

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ВЯЗКОСТЬЮ РАСТВОРОВ
И МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ ПОЛИМЕРОВ

C. A. Павлова, C. P. Рафиков

В лабораторной практике часто используется вискозиметрический метод оценки молекулярных весов полимеров. При этом, однако, для каждой системы «полимер — растворитель» приходится сначала устанавливать связь между вязкостью растворов полимеров и их молекулярным весом при помощи измерений, проводимых каким-либо абсолютным методом (светорассеяние, осмометрия и т. п.). Это объясняется малой изученностью связи между молекулярным весом полимеров M и их характеристической вязкостью, хотя в этой области накоплен значительный экспериментальный материал. Попытки получить аналитические соотношения между M и $[\eta]$ приводят при достаточно больших значениях M к формулам вида [1]:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (1)$$

где K и α — эмпирические константы.

Изучая соотношения подобного типа для полiamидов [2], мы убедились в том, что константа α для разных классов этих полимеров меняется в пределах от величин, близких к нулю, до единицы. При этом было обнаружено также (рис. 1), что константы K и α связаны зависимостью

$$K = 1,32 (2,4 \cdot 10^{-5})^\alpha, \quad (2)$$

так что формула (1) может быть переписана в виде

$$[\eta] = 1,32 (2,4 \cdot 10^{-5} M)^\alpha, \quad (3)$$

где только значение константы α зависит от строения макромолекулы и от природы растворителя. Для полимеров с таким строением цепи, которое обусловливает максимальную развернутость макромолекулы, значение α будет равно \sim единице [2,3]. Так, например, для полiamида из NN' -диметилгексаметилендиамина и фталевой кислоты $\alpha = 1,05$, так как наличие цикла в цепи делает цепь более жесткой. Характерны для полимеров возможность образования внутримолекулярных водородных связей и увеличение «свернутости» за счет этого. Поэтому для полiamидов меньше, чем для других полимеров, справедливо представление о «свободно свернутом клубке». В вышеупомянутом полимере образование внутримолекулярных водородных связей, очевидно, наиболее затруднено.

Увеличение гибкости макромолекулярной цепи, наоборот, создает условия для увеличения числа образующихся внутримолекулярных водородных связей. Для полiamидов, в цепи которых содержится сульфидная

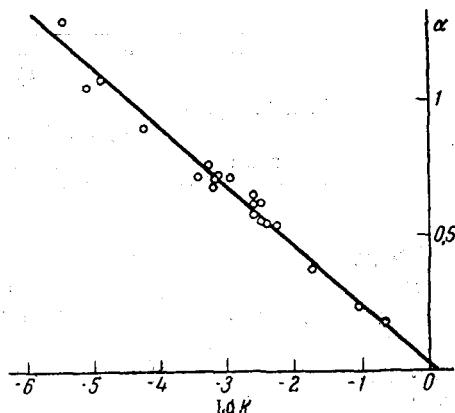


Рис. 1. Зависимость между K и α в формуле $[\eta] = KM^\alpha$ для полiamидов

серы, степень свернутости макромолекул превышает свернутость статистического клубка, рассматриваемого в теориях Куна — Дебая — Керквуда — Флори, и значение α ниже 0,5. Так, например, нами было установлено, что для полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина (ТГ) $\alpha = 0,18$; для полиамида, содержащего 25% ТГ, $\alpha = 0,24$. Для поли- β -этилтио-11-ундеканамида $\alpha = 0,38$ [2].

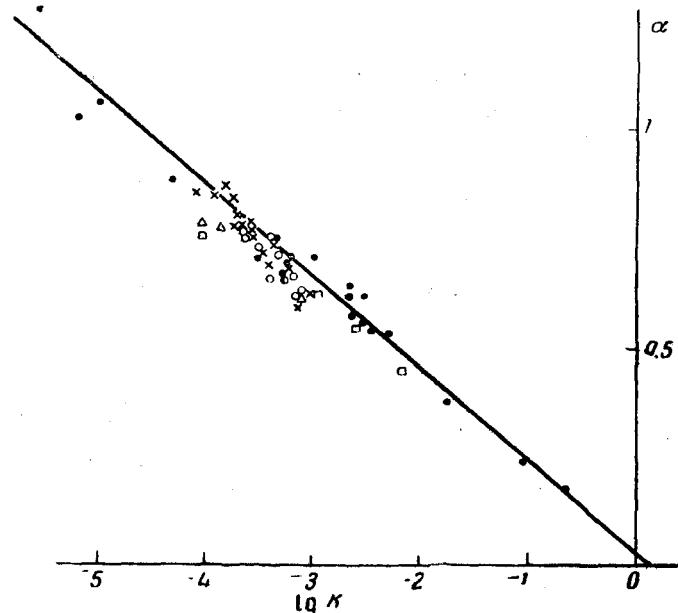


Рис. 2. Сравнение зависимости между K и α для полиамидов (●) с литературными данными:

для полизифиров — (\times); полиэтилена — (O), поливинилхлорида и поливинилового спирта — (\bullet), полибутадиена — (\square) и полипропилена — (Δ)

На рис. 2 показано, что приведенная выше зависимость (3) между K и α справедлива также для полизифиров [4], полиэтилена [5], поливинилхлорида [6], поливинилового спирта [7] и полибутадиена [8], т. е. для всех полимеров, имеющих приблизительно одинаковый средний вес звена (m_0). Для полимеров, у которых вес звена больше, чем у полиамидов, данные соответственно располагаются тем ниже, чем больше вес звена. Исходя из этого и условий размерности, мы получили из уравнения (3)

$$[\eta] = \frac{21}{m_0} \left(\frac{40}{m_0} \cdot 10^{-5} M \right)^\alpha. \quad (4)$$

Из рис. 3 видно, что данные, полученные разными авторами для различных полимеров, в первом приближении согласуются с найденной зависимостью:

$$\lg (K \cdot m^{1+\alpha}) = \lg [21 (40 \cdot 10^{-5})^\alpha]. \quad (5)$$

Разброс точек в известной мере объясняется полидисперсностью исследуемых продуктов. Так, Гриль получил для фракционированного капрона $K = 23,5 \cdot 10^{-4}$, а для нефракционированного $K = 31,5 \cdot 10^{-4}$ ($\alpha = 0,623$); Байсал [9] нашел, что для фракционированного полиметилметакрилата $K = 19,1 \cdot 10^{-4}$, а для нефракционированного $K = 25,2 \cdot 10^{-4}$ ($\alpha = 0,80$).

Предлагаемая нами формула (4), содержащая лишь одну константу α , зависящую от строения полимера, и основанная на анализе большого количества собственного и опубликованного в литературе эксперименталь-

ного материала, позволяет устанавливать соотношения между $[\eta]$ и M по одному измерению. Это значительно облегчает изучение широкого круга вновь синтезируемых полимеров и проведение кинетических исследований.

В работе, помимо экспериментальных результатов, полученных авторами, были использованы литературные данные по исследованию поли-

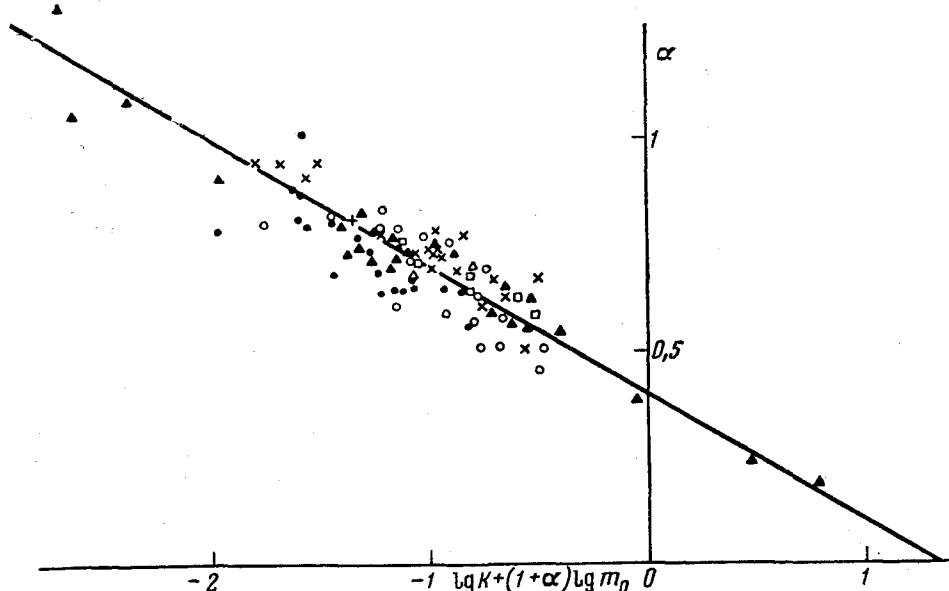


Рис. 3. Сравнение зависимости между K и α для полiamидов, выраженной формулой $\lg K + (1 + \alpha) \lg m_0 = 21 (40 \cdot 10^{-5})$, с литературными данными:

для производных акриловой кислоты — (○), полистирола — (×), поливинилпирролидона — (+) полиэтилена, полибутилена и полипропилен — (●), поливинилацетата — (□), полиефиров — (▲) и поливинилового спирта — (△)

амидов [2], полиефиров [4], полиэтилена [5], поливинилхлорида [6], поливинилового спирта [7], полибутадиена [8], производных полиметакриловой кислоты [9], полистирола [10], поливинилацетата [11], поливинил-пирролидона [12] и полипропилен [13].

Выводы

1. Для полiamидов различного строения найдена обратная полулогарифмическая зависимость между константами K и α в уравнении вязкости $\lg K = -4,62 \alpha + 0,12$; при этом зависимость между характеристической вязкостью растворов и молекулярным весом выражается формулой

$$[\eta] = 1,32 (2,4 \cdot 10^{-5} M).$$

2. Показано, что для ряда синтетических полимеров (полиефиры, полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат) эта формула применима в следующем виде:

$$[\eta] = \frac{21}{m_0} \left(\frac{40}{m_0} \cdot 10^5 M \right)^\alpha.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mark, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 2319, 1943.
2. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соедин., **1**, 387, 1959; G. Champetier, J. Khaladij, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 823; Chien Jen-Yuan и др., Acta chim. Sinica, **21**, 62, 1955; J. Rusznak, J. Gécz, Faserforsch. Text., **7**, 490, 1956; W. Gréhl, там же, **6**, 260, 1955; B. B. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1107; G. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 695, 1947; A. M. Liquori, A. Mele, Gazz. chim. Ital., **83**, 941, 1953.
3. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.-Y. 1953.
4. H. Bäzter, Makromol. Chem., **10**, 43, 1953; A. Сопих, там же, **26**, 226, 1958; J. M. Ward, Nature, **180**, 141, 1957; J. M. Ward, Trans. Faraday Soc., **53**, 1906, 1957; P. R. Bhattacharya, J. Sci. Ind. Res., BC15, 35, 1956.
5. J. Harriss, J. Polymer Sci., **8**, 353, 1952; L. C. Aries, A. P. Sachse, там же, **21**, 551, 1956; E. K. Walsch, M. S. Kaufman, там же, **26**, 1, 1957; L. H. Tung, там же, **24**, 333, 1957; L. T. Muns, F. W. Billmeyer, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5079, 1957; A. Duch, H. Kucher, Electrochem., **60**, 218, 1956; L. Nicolais, Makromol. Chem., **24**, 173, 1957; K. Ubbelohde, H. I. Orthmann, там же, **8**, 21, 1952.
6. G. Ciampi, H. Schwindt, Makromol. Chem., **21**, 169, 1956.
7. А. Г. Пасынский, Сб. «Высокомол. соедин.», **8**, 20, 1949.
8. Н. Боду, M. Ladacki, и др., J. Polymer Sci., **25**, 221, 1957; И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, Р. В. Лебедев, Коллоидн. ж., **11**, 151, 1949; B. L. Johnston, и др., Ind. Eng. Chem., **41**, 1580, 1944.
9. G. Meyerhoff, G. U. Schulz, Makromol. Chem., **7**, 294, 1952; H. J. Cantow, там же **14**, 114, 1954; B. Bayasal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **9**, 171, 1952; R. A. Guzzii, S. N. Chinai, там же, **21**, 417, 1956; S. N. Chinai, там же, **22**, 555, 1956; Chien Jen-Yuan, Z. Phys. Chem., **207**, 60, 1957; S. N. Chinai, J. Polymer Sci., **25**, 413, 1957; N. T. Srinivasan, M. Santappa, Makromol. Chem., **27**, 61, 1958; J. Sen, S. R. Bannerja, S. R. Palit, J. Sci. Ind. Res., **11B**, 90, 1952; S. Hatichama, Chem. High Polymer, **10**, 544, 1953; R. C. Houtz, Tex. Res., **J.**, **20**, 756, 1956.
10. C. E. Bawn, R. F. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., **46**, 1107, 1950; R. L. Frank, J. W. Breitenbach, Monatsch. Chem., **81**, 570, 1950; R. L. Frank, J. W. Breitenbach, J. Polymer Sci., **6**, 609, 1951; D. C. Reppere, там же, **7**, 347, 1951; F. Danusso, G. Morawio, там же, **24**, 161, 1957; S. W. Chinai, P. C. Scherer, там же, **22**, 527, 1956; Ojama J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Soc., **78**, 489, 1957; T. Masicuka, Chem. High. Polymer, **10**, 175, 1957; W. Hahn, W. Müller, Makromol. Chem., **21**, 131, 1956; F. Ang, H. Mark, Monatsh. Chem., **88**, 427, 1957; В. В. Фризман, Л. Р. Шалаева, Докл. АН СССР, **101**, 907, 1955; Chien Jen-Yuan и др., Acta chimica Sinica, **22**, 249, 1956.
11. A. Nakajima, Chem. High Polymer, **6**, 451, 1949; K. W. Dialer, и др., Makromol. Chem., **2**, 271, 1948.
12. K. W. Dialer, R. Vogel, Makromol. Chem., **6**, 191, 1951; W. Scholtton, там же, **8**, 104, 1951.
13. H. F. Hall, E. L. Brady, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5460, 1951; A. M. Gessler, A. F. Sayko, Ind. Eng. Chem., **41**, 1751, 1949; E. K. Walsch, E. S. Kaufman, J. Polymer Sci., **26**, 1, 1957; G. Prati, Ann. Chimica, **47**, 40, 1957.

RELATION BETWEEN THE MOLECULAR WEIGHT OF POLYMERS
AND THE VISCOSITY OF THEIR SOLUTIONS

S. A. Pavlova, S. R. Rafikov

Summary

It has been shown on polyamides as example that in the generally accepted formula for viscosity $[\eta] = KM^\alpha$ the constants K and α are correlated in accordance with the equation $K = 1.32(2.4 \times 10^{-5})^\alpha$. Comparison of the equation with published values for K and α for all synthetic polymers has shown the equation $[\eta] = \frac{21}{m_0} \left(40 \cdot 10^{-5} \frac{M}{m_0}\right)^\alpha$, where m_0 is the mean weight of a chain unit, to be valid.