не виникало турбулентного руху рідини, швидкість падіння кульки повинна бути невеликою, а посудина, у якій проводиться дослід, досить широкою. Коефіцієнт в'язкості обчислюють за, рівнянням

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9u} \quad (5)$$

де ρ і ρ_0 — відповідно густина матеріалу кульки і рідини; r - радіус кульки; u — швидкість падіння кульки в рідині; g - прискорення вільного падіння.

Метод витікання рідини через капіляр заснований на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини через капіляр, радіус і довжина якого відомі. При стаціонарній ламінарній течії рідини в'язкість розраховують за рівнянням Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \tau \cdot \Delta p}{8Vl} \quad (6)$$

де V — об'єм рідини, яка витікає через капіляр з радіусом r і довжиною l за час τ ; Δp — різниця тиску на кінцях капіляра.

Враховуючи поправки на кінетичну енергію витікання і розсіяння енергії за рахунок викривлення ліній потоку рідини на кінцях капіляра і об'єднуючи постійні величини, рівняння (10.6) можна записати у вигляді:

$$\eta = \rho(A\tau - B/\tau) \quad (7)$$

де A і B — сталі віскозиметра; ρ — густина рідини, яка досліджується.

Метод визначення в'язкості за допомогою ротаційних віскозиметрів заснований на використанні рівняння Ньютона. Основним елементом приладів, що застосовуються в цьому методі, є два коаксіальні циліндри, у кільцевий зазор між якими заливають рідину, що досліджується. Один з циліндрів (звичайно внутрішній) приводять до обертання. В наслідок цього рідина почне обертатися концентричними циліндричними шарами зі швидкостями, що знижуються від швидкості обертання внутрішнього циліндра до швидкості шару, що прилягає до нерухомого (зовнішнього) циліндра, яка дорівнює нулю. Визначають за допомогою вимірювальних пристроїв кутову швидкість Ω обертання та обертальний момент M . В'язкість обчислюють за рівнянням

$$\eta = K \frac{M}{\Omega} \quad (8)$$

де K — постійна віскозиметра, що враховує геометричні параметри циліндрів; для її визначення проводять вимірювання з рідиною, в'язкість якої відома.

ПЛАН РОБОТИ

1. Приготувати розчини желатину.
2. Приготувати буферні розчини.
3. Провести калібрування рН-метричної установки за стандартними буферними розчинами і побудувати градувальник графік для визначення рН.
4. Приготувати розчини желатину з різними значеннями рН.
5. Визначити час витікання розчинів.
6. Визначити значення рН розчинів желатину (з п. 4).
7. Побудувати залежність відносної в'язкості розчинів желатину від рН.
8. Визначити ізоелектричну точку.

ХІД РОБОТИ

Вимірювання в'язкості методом капілярної віскозиметрії проводять за допомогою віскозиметра Оствальда. У ретельно вимитий віскозиметр Оствальда наливають певний об'єм води, занурюють віскозиметр до термостата, повільно засмоктують воду у верхню кульку вище мітки 1 (рис.1)

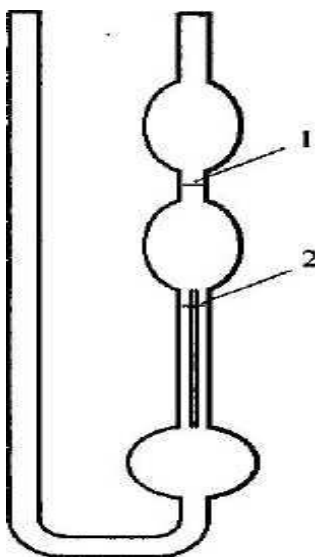


Рис. 1. Вiskозиметр Оствальда

За секундоміром визначають час витікання рідини від мітки 1 до мітки 2. Визначення проводять не менше трьох разів. Потім 1 %-й розчин желатину змішують з буферним розчином у співвідношенні, яке вказує викладач. Промивають цим розчином віскозиметр і визначають час його витікання, як і для води. Аналогічна процедура виконується для всіх вказаних розчинів, причому спочатку проводять визначення для розчинів з меншим значенням рН. Потім розраховують відносну в'язкість η_r .

Використовуючи для розрахунку в'язкостей η_s і η_o рівняння і припускаючи, що густина розбавлених розчинів близька до густини води, можна показати, що η_r дорівнює відношенню часу витікання розчину (τ_s) і води (τ_o), тобто:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_o} = \frac{\tau_s}{\tau_o} \quad (9)$$

Проводять градування рН-метричної установки за допомогою стандартних буферних розчинів і будують залежність ЕРС — \int (рН), потім визначають рН розчинів желатину, яка досліджується. Експериментальні і розрахункові величини заносять до таблиці. За отриманими даними будують графік залежності відносної в'язкості η_r від рН, і за графіком знаходять ізоелектричну точку.

№ розчину	τ_s, c	η_r	Е, мВ	рН

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. В порівнянні розчинів полімерів, низькомолекулярних сполук і колоїдних розчинів у кого з них вища в'язкість?
2. Що називають характеристичною, в'язкістю?
3. Чим зумовлена висока в'язкість розведених розчинів ВМС?

4. Наведіть рівняння Штаундінгера для концентраційної залежності в'язкості розчинів.
5. Речовини з яким значенням молекулярної маси прийнято відносити до ВМС? Які типи ВМС вам відомі?
6. Поясніть явище збільшення, зменшення в'язкості колоїдних розчинів полімерів в залежності від рН?
7. Опишіть метод вимірювання в'язкості методом падаючої кульки.
8. Опишіть метод вимірювання в'язкості методом витікання рідини через капіляр.
9. Опишіть метод вимірювання в'язкості за допомогою ротаційних віскозиметрів.