ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I *№ 3*

1959

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

I. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС СМЕШАННОГО ПОЛИАМИДА

С. А. Павлова, С. Р. Рафиков

Применение вискозиметрии для измерения молекулярных весов полимеров связано с необходимостью предварительного установления эмпирического соотношения между вязкостью раствора полимера и его молекулярным весом; это требует измерения молекулярных весов полимера каким-либо абсолютным методом. При анализе работ в этой области оказывается, что для полимера в одном и том же растворителе разными авторами получены разные соотношения между вязкостью и молекулярным весом. Так, например, для полиамидов сравнительно одинаковой структуры разными авторами получены соотношения, весьма существенно отличающиеся друг от друга (табл. 1). В таблице приведены величины молекулярных весов, рассчитанные для одной и той же вязкости в крезоле и серной кислоте, достаточно наглядно иллюстрирующие эти различия.

Причиной расхождений между формулами, выражающими зависимость вязкости от молекулярного веса, может быть полидисперсность испытуемых образцов (фракции и нефракционированные образцы), а также некоторые отличия в структуре макромолекул одного и того же полимера, полученного разными способами, например разветвленность. Как известно [11], разные методы определения молекулярных весов дают разные средние значения молекулярного веса, которые тем больше различаются между собой, чем больше полидисперность продукта. Для уменьшения влияния полидисперсности надо разделять образец на фракции с более узким распределением, используя, например, зависимость растворимости от молекулярного веса. Однако фракционирование может быть проведено до разных степеней полидисперности в зависимости от методики эксперимента. Кроме того, обработка, которой подвергается полимер в ходе фракционирования (нагревание при растворении и, в особенности, высушивание фракции), может вызывать необратимые изменения в структуре макромолекулы, что скажется на ее размерах и т. п. Поэтому нам кажется наиболее правильным для нахождения зависимости между вязкостью растворов и молекулярным весом пользоваться методом, который дает среднее весовое значение молекулярного веса, являющееся наиболее близким к среднему вискозиметрическому (например, метод светорассеяния).

Влияние различия в структуре макромолекул полимеров на вязкость растворов учесть сложнее, так как нет способов, дающих возможность однозначно выявлять эти различия. Поэтому при использовании приводимых в литературе формул следует принимать во внимание условия получения и обработки полимера. В широко принятой общей степенной формуле $[\eta] = KM^{\alpha}$, связывающей характеристическую вязкость раствора с молекулярным весом полимера [12], константы K и α при достаточно большом молекулярном весе не зависят от его величины, а только от

Таблица 1

Формулы, выражающие зависимость вязкости раствора полиамида от его молекулярного веса

Полиамид	Растворитель	Формула	Молекулярный вес при $\eta_{уд} = 0{,}774$ $c = 0{,}5$ г/100 мл	Метод	Литература
Капрон нефракционированный	40%-ная H_2SO_4	$Z_\eta = 12 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ $\eta_{отн.} = \left(1 + \frac{Z_\eta}{6} c\right)^6$ *	27 800	По концевым группам	[1]
То же	Конц. H_2SO_4	$P = 124\ [\eta]^{-5}$ $[\eta] = \frac{2}{c}(\sqrt{\eta_{отн.}} - 1)$*	17 230	По формуле Штаудингера для крезола	[2]
Капрон фракционированный	40%-ная H_2SO_4, 25°	$[\eta] = 5{,}92 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,686}$ $\frac{\ln \eta_{отн.}}{c} = [\eta]$	59 500		[3]
То же	40%-ная H_2SO_4, 25°	$[\eta] = 2{,}44 \cdot 10^5 M + 0{,}080$	49 000		[3]
Капрон фракционированный (400—17 000)	Крезол	$Z_\eta = 1{,}2 \cdot 10^{-4}\ n$ *	20 000	По концевым группам	[4]
То же (5000—25 000)	То же	$M_ч = 1{,}04 \cdot 10^4\ [\eta]^{1,61}$ $[\eta] = \frac{3}{c}\left(\sqrt[3]{\eta_{отн.}} - 1\right)$	17 500	По формуле Тэйлора для вязкости в муравьиной кислоте	[5] [9]
Капрон фракционированный	Крезол	$M_6 = 1{,}66 \cdot 10^4\ [\eta]^{1,61}$ $[\eta] = \frac{3}{c}\left(\sqrt{\eta_{отн.}} - 1\right)$	28 000	По концевым группам	[5]
Анид Г-6610 фракционированный	То же	$(\eta/c)_{c=0,5} = 0{,}552 \cdot 10^{-7} M^{1,26}$ $[\eta] = 0{,}29 \cdot 10^{-7} M^{1,30}$	21 400	Методом седиментации в ультрацентрифуге и диффузии	[6]
Анид-66	То же	$[\eta] = 0{,}38 \cdot 10^{-4} M^{0,55}$	14 800	По формуле Тейлора для вязкости в муравьиной кислоте	[7]
Анид-66 фракционированный	То же. 20°	$[\eta] = 38 \cdot 10^{-4} M^{0,55}$ $(\eta / c) = [\eta] + 0{,}47\ [\eta]^2 c$	14 800	То же	[8]
То же	То же, 70°	$[\eta] = 31{,}1 \cdot 10^{-4} M^{0,56}$ $(\eta / c) = [\eta] + 0{,}47\ [\eta]^2 c$	—	То же	[8]
»	То же, 95,8°	$[\eta] = 24{,}7 \cdot 10^{-4} M^{0,58}$ $(\eta / c) = [\eta] + 0{,}45\ [\eta]^2 c$	—	То же	[8]
»	95%-ная серная кислота	$[\eta] = 23{,}3 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$ $\eta / c = [\eta] + 0{,}34\ [\eta]^2 c$	—	То же	[8]

* Вязкость определена при концентрации в г/л, во всех остальных случаях концентрация в г/100 мл.

Таблица 1 (продолжение)

Полиамид	Растворитель	Формула	Молекулярный вес при $\eta_{уд} = 0{,}744$ $c = 0{,}5$ г/100 мл	Метод	Литература
»	85%-ная муравьиная кислота	$[\eta] = 6{,}7 \cdot 10^{-4} M^{0{,}72}$ $\eta / c = [\eta] + 0{,}17[\eta]^2 c$	—	То же	[8]
»	90%-ная муравьиная кислота	$[\eta] = 6{,}11 \cdot 10^{-4} M^{0{,}71}$ $\eta / c = [\eta] + 0{,}11\,[\eta]^2 c$	—	То же	[8]
»	90%-ная муравьиная кислота	$[\eta] = 11 \cdot 10^{-4} M^{0{,}72}$	—	По титрованию концевых групп	[9]
Капрон нефракционированный	Хлоральгидрат 70%-ный водный раствор	$[\eta] = 1{,}966 \cdot 10^{-2} P^{0{,}76}$	—		[10]

Примечания. η / c — приведенная вязкость; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; Z_η — число вязкости; P — степень полимеризации; M — молекулярный вес; n — число членов цепи.

природы полимера и растворителя. (В некотором диапазоне молекулярных весов величины K и α могут меняться). Поэтому выбор различных диапазонов молекулярных весов для исследования зависимости вязкости от молекулярного веса также может служить источником разногласий в результатах. Это особенно относится к таким полимерам, как полиамиды, молекулярные веса которых сравнительно низки (порядка 5 000—50 000).

Нам представляется, что все эти вопросы могут быть разрешены при систематическом изучении зависимости вязкости растворов от молекулярного веса для полимеров разного строения в разных растворителях. В данной работе приводятся результаты определения молекулярного веса методом светорассеяния и титрованием концевых групп, полученные нами для тройного смешанного полиамида анид Г-669 [13], строение которого может быть представлено примерно следующей формулой:

$$NH(CH_2)_5CO \ldots NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO \ldots NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_7CO \ldots$$

Экспериментальная часть

Приготовление и очистка растворов для светорассеяния. Образцы смешанного полиамида анид Г-669 были приготовлены обычным способом поликонденсацией капролактама, гексаметилендиаминадипината и гексаметилендиаминазелаината в соотношении 2 : 1 : 1. Образец № 1 был фракционирован осаждением из метилового спирта этиловым эфиром. Для двух наиболее высокомолекулярных фракций — 29/1 и 29/2 — были измерены молекулярные веса.

Применяемый в качестве растворителя этиловый спирт выдерживали в течение суток над щелочью и затем два раза перегоняли. Раствор полиамида в этаноле фильтровали через стеклянный фильтр № 4. Фильтрование повторяли до тех пор, пока интенсивность рассеянного раствором света не оставалась приблизительно постоянной. Концентрацию определяли по взвешиванию сухого остатка после упаривания части раствора. Оставшуюся часть раствора разбавляли и продолжали измерения.

Измерение рассеяния света. Интенсивность рассеянного света измеряли под углом 90° к падающему свету в приборе, аналогичном описанному Френкелем [14]. Источником света служила лампа СВД-III 250, эталоном — стеклянная пластинка, поставленная под углом к падающему свету. Раствор помещали в цилиндрическую кювету и измеряли интенсивность его рассеяния (R_{90}), сравнивая ее с абсолютной величиной интенсивности рассеяния эталона $R_{90э}$ при помощи универсального фотометра. Абсолютную мутность эталона находили путем сравнения с мутностью сухого свободного от тиофена бензола и толуола ($15{,}6 \cdot 10^{-6}$ и $17{,}8 \cdot 10^{-6}$ $см^{-1}$ соответственно). При этом среднее значение $R_{90э}$ оказалось равным $42{,}5 \cdot 10^{-6}$ $см^{-1}$.

Молекулярный вес рассчитывали по формуле [15]

$$(Hc/R_{90})_{c=0} = \frac{1}{M},$$

где

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2 (\Delta n/\Delta c)^2}{N_0 \lambda^4}$$

R_{90} — мутность раствора за вычетом мутности чистого растворителя. Значения $(Hc/R_{90})_{c=0}$ находили методом наименьших квадратов.

Показатель преломления растворителя n_0 и раствора n измеряли в рефрактометре Пульфриха.

Зависимости показателя преломления раствора от концентрации приведены на рис. 1.

$$\Delta n/\Delta c = 0{,}184, \quad n_0 = 1{,}36357, \quad H = 2{,}313 \cdot 10^7 \ см^2/г \cdot г\text{-}моль$$

при $\lambda = 5460$Å

При расчете молекулярного веса по результатам светорассеяния мы не делали поправки на асимметрию частиц, так как молекулярные веса измеренных нами полиамидов были порядка 20 000—30 000; следовательно,

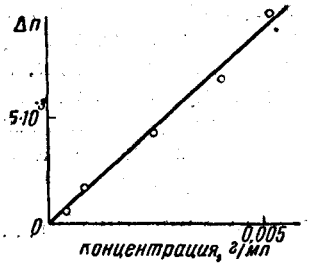

Рис. 1

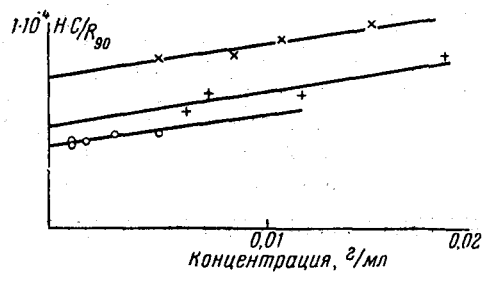

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость показателя преломления раствора полиамида анид Г-669 в этаноле от концентрации

Рис. 2. Зависимость величины Hc/R_{90} от концентрации для растворов полиамида анид Г-669 в этаноле

размеры молекул значительно ниже длины волны и асимметрия частиц не может сказаться на распределении интенсивности рассеянного света. Некоторые результаты измерений приведены на рис. 2. Сравнительно большой разброс точек при измерении светорассеяния является результатом чрезвычайной трудности очистки спиртовых растворов полиамида от пыли и следствием небольшого молекулярного веса полиамида. Некоторые авторы [16] вообще ставят под сомнение принципиальную возможность измерения молекулярных весов полиамидов методом светорассеяния из-за полярности растворителей, в которых растворяются полиамиды, и, следовательно,

трудности очистки растворов от пыли. С целью контроля возможных отклонений мы сравнивали результаты определения методом светорассеяния с данными, полученными по титрованию концевых групп.

Измерение вязкости. Вязкость растворов образцов полиамида измеряли в вискозиметре типа Убелодде с висящим уровнем. Растворители — крезол, 85%-ная муравьиная кислота и этиловый спирт. В случае образца № 3 вязкости были измерены, кроме того, в бензиловом и метиловом спиртах. Измерения производили при 20°.

Титрование концевых групп. Потенциометрическое титрование аминогрупп и карбоксильных групп осуществлялось со стеклянным электродом в водно-спиртовом растворе водно-спиртовыми растворами NaOH и HCl. При титровании карбоксильных групп добавляли небольшое количество формалина для блокирования аминогрупп [17].

Обсуждение результатов

В табл. 2 и на рис. 3, 4, 5 и 6 приведены результаты проделанных нами измерений. Малые расхождения между значениями молекулярных весов, полученных методом светорассеяния и методом титрования концевых групп, можно объяснить сравнительно небольшой полидисперсностью продуктов поликонденсации [18]. В изученном случае коэффициент полидисперности $M_в/M_ч$ довольно близок к единице, и поэтому в качестве проверки реальности полученных результатов можно пользоваться сравнением средних весовых и численных значений молекулярных весов. С понижением молекулярного веса это расхождение, естественно, увеличивается.

Таблица 2

Результаты измерения вязкостей и молекулярных весов образцов полиамида анид Г-669

Образец №	Молекулярный вес		Характеристическая вязкость [η]		
	методом светорассеяния	по концевым группам	в крезоле	в муравьиной кислоте	в этаноле
1	27 300	26 700	1,400	0,990	0,550
2	24 000		1,290	0,730	0,500
3	13 100	11 600	0,980	0,400	0,325
4	18 300	—	1,210	0,755	0,345
5	13 000	—	0,920	0,380	0,315
6	2 600	—	0,095	0,040	0,300

Результаты измерений молекулярных весов отдельных фракций полиамида (№ 29—I и II фракция) методом светорассеяния оказались сильно завышенными и значительно превосходили молекулярный вес исходного образца (табл. 3). Это происходит, по-видимому, вследствие того, что в ходе фракционирования и при высушивании фракций, несмотря на пред-

Таблица 3

Молекулярные веса и вязкость фракций полиамида № 29

Образцы, %	Молекулярный вес		[η] в метаноле
	методом светорассеяния	по концевым группам	
29	—	6 300	0,480
29 — I фракция	105 260	5 500	0,160
29 — II фракция	135 000	11 600	0,705

принятые предосторожности (в вакууме, в атмосфере азота, при температуре не выше 60°), происходят некоторые необратимые изменения, возможно с образованием сильно разветвленных частиц большого размера.

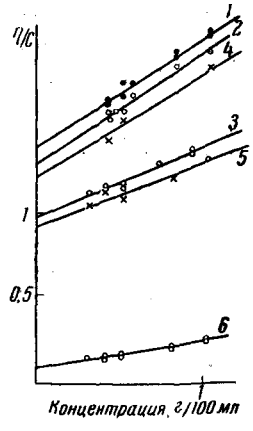

Рис. 3

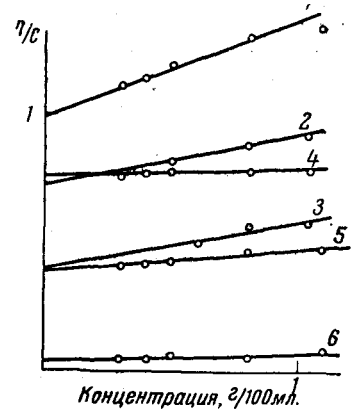

Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости растворов полиамида анид Г-669 в крезоле

Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости растворов образцов полиамида анид Г-669 в муравьиной кислоте

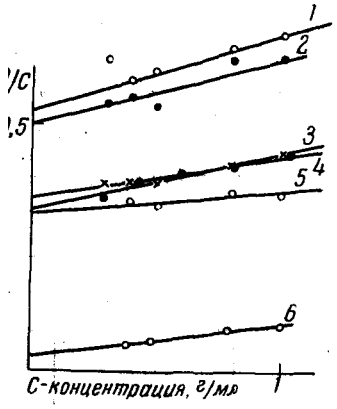

Рис. 5

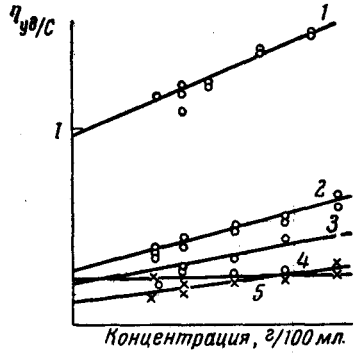

Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость вязкости растворов образцов полиамида анид Г-669 в этаноле

Рис. 6. Концентрационная зависимость вязкости полиамида анид Г-669, № 3:

1 — в крезоле; *2* — в бензиловом спирте; *3* — в муравьиной кислоте; *4* — в метаноле; *5* — в этаноле

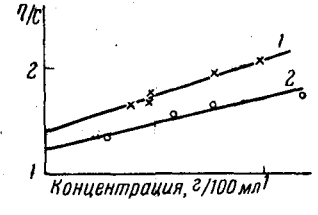

Рис. 7

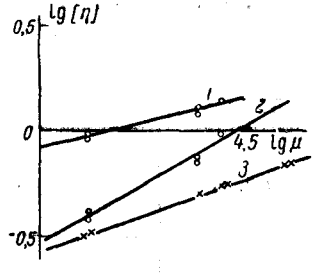

Рис. 8

Рис. 7. Концентрационная зависимость вязкости полиамида анид Г-669, № 1 в крезоле:

1 — до переосаждения; *2* — после переосаждения

Рис. 8. $\lg [\eta] - \lg M$ для полиамида анид Г-669:

1 — в крезоле; *2* — в муравьиной кислоте; *3* — в этаноле

Этих частиц, очевидно, немного, так как присутствие их влияет только на оптические свойства растворов, а вязкость меняется незначительно (рис. 7).

Вследствие этого для измерения молекулярных весов методом светорассеяния мы использовали непереосажденные образцы полиамидов. Полученные зависимости между вязкостью и молекулярным весом в разных растворителях приведены в табл. 4 и на рис. 8.

Значения констант K и α в уравнении $[\eta] = KM^{\alpha}$ и K_H (константы Хаггинса) в уравнении $\eta/c \approx [\eta] \times K_H [\eta]^2 c$ для смешанного полиамида анид Г-669 в разных растворителях см. в табл. 4.

Таблица 4

Растворитель	$K \cdot 10_4$	α	K_H
Трикрезол	67,5	0,52	0,38
Муравьиная кислота, 85%-ная	0,114	1,08	0,40
Этиловый спирт	3,39	0,72	0,64

Найденные нами значения констант для вязкости в крезоле близки по своей величине к константам, найденным Ликвори и Меле [8], так же как и константа Хаггинса $K_н$. Однако это справедливо только для образцов с молекулярным весом выше 10 000. Для образца № 6 с молекулярным весом 2600 значения вязкости и молекулярного веса не подчиняются найденным уравнениям.

Потенциометрическое титрование образцов полиамида в спиртоводной среде было выполнено студентом Латвийского государственного университета А. А. Мазловскисом.

Выводы

1. Определены молекулярные веса образцов смешанного полиамида анид Г-669 методом светорассеяния и по концевым группам методом потенциометрического титрования.

2. Значения молекулярных весов образцов смешанного полиамида, измеренные методом светорассеяния и найденные по концевым группам, близки, что указывает на небольшую полидисперность полиамидов.

3. Найдены соотношения между молекулярным весом смешанного полиамида и вязкостью его растворов в крезоле, муравьиной кислоте и этаноле.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 15 IX 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Matthes, J. prakt. Chem., 162, 242, 1943.
2. A. Matthes, Makromolek. Chem., 5, 165, 1950.
3. Chien Jen-Yuan, Acta chim. sinica, 21, 1, 62, 1955.
4. H. Staudinger, H. Jörder, J. prakt. Chem., 160, 176, 1942.
5. W. Griehl, Faserforsch. und Textiltechn., 6, 260, 1955.
6. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1107.
7. G. Prati, Ann. chimica, 47, 51, 1957.
8. A. M. Liquori, A. Mele, Gazz. chim. ital., 83, 941, 1953.
9. G. V. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 69, 635, 1947.
10. I. Rusznák, I. Gèczy, Faserforsch. und Textiltechn., 7, 490, 1956.
11. W. D. Lansing, E. O. Kraemer, J. Am. Chem. Soc., 57, 1363, 1935.
12. H. Mark, J. Am. Chem. Soc., 65, 2319, 1943.
13. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 558.
14. С. Я. Френкель, Биохимия, 17, 93, 1952.
15. В. Н. Цветков, Н. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, ЖЭТФ, 26, 345, 1954.
16. H. G. Fendler, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 25, 1959, 1958.

17. Wang Yu-Huai, Chem Kang, Cang Je-Ho, Yang Han-Mei, Chien Jen-Yuan, Wang Pao-Jen, Acta chim. sinica, 22, 310, 1956.
18. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, А. А. Финогенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 354; С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Докл. АН СССР, 57, 357, 1947; В. В. Коршак, В. А. Замятина, Докл. АН СССР, 58, 909, 1949.

DEPENDENCE OF SOLUTION PROPERTIES ON POLYMER STRUCTURE. I. THE VISCOSITY OF SOLUTIONS AND THE MOLECULAR WEIGHT OF A MIXED POLYAMIDE

S. A. Pavlova, S. R. Rafikov

Summary

The molecular weights of specimens of a mixed polyamide have been determined from data on light scattering in ethanol solution and by the end group method. The relation between the molecular weight of the polyamide and its viscosity in solutions of cresol, formic acid and ethanol is expressed by the following formulas: $(\eta) = 67.5 \times 10^{-4} M^{0,52}$, $(\eta) = 1.08 \times 10^{-4} M^{1,08}$ and $(\eta) = 3.39 \times 10^{-4} M^{0,72}$, respectively.

The values for the molecular weights obtained by both methods are in close agreement.