

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОРАССЕЯНИЯ И ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ  
ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

В. С. Сказка, Р. А. Зобов, А. М. Мостепаненко

Растворы полиизобутилена (ПИБ) неоднократно являлись объектом исследования [1—6]. Был определен вид зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов ПИБ от молекулярного веса  $M$  для большого числа растворителей. Установлено, что молекула полиизобутилена обладает значительной гибкостью по сравнению с другими карбоцепными полимерами.

Молекулярные веса фракций ПИБ в цитированных работах (кроме [2]) определялись осмотическим методом. Это, естественно, не давало возможности изучать фракции с  $M > \sim 1,5 \cdot 10^6$ . Представлялось интересным изучить растворы ПИБ методом светорассеяния в более широком интервале молекулярных весов. С этой целью и предпринято настоящее исследование.

Данные эксперимента

**А. Светорассеяние.** Светорассеяние фракций ПИБ изучали на двух установках: на круговом визуальном нефелометре [7] и на поляризационном нефелометре [8] с введением поправки на асимметрию индикатрисы светорассеяния. В качестве растворителя использовали гексан. Очистку растворов проводили центрифугированием в поле до 20 000  $g$ . Растворитель очищали перегонкой в вакууме. Такая очистка во всех случаях оказывалась достаточной.

Было изучено 11 фракций ПИБ. Результаты измерений для некоторых фракций представлены на рис. 1, 2 и 3. Вычисленные по экспериментальным данным значения молекулярных весов фракций  $M$ , среднеквадратичных расстояний между концами макромолекулы  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  помещены во 2, 3 и 4 колонках таблицы соответственно.

Молекулярные веса, размеры, вириальные коэффициенты и вязкости растворов фракций полиизобутилена

№ фракции	$M \cdot 10^{-4}$	$(\bar{h}^2)^{1/2} \cdot \text{А}$	$A_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$ (гексан)	$[\eta]^*$ (толуол)	$[\eta]_0^2$	$\alpha$		$(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$	
							вязк.	расс.	вязк.	расс.
1	12,6	3600	1,7	9,68**	8,10**	2,14				
2	9,8	3260	1,7							
3	9,5	3200	1,7	6,30**						
4	8,1	3000	1,7	5,85	4,95	1,90	1,43	1,64	1,96	1,58
5	6,9	2800	1,7	5,60	4,68					
6	5,3	2400	1,7	4,90	4,05	1,47	1,36	1,63	1,81	1,53
7	4,3	2100	1,8	3,72	3,48					
8	2,04	1400	1,9	2,52	2,34	1,15	1,30	1,58	1,78	1,54
9	1,24	1100	2,0	1,80	1,58	0,90	1,26	1,39	1,91	1,73
10	0,58	700	2,3	1,08	0,94	0,57	1,23	1,38	1,82	1,60
11	0,28		2,4	0,68	0,60	0,43				

\* Бензол при 24°. \*\*При  $g = 0$ .

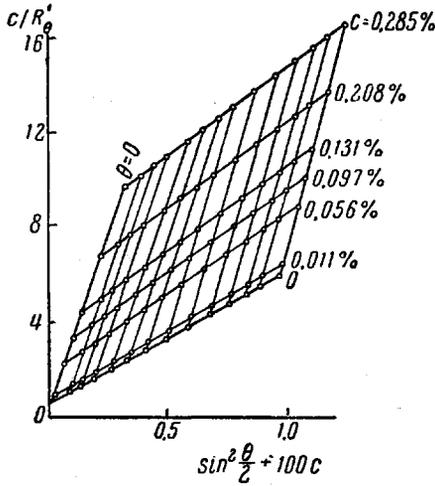


Рис. 1

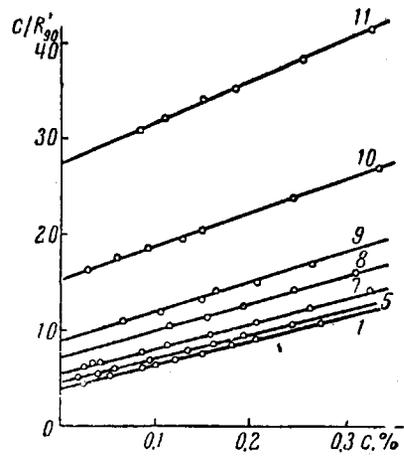


Рис. 2

Рис. 1. Экстраполяционный график светорассеяния для раствора 1 фракции ПИБ в гексане

Рис. 2. Зависимость величины  $c/R_{90}'$  от концентрации  $c$  для растворов некоторых фракций ПИБ в гексане.

Цифры на графике обозначают номера фракций

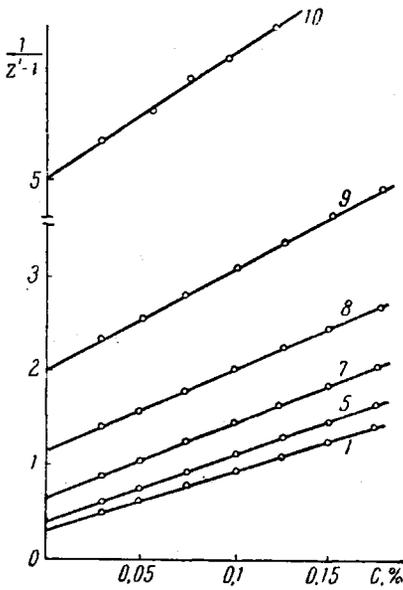


Рис. 3

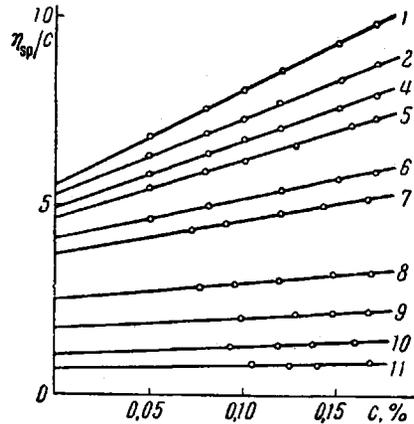


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость асимметрии светорассеяния  $1/(Z'-1)$  от концентрации  $c$  для растворов некоторых фракций ПИБ в гексане.

Цифры на графике обозначают номера фракций

Рис. 4. Зависимость величины  $\eta_{sp}/c$  от концентрации для растворов фракций ПИБ в гексане.

Цифры на графике обозначают номера фракций

**Б. Вязкость.** Характеристическую вязкость  $[\eta]$  растворов фракций ПИБ измеряли в гексане, толуоле и  $\theta$ -растворителе (бензол при 24° [4,5]). Измерения проводили в вискозиметре типа Оствальда со временем истечения  $\sim 2$  мл толуола  $\tau = 220$  сек.

Как видно из рис. 4, зависимость  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  для растворов фракций ПИБ в гексане хорошо укладывается на прямую, описываемую уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2c$$

со средним значением константы  $K' = 0,6$ . Аналогичная зависимость  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  имеет место для растворов в толуоле и  $\theta$ -растворителе. Константы  $K'$  для этих растворителей оказались соответственно равными 0,6 и 0,9.

Для растворов 1-й и 3-й фракций ПИБ в гексане и 1-й фракции в толуоле были проведены измерения градиентной зависимости вязкости. Результаты этих измерений для растворов 1-й и 3-й фракций ПИБ в гексане представлены на рис. 5.

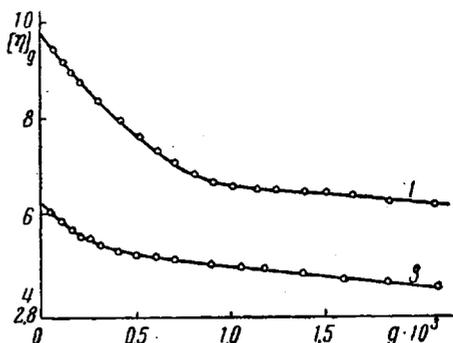


Рис. 5. Градиентная зависимость характеристической вязкости растворов 1-й и 3-й фракций ПИБ в гексане

Значения характеристических вязкостей фракций ПИБ во всех трех растворителях приведены в 5, 6 и 7 колонках таблицы.

**Обработка и обсуждение экспериментальных данных**

На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе изображена зависимость характеристической вязкости растворов фракций ПИБ в гексане (1), толуоле (2) и  $\theta$ -растворителе (3) от молекулярного веса этих фракций.

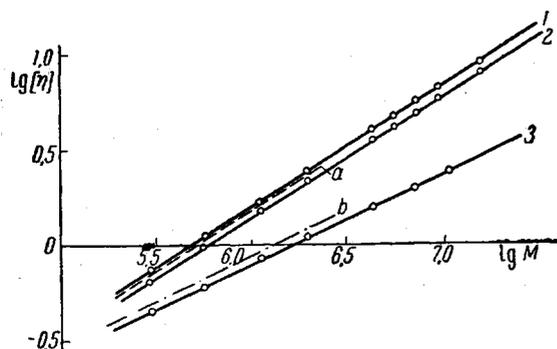


Рис. 6. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для растворов фракций ПИБ в гексане (1), толуоле (2) и  $\theta$ -растворителе (3).

Здесь же приведены ранее полученные аналогичные зависимости для толуола (пунктир) и  $\theta$ -растворителя (штрих-пунктир)

Как видно из рисунка, экспериментальные точки для всех трех растворителей хорошо ложатся на соответствующие прямые. Путем обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов, получены следующие уравнения:

- а) Гексан . . . . .  $[\eta] = 3,6 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$
- б) Толуол . . . . .  $[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$
- в)  $\theta$ -растворитель . .  $[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$

На этом же рисунке приведена ранее полученная аналогичная зависимость для толуола [3] [а] и  $\theta$ -растворителя [4,5] (б). Совпадение наших

данных с литературными для совпадающих интервалов молекулярных весов удовлетворительное. Некоторое расхождение может быть обусловлено различием методов определения молекулярных весов.

В 8 колонке таблицы приведены значения фактора набухания  $\alpha$  для некоторых фракций. Как известно:

$$\alpha = \left( \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/2}.$$

Значения  $\alpha$ , кроме того, могут быть определены непосредственно из данных о светорассеянии. Теория [9] дает следующее соотношение, связывающее  $A_2$ ,  $M$ ,  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и  $\alpha$ :

$$A_2 = \frac{16\pi N_A}{18^{3/2}} \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M^2} \ln \left[ 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\alpha^2 - 1) \right].$$

Здесь  $N_A$  — число Авогадро.

Результаты вычисления  $\alpha$  по данным светорассеяния представлены в 9 колонке таблицы.

Гибкость полимерной молекулы характеризуется величиной отношения  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$ , где  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  — размеры молекулы в идеальном растворителе,  $(\bar{h}_f^2)^{1/2}$  — то же в предположении свободного вращения вокруг связей. Результаты вычисления отношения  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$  для ряда фракций приведены в 10 и 11 колонках таблицы. Необходимые значения  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  и  $(\bar{h}_f^2)^{1/2}$  определяли из соотношений:

$$\bar{h}_0^2 = \alpha (\bar{h}^2)^{1/2}, \quad (\bar{h}_f^2)^{1/2} = 4, 1 \sqrt{M \dot{A}}.$$

Среднее значение  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)^{1/2} = 1,86$  практически совпадает с литературными данными, лежащими в пределах  $1,9 \div 2,1$ . Это подтверждает ранее установленный факт большой гибкости молекулы ПИБ.

Как видно из сравнения 10 и 11 колонок таблицы, гибкость молекул ПИБ, определяемая по вискозиметрическим данным, меньше, чем определенная по данным светорассеяния. Об этом свидетельствует большая величина отношения  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)_{\text{вяз}}^{1/2} = 1,86$  по сравнению с  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)_{\text{расс}}^{1/2} = 1,6$ . Это расхождение, возможно, вызвано уже отмечавшейся в литературе [10] зависимостью постоянной Флори  $\Phi$  от качества растворителя. Учет этого обстоятельства должен уменьшить величину  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)_{\text{вяз}}^{1/2}$ , приблизив ее к 1,6. Окончательное решение вопроса о гибкости молекулы ПИБ возможно только после прямых измерений  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ . В дальнейшем нами предполагается продолжение работы в этом направлении.

В заключение авторы считают своим приятным долгом принести благодарность В. Н. Цветкову за внимание и интерес к данной работе.

### Выводы

1. Исследовано светорассеяние растворов фракций полиизобутилена (ПИБ) в гексане в широком интервале молекулярных весов. Изучена вязкость этих же фракций в гексане, толуоле и  $\theta$ -растворителе. Показано, что зависимость характеристической вязкости растворов ПИБ от молекулярного веса выражается соотношениями для растворов в гексане  $[\eta] = 3,6 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$ , в толуоле  $[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$ , в  $\theta$ -растворителе  $[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ .

2. Установлено, что равновесная гибкость молекулы ПИБ превышает гибкость других исследованных полимеров поливинилового ряда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 65, 372, 1943.
2. E. Kunst, Rec. trav. chim., 1, 1, 1950.
3. R. L. Scott, W. R. Carter, M. Magat, J. Amer. Chem. Soc., 71, 220, 1949.
4. Т. Фох, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1909, 1951.
5. W. R. Kriegerbaum, P. Flory, J. Polymer Sci., 11, 37, 1953.
6. С. Е. Вawn, R. D. Patel, Trans. Faraday Soc., 52, 1669, 1956.
7. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 141, 1959.
8. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 345, 1953.
9. Т. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
10. W. Kriegerbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.

INVESTIGATION OF LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY  
OF POLYISOBUTYLENE SOLUTIONS

*V. S. Skazka, E. A. Zobov, A. M. Mostepanenko*

## Summary

The light scattering of polyisobutylene (PIB) fractions in hexane solution has been investigated over a broad range of molecular weights. The viscosity of these same fractions in hexane, toluene and in  $\theta$ -solvent has also been determined. It has been shown that the dependence of the intrinsic viscosity of PIB solutions upon the molecular weight is expressed by:  $[\eta] = 3.6 \cdot 10^{-4} M^{0.62}$  for hexane,  $[\eta] = 3.2 \cdot 10^{-4} M^{0.62}$  for toluene and  $[\eta] = 7.6 \cdot 10^{-4} M^{0.5}$  for  $\theta$ -solvent. The equilibrium flexibility of the PIB molecules has been found to exceed that of other vinyl polymers investigated.