

## ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРА КАРБОКСИЛАТА НЕОДИМА

<sup>1</sup>Эльчепарова С.А.\*, <sup>1</sup>Исупова З.Ю., <sup>2</sup>Новикова Г.Я., <sup>2</sup>Вересникова А.В.,  
<sup>1</sup>Кожемова К.Р., <sup>1</sup>Шетов Р.А., <sup>1</sup>Дышекова К.И., <sup>1</sup>Батырова М.Б.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*  
<sup>2</sup>*Институт ядерных исследований РАН*

\*elcheparova.lana@mail.ru

*Работа посвящена измерению вязкости, определению и сравнению молекулярных масс двух комплексных соединений в органическом растворителе псевдокумол (PC) – раствора соли карбоксилата неодима и раствора комплекса карбоксилата неодима с трибутилфосфатом (ТБФ).*

**Ключевые слова:** комплекс, карбоксилат неодима, вязкость, полимер, вискозиметрический метод, молекулярная масса, органический сцинтиллятор, концентрация, псевдокумол.

## DETERMINATION OF VISCOSITY OF POLYMER SOLUTIONS

<sup>1</sup>Elcheparova S.A., <sup>1</sup>Isupova Z.Yu., <sup>2</sup>Novikova G.Ya., <sup>2</sup>Veresnikova A.V.,  
<sup>1</sup>Kozhemova K.R., <sup>1</sup>Shetov R.A., <sup>1</sup>Dyshekova K.I., <sup>1</sup>Batyrova M.B.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*  
<sup>2</sup>*Institute for Nuclear Research RAS*

*The work is devoted to measuring viscosity, determining and comparing the molecular weights of two complex compounds in the organic solvent pseudocumene (PC) – a solution of a neodymium carboxylate salt and a solution of a neodymium carboxylate complex with tributyl phosphate (TBP).*

**Keywords:** complex, neodymium carboxylate, viscosity, polymer, viscometric method, molecular weight, organic scintillator, concentration, pseudocumene.

В разработанной нами методике создания неодим-содержащего сцинтиллятора применяется ТБФ, который нужен для поддержания стабильных характеристик сцинтиллятора. Известно, что карбоксилаты РЗЭ, склонны к образованию ассоциатов (олигомеров), как в сухом виде, так и в растворе. Чтобы предотвратить эту олигомеризацию мы и предложили использовать ТБФ, который, очевидно, может образовывать дополнительные координационные связи между ионом неодима и фосфорильной группой -P=O, входящей в ее состав. Для доказательства существования таких координационных связей между карбоксилатом неодима и ТБФ в данной работе используется вискозиметрический метод. В растворах карбоксилатов без ТБФ должны быть заметны олигомеры (димеры, тримеры, тетрамеры), а в присутствии ТБФ таких олигомеров быть не должно.

Молекулярная масса является одной из основных характеристик полимеров. Значение этой величины, возможность ее надежного определения и варьирования важны не только для интерпретации фундаментальных характеристик полимеров, но и для описания разнообразных технологических процессов. Однако в химии низкомолекулярных соединений в ходе эксперимента часто сталкиваются с тем, что невозможно определить молекулярную массу полученного соединения. Измерение вязкости растворов полимеров при низких концентрациях позволяет получить важную информацию. Поэтому используем вискозиметрический метод, основанный на том, что линейные макромолекулы, находящиеся

ся в растворителе, даже при относительно низких концентрациях значительно повышают его вязкость, причем повышение вязкости раствора пропорционально увеличению молекулярной массы, являющийся наиболее простым методом определения молекулярной массы [1].

При этом обычные методы определения молекулярной массы, применяемые в химии низкомолекулярных соединений, такие, как криоскопия и эбуллиоскопия, не пригодны для определения молекулярной массы полимера. Эти методы основаны на том, что разность температур замерзания или кипения между раствором и растворителем обратно пропорциональна молекулярной массе растворенного вещества. Молекулярная масса полимеров велика, а разность температур настолько мала, что ее трудно уловить.

Для определения молекулярной массы полимеров применяют две группы методов:

1) абсолютные, результаты которых не зависят от принятой модели макромолекулы (рассеяние света, седиментационное равновесие).

2) относительные, использующие калибровочные зависимости и полимерные стандарты.

Абсолютные методы требуют специального аппаратного оформления и экспериментальных навыков, поэтому они доступны далеко не каждой лаборатории. В связи с этим по-прежнему широко используют относительные методы определения, с помощью которых измеряется какое-либо свойство полимера, которое однозначно зависит от его молекулярной массы, например, степень растворимости в данном растворителе или вязкость раствора [2–3].

Вязкость жидкостей определяют с помощью прибора, называемого вискозиметром. При исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а относительную, которая при условии, когда плотности разбавленного раствора и чистого растворителя практически совпадают. Относительная вязкость равна отношению вязкости раствора полимера ( $\eta$ ) к вязкости чистого растворителя ( $\eta_0$ ) или времени истечения раствора ( $\tau$ ) к времени истечения чистого растворителя ( $\tau_0$ ):

$$\eta_{\text{отн}} = \tau/\tau_0.$$

Определение времени истечения раствора и растворителя производится при строго определённой температуре, так как вязкость зависит от температуры.

Исходя из относительной вязкости рассчитывают удельную ( $\eta_{\text{уд}}$ ) и приведенную вязкость ( $\eta_{\text{пр}}$ ):

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Приведенная вязкость линейно зависит от концентрации раствора полимера. Экстраполяцией этой зависимости до нулевой концентрации определяют характеристическую вязкость  $[\eta]$  полимера:

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/C$$

Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически. Определяя  $\eta_{\text{уд}}$  растворов полимеров различных концентраций, строят зависимость  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  и экстраполяцией прямой к оси ординат находят характеристическую вязкость  $[\eta]$ . Характеристическая вязкость зависит от молекулярной массы полимера ( $M$ ). Связь между  $[\eta]$  и  $M$  выражается эмпирическим уравнением Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от температуры, природы полимера и растворителя,  $\alpha$  – показатель, характеризующий конформацию макромолекул полимера в растворе.

Для расчета степенное уравнение удобнее записать в логарифмической форме:

$$\lg M = \frac{\lg [\eta]}{\alpha} - \frac{\lg K}{\alpha}.$$

Взяв антилогарифм, определяют значение молекулярной массы полимера –  $M$ .

### **Эксперимент**

В данной работе была использована методика [4–7], при которой в качестве соединения металла использовалась его соль – 3,5,5-триметилгексаноата неодима ( $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ ), а в качестве растворителя – псевдокумол.

Оптимальными условиями синтеза  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$  [6, 7] являются такие, при которых мольное соотношение между ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и молекулами 3,5,5-триметилгексановая кислота (Н-ТМНА) равно 1:4, а мольное соотношение между ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и аммиаком ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) составляет 1:3.

Рассчитанный избыток Н-ТМНА необходим для поддержания нейтральных значений рН, что обеспечивает эффективный выход  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ . Кроме того, рассчитанный избыток Н-ТМНА в 1 моль по отношению к стехиометрическому, должен создавать аддукт  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3 \cdot \text{H-TMHA}$  и тем самым препятствовать карбоксилатной полимеризации, которая может иметь место в растворах Nd-содержащих сцинтилляторов.

### Объекты и методы

В работе использованы оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99,9 %, REO), концентрированная соляная кислота (о.с.ч., «Сигма Тек»), 3,5,5-триметилгексановая кислота (Н-ТМНА, 97 %, Alfa Aesar), водный раствор аммиака (25 %, осч), ацетон (осч, Компонент-реактив), оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ООО «РУСХИМ»), этиловый спирт (96 %, ректификат), псевдокумол. РС предварительно очищали хроматографически, пропуская через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при соотношении объемов:  $V_{\text{PC}} = 1:6$ .

Для определения молекулярной массы комплекса в работе был использован вискозиметрический метод.

Определение времени истечения проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда, который представляет собой U-образную трубку с двумя шариками. От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий затем в широкую трубку. Пипеткой отбирали 10–15 см<sup>3</sup> раствора соли и вводили в нижний шарик широкого колена вискозиметра. Помещали вискозиметр в термостат так, чтобы верхний шарик был погружен в термостатирующую жидкость и выдерживали вискозиметр в термостате 10 минут. Надев каучуковую трубку на конец узкого колена, переводили жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы, заполнив его, она поднялась немного выше верхней метки. Давали жидкости свободно вытекать и определяли время истечения жидкости от верхней метки шарика до нижней. Измерение времени истечения производили несколько раз, так чтобы расхождения в параллельных измерениях составляло не более 0,5 с.

Оценка степени полимеризации и молекулярной массы (и теоретически, и экспериментально) хорошо отработана практически для всех классов полимеров. Ограничением применения этих подходов к нашей системе является (очень низкая, по сравнению с полимерами и даже олигомерами) молекулярная масса и, по аналогии, вязкость раствора. Поэтому для оценки (хотя бы косвенной) этих параметров степени полимеризации и молекулярной массы нами использован вискозиметрический метод, который является, в определенной степени, универсальным для оценки и органических, и неорганических веществ.

Мы предположили, что после получения концентрационной зависимости вязкости растворов комплекса и расчета характеристической вязкости по абсолютным значениям характеристической вязкости, ходу концентрационной зависимости приведенной вязкости можно будет судить как о свойствах раствора вообще, так и возможностях сравнения полученных характеристик с аналогичными свойствами растворов полимеров.

Для изучения вязкостных характеристик растворов соли были использованы следующие ее концентрации, выраженные в г/дл: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %. В 25 мл растворителя растворяли соответствующие навески соли комплекса. Определяли относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость. Далее строили диаграмму зависимости приведенной вязкости от концентрации для оценки качества растворителя, характеристической вязкости. По этой величине для сравнения с полимерными системами и оценки, таким образом, степени полимеризации комплекса. Указанные свойства приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

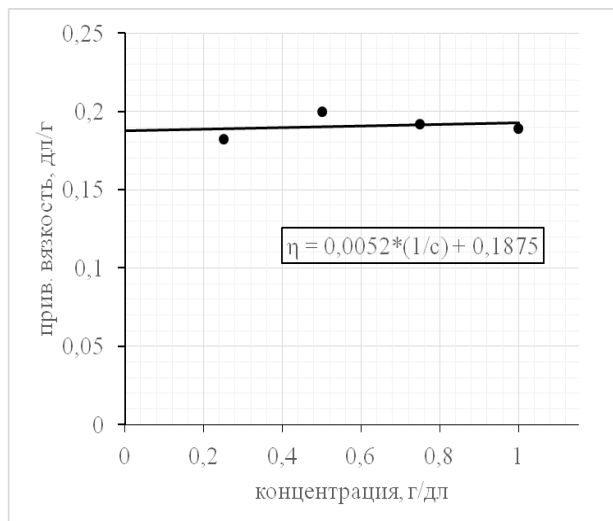
Вязкостные характеристики раствора соли  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$  в РС

Исходные вещества	Концентрация соли, %	Время истечения, с	Приведенная вязкость, $\eta_{\text{прив}}$ , дл/г	Удельная вязкость, $\eta_{\text{уд}}$	Характеристическая вязкость, $\eta_{\text{хар}}$ , дл/г
	0				
$\text{Nd}(\text{TMHA})_3$	0,25	94	0,176	0,044	
	0,5	99	0,2	0,1	0,1875
	0,75	103	0,192	0,144	
	1,0	107	0,189	0,189	

На *рис. 1* представлен график зависимости приведенной вязкости раствора комплекса от его концентрации, т. е. содержания соли в растворе в граммах на децилитр растворителя. Как видно из графика, ход диаграммы имеет очень слабый наклон, который можно оценить следующим образом:

1. Растворитель по своим свойствам близок к  $\theta$ -растворителю. Это означает, что можно исключить химическое взаимодействие растворителя с растворенной солью неодима.

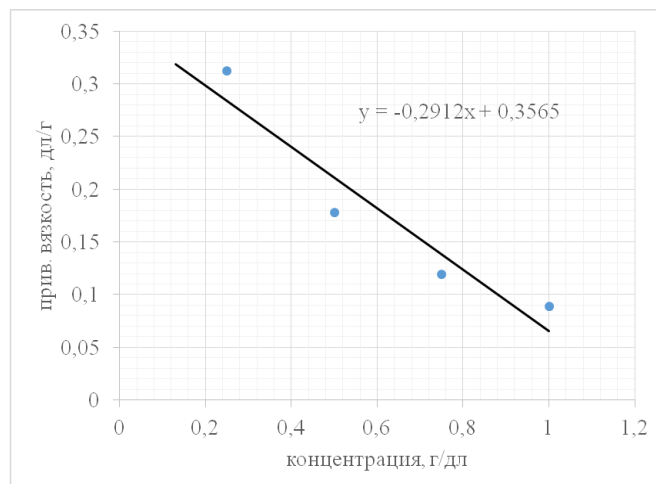
2. Построенная по экспериментальным точкам линия позволяет оценить характеристическую вязкость. Она оказалась равной 0,1875 дл/г или 0,01875 м<sup>3</sup>/кг (СИ).



*Рис. 1.* Зависимость приведенной вязкости раствора комплекса Nd(TMHA)<sub>3</sub>-PC от концентрации

Следует отметить, что для высокомолекулярных соединений и даже олигомеров такое значение характеристической вязкости свидетельствует об очень низкой степени полимеризации и маленькой молекулярной массе. Хотя мы не можем напрямую рассчитать молекулярную массу растворенного комплекса так, как это делается для полимеров (у нас нет соответствующих параметров K и  $\alpha$  в уравнении Марка Хаувинка), тем не менее считая молекулярную массу комплекса низкой, а значение молярной массы «повторяющегося звена» комплекса около 616 г/моль, можно оценить возможную степень полимеризации, как не выше 4–6 (максимум).

Для проверки правильности такой качественной оценки мы изучили влияние химического соединения (трибутилфосфат ТБФ), подавляющего полимеризацию, на вязкостные свойства растворов карбоксилатов. Его применение существенно влияет на указанные характеристики. В данном случае можно считать доказанным отсутствие полимеризации комплекса. Полученные результаты представлены на *рис. 2* и в табл. 2.



*Рис. 2.* Зависимость приведенной вязкости раствора (Nd(TMHA)<sub>3</sub> - PC + ТБФ) от концентрации

Вязкостные характеристики раствора соли Nd(TMHA)<sub>3</sub> + ТБФ в РС

Исходные вещества	Концентрация соли, %	Время истечения, с	Приведенная вязкость, $\eta_{прив}$ , дл/г	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$	Характеристическая вязкость, $\eta_{хар}$ , дл/г
	0				
Nd(TMHA) <sub>3</sub> + 10 % ТБФ	0,25	97	0,312	0,078	
	0,5	98	0,176	0,088	0,3565
	0,75	98	0,119	0,089	
	1,0	98	0,089	0,089	

### Выводы

Результаты исследования показали, что концентрационная зависимость вязкости растворов соли позволяет не только оценить молекулярную массу, но и дает ценную информацию о структурных особенностях исследуемых систем. Молекулярная масса исследуемых растворов карбоксилата неодима и раствора комплекса карбоксилата неодима с трибутилфосфатом находится в интервале теоретически рассчитанной молекулярной массы. Однако получаемые значения молекулярной массы соли и комплекса не всегда оказываются точны. Это объясняется тем, что вязкость разбавленного раствора определяется размером молекул, а размер молекул и молекулярная масса – это не одно и то же. При одном и том же молекулярном весе молекула может быть и линейной, и разветвленной, т. е. она может иметь неодинаковый размер и форму, что по-разному отражается на значении характеристической вязкости. Следует отметить, что время истечения раствора комплекса, приготовленного из невысушенной соли больше из-за присутствующей в ней влаги, чем с высушенной солью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FZZR-2022-0004.

### Библиография

1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: учебное пособие. СПб.: Лань, 2014. 368 с.
2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров: учебное пособие. СПб.: Лань, 2014. 224 с.
3. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие. СПб.: Лань, 2013. 512 с.
4. Эльчепарова С.А., Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю. Исследование комплексообразования ионов самария с полиметакрилатом гуанидина // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 3. С. 112–115.
5. Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А. Получение комплексных соединений ионов неодима на основе полиметакрилата гуанидина для создания Nd-содержащих жидких органических скнтилляторов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 3. С. 68–71.
6. Барабанов И.Р., Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Локшин Б.В., Моргалюк В.П., Немерюк А.М., Новикова Г.Я., Эльчепарова С.А., Янович Е.А. Металлсодержащие жидкие органические скнтилляторы для регистрации редких событий. Световыход при высокой концентрации металла // Ядерная физика, 2023, Т. 86, № 6. С. 742–751.
7. Новикова Г.Я., Немерюк А.М., Моргалюк В.П., Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Янович Е.А. 3,5,5-триметилгексаноат неодима – потенциальный компонент катализаторов полимеризации 1,3-диенов // Материалы XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик: Принт Центр, 2023. С. 299.