

УДК 678.01 : 53+678.746

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА
ПОЛИМЕРЖИДКОСТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ
ПОЛИСТИРОЛ — *o*-КСИЛОЛ

И. И. Вишняков

Термодинамический параметр взаимодействия полимерных цепей с молекулами растворителя (μ) находился для системы полистирол — *o*-ксилол в связи с расчетом густоты полимерной сетки по Флори [1].

Ряд методов определения μ рассмотрен Хаггинсом [2], а для полистирола величины μ измерены рядом авторов [3—5] в различных растворителях. Все они основаны на определении второго вириального коэффициента осмотического давления (A_2).

Ввиду сравнительно легкой доступности был использован метод определения μ по вязкости разбавленных растворов монодисперсных полимерных фракций, предложенный Флори и Орофино [6]. Согласно Флори и Орофино, связь A_2 и вязкости разбавленного раствора полимера выражается зависимостью

$$A_2 + \frac{2^{5/2}\pi N}{3\Phi} \cdot \frac{[\eta]}{M} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\alpha^2 - 1) \right],$$

где N — число Авогадро, Φ — параметр, имеющий значение для макромолекул полистирола $2,2 \cdot 10^{21}$ [7, 8], $[\eta]$ — характеристическая вязкость

в dl/g , M — молекулярный вес полимера, $\alpha = \sqrt{[\eta]/[\eta]_0}$, где, в свою очередь, $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость раствора полимера при температуре Флори θ или в θ -растворителе, рассчитываемая по общезвестному уравнению

$$[\eta]_0 = KM^{0.5}.$$

Для вычисления параметра μ было использовано следующее выражение [6]

$$\alpha^5 - \alpha^2 = 3^3 \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{\bar{v}^2}{Nv_1} \frac{\Phi M}{[\eta]_0} \left[\left(\frac{1}{2} - \mu \right) + \left(\frac{6}{\pi} \right)^{3/2} \frac{\bar{v}\Phi}{N[\eta]} \cdot \frac{1}{3} \right], \quad (1)$$

где \bar{v} — парциальный удельный объем полимера в растворителе.

Для полистирола было использовано экспериментальное значение $\bar{v} = 0,91 \text{ см}^3/\text{г}$ по данным Зигнера и Гросса [9], v_1 — молярный объем растворителя.

Измерение параметра μ проводили на 5 фракциях монодисперсного полистирола. С этой целью были фракционированы три образца полистирола: стандартный заводской с исходным молекулярным весом $3,0 \cdot 10^5$, тот же, но подвергавшийся деструкции при 300° в течение 2 час. в вакууме, и приготовленный радикальной полимеризацией с большим содержанием инициатора *.

* Полимер приготовлен Н. Н. Стефановской.

Фракционирование проводили экстракцией образцов смесью метил-этилкетона, в качестве растворителя, и метилового спирта, как осадителя с изменением концентрации последнего от 40% до 0 для получения соответствующих узких фракций полимера.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: к полимеру (~ 2 г) в стакане прибавляли 400 мл смеси соответствующего состава и оставляли для растворения на 7–8 час., после чего стакан с содержимым термостатировали при $20 \pm 0,2^\circ$ 1,5 часа, с целью достижения равновесного раствора той или иной фракции; затем раствор фильтровали через стеклянный фильтр № 1 или деканттировали (в зависимости от вида осадка). Оставшийся в осадке полимер фракционировали далее до полного разделения путем повторения описываемой операции со смесями, содержащими меньшее количество осадителя, а фильтрат отгоняли до 1/5 объема. Упаренный раствор выливали в 10-кратное количество метилового спирта, где растворенная фракция полимера осаждалась. Осадок после отстаивания (24 час.) и визуального определения полноты осаждения по мутности проб раствора, разбавленного метиловым спиртом, отделяли фильтрованием и высушивали в вакууме при 70° .

Таким образом было получено 5 фракций полистирола в области молекулярных весов $3,96 - 10,66 \cdot 10^4$. Экспериментальные данные для полученных фракций полистирола представлены ниже:

№ п.п.	I	II	III	IV	V
$M \cdot 10^{-4}$	3,96	5,44	6,28	8,47	10,66
$[\eta]$, $\text{дл}/\text{г}$ в <i>o</i> -ксилоле	0,220	0,275	0,300	0,405	0,460
$[\eta]_0$, $\text{дл}/\text{г}$ по уравнению (2)	0,145	0,170	0,183	0,212	0,238
α	1,149	1,174	1,179	0,241	1,246
μ_{20° по уравнению (1)	0,45	0,45	0,45	0,42	0,43

Среднее: 0,44

Молекулярный вес фракций определяли по вязкости бензольных растворов исследуемых фракций с использованием вискозиметрического уравнения $\lg M = (\lg [\eta] + 4,013) / 0,74$ (температура опыта 25°), предложенного Фоксом и Флори [10]. Характеристическую вязкость растворов полимеров находили графически. В случае измерения $[\eta]$ в *o*-ксилоле температура опыта была $20 \pm 0,2^\circ$ и, таким образом, рассчитанные по уравнению (1) значения μ отвечают этой же температуре. Величины $[\eta]_0$ были вычислены по уравнению $[\eta]_0 = 7,30 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$, предложенному Чинаи, Шерером и др. [11] применительно к экспериментальным данным по вязкости растворов полистирола в 0-растворителе. Среднее значение $M_{20^\circ\text{ср}} = 0,44$ было использовано в последующих работах. Величины μ , представленные выше, показывают, что *o*-ксилол является достаточно хорошим (в термодинамическом смысле) растворителем для полистирола. В то же время величины μ показывают уменьшение с ростом молекулярного веса, как это было отмечено и другими авторами [3].

Выводы

Измерены значения термодинамического параметра полимержидкостного взаимодействия для ряда фракций монодисперсного полистирола в *o*-ксилоле. Установлено, что величины параметра несколько уменьшаются с ростом молекулярного веса полимера.

Поступила в редакцию
30 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. P. I. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950.
2. M. Huggins, Industr. and Engng Chem., 35, 218, 1943.
3. C. E. Bawn, R. F. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., 46, 862, 1950.

4. C. E. Bawn, R. F. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., **46**, 677, 1950.
 5. G.V. Schulz, H. Hellfritz, H. Kern, Z. Electrochem., **57**, 835, 1953.
 6. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067, 1957.
 7. P. Flory, J. Chem. Phys., **17**, 1347, 1949.
 8. P. Flory, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., **18**, 1086, 1950.
 9. R. Signer, H. Gross, Helv. chim. acta, **17**, 59, 1934.
 10. T. Fox, P. Flory, J. Polymer Sci., **14**, 315, 1954.
 11. S. N. Chinai, P. C. Scherer, C. W. Bondurant, D. W. Levi, J. Polymer Sci., **22**, 527, 1956.
-

MEASUREMENT OF THE THERMODYNAMIC PARAMETER OF POLYMER-LIQUID-INTERACTION FOR THE SYSTEM POLYSTYRENE—*o*-XYLENE

I. I. Vishnyakov

S u m m a r y

Values for the polymer-liquid interaction parameter have been calculated for solutions of monodisperse polystyrene fractions in *o*-xylene according to the Flory-Orofino method from experimental values for the intrinsic viscosity of dilute solutions. The parameter falls somewhat in value with growth in molecular weight of the polymer chain.