

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ
И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ РАСТВОРОВ
ПОЛИ-*n*-ТРЕТ. БУТИЛФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА В БРОМБЕНЗОЛЕ
И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ**

O. B. Каллистов, И. Н. Штеникова

Комплексное изучение свойств макромолекул поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилата (ППТБФМА), проводимое в ряде работ методами двойного лучепреломления в потоке [1], диффузии [2] и светорассеяния [3], требует применения специфических растворителей, растворы в которых часто не подчиняются соотношению Ньютона $S = \eta(dv/dr)$, где S — напряжение сдвига, η — коэффициент вязкости, dv/dr — градиент скорости по радиусу капилляра.

Значение характеристической вязкости $[\eta]$, используемое в теоретических расчетах, рассматривается как величина, измеренная при бесконечно малом градиенте скорости. В связи с этим в настоящей работе стояла задача определить характеристические вязкости высокомолекулярных фракций ППТБФМА при бесконечно малом градиенте скорости $[\eta]_{q=0}$ и получение зависимости $[\eta]_{q=0}$ от молекулярного веса. Растворителями служили бромбензол и четыреххлористый углерод.

Эксперимент и обсуждение результатов

Характеристическую вязкость растворов фракций ППТБФМА измеряли капиллярным вискозиметром типа Убеллоде, несколько видоизмененным нами применительно к изучению неильтоновских растворов. Методика измерений и описание вискозиметра были изложены ранее [4]. Использованный в настоящей работе вискозиметр имел константу

$$A_1 = \frac{8Q}{3\pi R^3} = 7,19 \cdot 10^4, \quad (1)$$

где Q — объем жидкости, протекающей за время τ через капилляр радиуса R .

Для оценки некоторых реологических свойств растворов, а также для ряда практических задач нами производились измерения характеристических вязостей растворов в вискозиметре типа Оствальда, имеющем постоянную $A_2 = 1,16 \cdot 10^5$. Значение константы A характеризует средний градиент скорости \bar{q} ньютоновской жидкости, рассчитываемый по формуле Кропелина [5]:

$$\bar{q} = \frac{8Q}{3\pi R^3 \tau} = \frac{A}{\tau}, \quad (2)$$

где τ — время истечения объема жидкости Q .

На рис. 1 приведены полученные нами зависимости характеристической вязкости

$$[\eta]_q = \lim (\eta_{уд}/c)_{c \rightarrow 0} = \lim ((\eta_{отн} - 1)/c)_{c \rightarrow 0}$$

(где $\eta_{уд}$ и $\eta_{отн}$ — удельная и относительная вязкости раствора, соответственно, c — концентрация в г/100 мл) от градиента скорости \bar{q} .

Молекулярные веса фракций 1—5 были определены методом светорассеяния в ацетоне [6].

Для низкомолекулярных фракций, приведенных на рис. 1, характеристические вязкости измеряли в вискозиметре Оствальда, а молекулярные веса рассчитывали по формуле, приведенной в [3].

Измерение асимметрии светорассеяния под углами 45 и 135°, выполненное по методике, описанной ранее [6], позволило определить среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы \bar{h}^2 и оценить коэффициент Флори $\Phi = [\eta] \bar{M}_v / (\sqrt{\bar{h}^2})^3$. При использовании значения характеристической

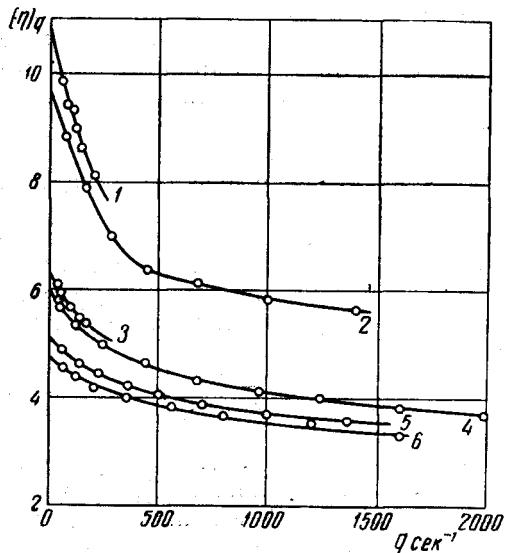


Рис. 1

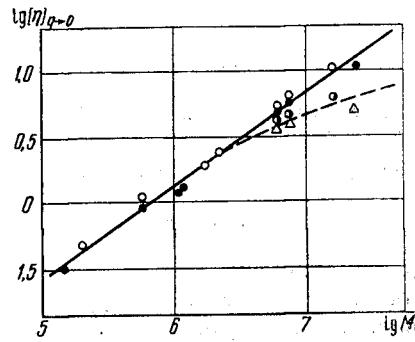


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]_q$ от градиента скорости q : 1 — фракция 2 — в CCl_4 ; 2 — фракция 1 в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; 3 — фракция 3 в CCl_4 ; 4 — фракция 3 в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; 5 — фракция 4 в CCl_4 ; 6 — фракция 5 в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$

Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_v$ для растворов фракций поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилата.

○ — в CCl_4 ; ● — в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; ○ — в CCl_4 (вискозиметр Оствальда); Δ — в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (вискозиметр Оствальда)

вязкости фракции 2 в ацетоне при нулевом градиенте скорости этот коэффициент оказался равным $2,3 \cdot 10^{31}$.

По полученным значениям вязкости и молекулярного веса была построена зависимость $\lg [\eta]_{q=0}$ от $\lg \bar{M}_v$ (где \bar{M}_v — средневесовой молекулярный вес) для фракций ППТБФМА в бромбензоле и четыреххлористом углероде.

Зависимость эта, как показывает график рис. 2, как для бромбензола, так и для четыреххлористого углерода может быть описана одним уравнением

$$[\eta]_{q=0} = 4,1 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,71}. \quad (3)$$

Показатель степени 0,71 говорит о сравнительно хорошей растворимости фракций ППТБФМА в указанных растворителях.

Из зависимостей, представленных на рис. 2, был проведен расчет значений предельного угла наклона α/β в формуле:

$$[\eta]_q = [\eta]_{q=0} - \alpha \bar{q} / (\beta + \bar{q}),$$

где $[\eta]_q$ и $[\eta]_{q=0}$ — значения характеристической вязкости при градиентах скорости \bar{q} и $\bar{q}=0$ соответственно, а α и β — постоянные, не зависящие от градиента скорости. Ранее нами было показано [4], что величина $K = (\alpha/\beta)/[\eta]_{q=0}^2$ сильно зависит от термодинамического взаимодействия полимера с растворителем. Поэтому можно сказать, что рис. 3 иллюстрирует отмеченную нами выше тождественность в термодинами-

ческом смысле бромбензола и четыреххлористого углерода по отношению к ППТБФМА.

На рис. 2 пунктирной линией нанесена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_v$, полученная при измерениях характеристических вязкостей вискозиметром Оствальда. Как и следовало ожидать, заниженные значения характеристических вязкостей в этом случае вызывают нелинейность этой зависимости в области больших молекулярных весов.

Однако измерения, произведенные при помощи вискозиметра Оствальда, позволяют, как это будет видно ниже, оценивать значения $[\eta]_{q=0}$. Рассматривая течение ньютоновской жидкости в двух вискозиметрах при одинаковом градиенте скорости, можем написать:

$$\frac{8Q_1}{3\pi R_1^3 \tau_1} = \frac{8Q_2}{3\pi R_2^3 \tau_2}, \quad (4)$$

Рис. 3. Зависимость предельного угла наклона α/β от $[\eta]_{q=0}^2$ для фракций поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилата:

● — C_6H_5Br ; ○ — CCl_4

где индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к вискозиметру типа Убеллоде и вискозиметру типа Оствальда. Из условия (4), применяя соотношение Пуазейля, легко получить эквивалентный перепад давления P_v , т. е. перепад давления, который обеспечивает равенство градиентов скорости в двух вискозиметрах при истечении одной и той же жидкости:

$$P_v = \frac{(P_1 \cdot \tau_1)_{\text{раст}}}{A_1} q_2. \quad (5)$$

Здесь $(P_1 \cdot \tau_1)_{\text{раст}}$ — произведение перепада давления на время истечения растворителя для вискозиметра, обозначенного индексом 1; A_1 —

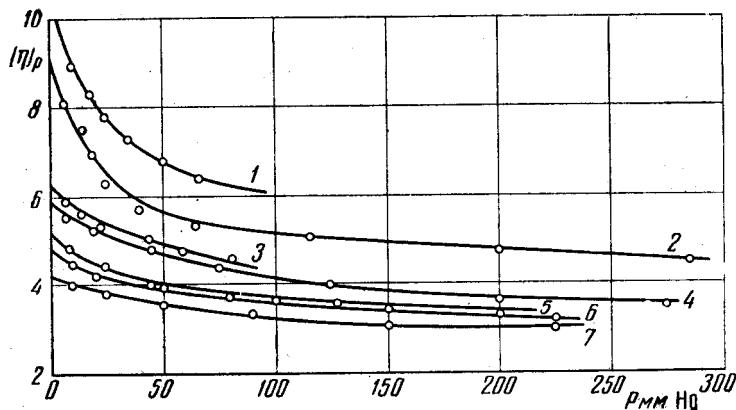


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]_p$ от перепада давления P :

1 — фракция 2 в CCl_4 ; 2 — фракция 1 в C_6H_5Br ; 3 — фракция 3 в CCl_4 ;
4 — фракция 3 в C_6H_5Br ; 5 — фракция 4 в CCl_4 ; 6 — фракция 5 в C_6H_5Br ;
7 — фракция 2 в ацетоне

константа этого же вискозиметра, рассчитанная по формуле (1); q_2 — значение градиента скорости течения того же растворителя в вискозиметре с индексом 2, рассчитанное по формуле (2). Использованный в настоящей работе вискозиметр типа Убеллоде, имел значение $(P_1 \cdot \tau_1)_{\text{раст}}$, равное $67 \cdot 10^2$ для бромбензола и $58 \cdot 10^2$ для четыреххлористого углерода в см $Hg \cdot \text{сек}$.

Из зависимости $[\eta]_p$ от перепада давления P (рис. 4) можно определить значения характеристических вязкостей при $P = P_0$. Эти характеристические вязкости, обозначенные в пятом столбце таблицы $[\eta]_{\text{вычисл}}$, как и следовало ожидать, хорошо совпадают со значениями, непосредственно измеренными в вискозиметре Оствальда $[\eta]_{\text{ост}}$. Это совпадение позволяет полагать эквивалентность реологических режимов в вискозиметрах с различными радиусами капилляра и измерительными шариками.

Характеристические вязкости поли-*p*-трет.бутилфенилметакрилата в бромбензоле и CCl_4

Фракция №	Растворитель	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$[\eta]_{\text{ост}}$	$[\eta]_{\text{вычисл}}$	$[\eta]_{q \rightarrow 0}$	$P_0, \text{см} \text{Hg}$
1	Бромбензол	24,0	5,1	5,3	9,5	66
3	То же	7,4	4,1	4,4	6,0	66
5	»	6,0	3,8	3,8	4,8	66
2	Четыреххлористый углерод	13,2	6,3	6,3	10,5	70,3
3	То же	7,4	4,6	4,6	6,4	70,3
4	»	6,0	4,2	3,9	5,3	70,3
2	Ацетон	13,2	3,16	—	4,3	—

Как легко видеть, формула (5) при наличии зависимостей $[\eta]_p$ от P может быть применена для оценки значений характеристической вязкости при нулевом градиенте скорости по измерениям характеристической вязкости в вискозиметре типа Оствальда.

Выводы

1. Получена зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса при нулевом градиенте скорости для высокомолекулярных фракций ППТБФМА в бромбензоле и четыреххлористом углероде:

$$[\eta]_{q \rightarrow 0} = 4,1 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,71}$$

2. Рассмотрена методика оценки характеристической вязкости при нулевом градиенте скорости из измерений при помощи вискозиметра Оствальда.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Ж. техн. физ., 29, 879, 1959.
2. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
3. В. Н. Цветков, О. В. Калистов, Ж. физ. хим., 33, 710, 1959.
4. О. В. Калистов, Ж. техн. физ., 29, 70, 1959.
5. Н. Сгоерелин, Koll. Z., 47, 294, 1929.
6. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Калистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 351, 1954.

RELATION BETWEEN MOLECULAR WEIGHT AND INTRINSIC VISCOSITY OF SOLUTIONS OF POLY-*P*-TRET-BUTYLPHENYL METHACRYLATE FRACTIONS IN BROMOBENZENE AND CARBON TETRACHLORIDE

O. V. Kallistov, I. N. Shtennikova

Summary

A study has been made of the dependence between the molecular weight and the intrinsic viscosity of solutions of poly-*p*-tret-butylphenylmethacrylate fractions in bromobenzene and carbon tetrachloride. Viscosity measurements of the high molecular fractions were made at different velocity gradients with the aim of obtaining the intrinsic viscosity at infinitely slow flow $[\eta]_{q \rightarrow 0}$. The molecular weights \bar{M}_w determined by the method of light scattering lead to the relation for the polymer in both solvents: $[\eta]_{q \rightarrow 0} = 4,1 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0,71}$.