

УДК 678.01:53+678.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ С НИЗКИМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ
ВЕСАМИ НА ПРИМЕРЕ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ**

A. Орсаг, Е. Фейгин

Современное состояние теории разбавленных растворов полимеров позволяет довольно точно определить их гидродинамические и термодинамические свойства. Эти вопросы решены теорией Флори-Фокса [1] и рядом более поздних работ, как, например, Кураты и Ямакавы [2], Птицына и Эйзнера [3] или Лифсона и Оппенгейма [4]. Используя модель статистически свернутой линейной макромолекулы, можно на основе вискозиметрических измерений рассчитать основные термодинамические параметры, связанные с взаимодействием полимер — растворитель, а также определить размеры и конфигурацию макромолекул в растворе.

Все эти общие теории относятся, однако, исключительно к полимерам с молекулярными весами, превышающими 20 000. В случае растворов полимеров с меньшими молекулярными весами, для которых уже не применима модель статистически свернутого клубка, должны проявляться отступления от общих теорий и полуэмпирических законов.

В литературе имеется очень мало данных, касающихся исследования вязкостных свойств растворов полимеров с молекулярными весами в интервале 1 000—20 000. Все-таки даже эти немногочисленные работы свидетельствуют о том, что поведение таких полимеров в растворах отличается от поведения типичных высокомолекулярных соединений.

В частности, в последнее время некоторые авторы обратили внимание на отступления растворов низших фракций некоторых полимеров от уравнения Хаггинса:

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot c,$$

где $\eta_{\text{пр}}$ — число вязкости, $[\eta]$ — предельное число вязкости (ПЧВ), c — концентрация раствора, $g/100 \text{ ml}$, k' — величина, постоянная для данной системы полимер — растворитель, называемая коэффициентом Хаггинса.

Вопреки общепринятому мнению о независимости значения k' от молекулярного веса для данной системы в очень широком интервале этого веса, установлено, что k' возрастает в случае растворов полистирола в толуоле от 0,36 (молекулярный вес фракции 78 100) до 0,50 (молекулярный вес 13 500) [5]. Такое же явление наблюдалось в случае этой системы и другими авторами [6]. Еще более резкое повышение значения k' (от 0,35 до 0,80) установлено для растворов низших фракций полиоктилметакрилата в бензоле [7]. При исследовании вязкостных свойств водных растворов натрий-карбоксиметилцеллюлозы (продукт с жесткими цепями макромолекул) получены необычно большие значения k' , достигающие 29,0 [8], хотя теоретически k' не должно превышать 0,5 [9].

Целью настоящей работы было исследование концентрационной зависимости числа вязкости ($\eta_{\text{пр}}$) растворов некоторых линейных алифати-

ческих полиэфиров с молекулярными весами 1 000—10 000 в ряде растворителей с различной полярностью и определение возможности применения в этом случае уравнения Хаггинса для представления функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$.

Предметом этих исследований были следующие продукты: политетраметиленсукинат (ПТСУ), полиэтиленадипинат (ПЭА), политетраметиленадипинат (ПТА), полиэтиленсебацинат (ПЭС), политетраметиленсебацинат (ПТСЕ) и полидекаметиленсебацинат (ПДС). В качестве растворителей применяли: бензол (дипольный момент $\mu = 0$), диоксан ($\mu = 0,4$), хлороформ ($\mu = 1,15$), циклогексанон ($\mu = 2,8$) и диметилформамид.

Экспериментальная часть

Полиэфиры получали по методу Батцера поликонденсацией в растворе в толуоле строго эквимолярных количеств соответствующей кислоты и гликоля [10].

Фракционирование полиэфиров на 6—9 фракций проводили, в принципе, по методу, описанному Коршаком и Виноградовой [11], осаждением продуктов при $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ из растворов в бензole или в хлороформе петролейным эфиром.

Молекулярные веса фракций определяли криометрически, а также потенциометрическим титрованием концевых карбоксильных групп. При том была получена довольно хорошая сходимость значений молекулярных весов, определенных двумя методами, что было уже отмечено в работе [12].

Определение вязкости растворов полиэфиров проводили при $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ при помощи вискозиметра Уббелоде ОА. При расчете числа вязкости учитывали поправку на кинетическую энергию. Для раствора каждой фракции в данном растворителе измеряли 5—7 значений $\eta_{\text{пр}}$ для различных концентраций ($0,3$ — $1,50 \text{ г}/100 \text{ мл}$). Значения $[\eta]$ и углового коэффициента в линейной функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$ отдельных фракций рассчитывали по методу наименьших квадратов. Значение коэффициента k' Хаггинса определяли по уравнению:

$$k' = b / [\eta]^2$$

Полученные результаты и их обсуждение

Для исследованных систем установлено существование трех типов функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$. 1) Подчинение уравнению Хаггинса $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot c$, где k' имеет постоянное значение для данной системы полиэфир — растворитель в исследуемом интервале молекулярных весов (M). В табл. 1. представлены системы, которые подчиняются уравнению Хаггинса.

Таблица 1
Вид уравнений Хаггинса для систем
полиэфир — растворитель

Поли- эфир	Растворитель	Вид уравнения Хаггинса	Интервал ис- следованных M
ПТА	Хлороформ	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,59 [\eta]^2 \cdot c$	6600—9550
ПТСЕ	Диметилформ- амид	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] - 1,01 [\eta]^2 \cdot c^*$	3870—6380
ПДС	Хлороформ	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,567 [\eta]^2 \cdot c$	2850—4780

* Единственная система, для которой получено отрицательное значение b и k' . Причина этого явления не выяснена.

2) Подчинение уравнению $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + b \cdot c$, где постоянной, характерной для данной системы величиной, является угловой коэффициент в линейной функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$; в то же время значение коэффициента Хаггинса k' изменяется для различных фракций данного полиэфира в данном растворителе. Именно k' всегда возрастает с уменьшением молекулярного веса фракций, часто принимая при этом необычно большие значения (иногда > 10). Линейные графики функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$ для ряда фракций одного и того же полиэфира в определенном растворителе здесь строго параллельны друг к другу. Они не дают характерного для систем, подчиняю-

щихся уравнению Хаггинса, пучка прямых с возрастающими углами наклона по мере увеличения молекулярного веса. В табл. 2 представлены полученные для отдельных систем зависимости типа $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + b \cdot c$.

Т а б л и ц а 2

Вид уравнений типа $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + b \cdot c$ для систем полиэфир — растворитель

Поли- эфир	Растворитель	Вид уравнения	Интервал ис- следованных M
ПТСУ	Хлороформ	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,023 c$	2640—4380
	Бензол	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,016 c$	870—1435
	Диоксан	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,068 c$	
	Диметилформамид	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,0072 c$	
ПТА	Циклогексанон	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,010 c$	
	Бензол	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,0532 c$	6600—9550
	Диметилформамид	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,023 c$	
ПЭС	Бензол	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,0313 c$	1600—2910
	Диметилформамид	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,035 c$	
ПТСЕ	Циклогексанон	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,014 c$	
	Бензол	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,047 c$	3870—6380
	Диоксан	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,035 c$	
ПДС	Циклогексанон	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,033 c$	
	Бензол	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,036 c$	2850—4780
	Диоксан	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,028 c$	
	Циклогексанон	$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + 0,038 c$	

3) Существование «переходной области», где как угловой коэффициент b , так и коэффициент Хаггинса k' не имеют постоянных значений для ряда фракций данного полиэфира в данном растворителе. И в этом случае значения k' гораздо выше, чем для типичных полимеров (0,5—6,5), причем они возрастают с уменьшением молекулярного веса фракции. В переходной области находятся следующие системы: ПТА — диоксан, ПЭС — диоксан, ПЭС — хлороформ, ПТСЕ — хлороформ и ПТА — циклогексанон.

Отмеченная в настоящей работе зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от c второго типа (постоянство углового коэффициента b) не описана до сих пор. Она, несомненно, вызвана тем, что предметом исследования были полимеры с небольшими молекулярными весами (олигомеры). Постоянство значения b предвидели Эйрих и Райзман [13]. Эти авторы рассмотрели влияние двух противодействующих эффектов (осевого соотношения макромолекулы и степени ее гибкости в растворе) на вид функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$.

Оказалось, что возрастание осевого соотношения вызывает одновременный рост $[\eta]$, b и k' , а повышение степени гибкости цепи является причиной уменьшения этих величин. При замене, в случае данного полимера, плохого растворителя хорошим наступает рост как осевого соотношения (распрямление цепей), так и повышение степени гибкости макромолекул. Влияние этих эффектов может взаимно компенсироваться, что суммарно станет причиной постоянства углового коэффициента b для этих двух растворителей.

Это рассуждение можно перенести на случай растворов ряда фракций данного полимера в определенном растворителе. Тогда возрастание молекулярного веса оказывает такое же влияние, как замена плохого раство-

рителя на хороший, а именно оно вызывает одновременный рост осевого соотношения и степени гибкости макромолекул в растворе, причем оба эти эффекта могут компенсироваться, что суммарно даст постоянство значения углового коэффициента b . Подобное явление может, однако, проявиться только в случае полимера с небольшим молекулярным весом, для которого имеет еще место довольно значительное изменение степени гибкости макромолекул с изменением молекулярного веса. Выше некоторого предельного значения M влияние изменения степени гибкости при переходе к высшим фракциям уже не в состоянии компенсировать эффект увеличения осевого соотношения. Этот последний эффект становится решающим и вызывает рост b с увеличением M . Однако одновременно растет значение $[\eta]$, так что суммарным эффектом является в таком случае постоянство k' (так как $k' = b / [\eta]^2$).

В переходной области (третий тип функции) изменение гибкости макромолекул с изменением M не может уже полностью противодействовать росту осевого соотношения, что вызывает непостоянство значения b . Однако влияние изменения гибкости еще настолько значительно, что нарушается равновесие роста b с ростом $[\eta]^2$, вызывая непостоянство и коэффициента k' .

Итак, данная система полимер — растворитель может подчиняться уравнению Хаггинса только при молекулярном весе полимера, превышающем некоторое определенное предельное значение, при котором влияние изменения степени гибкости макромолекул становится незначительным. Это предельное значение M зависит для данного полимера от природы растворителя. В лучшем растворителе, когда макромолекулы становятся менее жесткими, требуемая степень гибкости будет достигнута при меньшем M , чем в плохом растворителе. Это означает, что по мере улучшения растворителя для данной группы фракций определенного полимера с небольшими молекулярными весами будет выступать переход: область постоянства $b \rightarrow$ переходная область \rightarrow область постоянства k' . Полученные экспериментальные данные, представленные в табл. 3, полностью подтверждают эту гипотезу. Для оценки качества растворителя по отношению к полизифиру нами принято соотношение ПЧВ одной и той же фракции в различных растворителях, так как общизвестно, что ПЧВ полимера с определенным молекулярным весом растет с улучшением растворителя.

Таблица 3
Влияние качества растворителя на характер зависимости $\eta_{\text{пр}} = f(c)$

Поли-эфир	Характер зависимости в					Соотношение ПЧВ
	бензоле	диоксане	хлороформе	циклогексаноне	диметилформамиде	
ПЭА	Постоянство b	Постоянство b	—	Постоянство b	Постоянство b	1 : 1,53 : 1,0 : 1,22
ПТА	То же	Переходная область	Постоянство k'	Переходная область	То же	1 : 1,25 : 1,66 : 1,16 : 1,06
ПЭС	»	То же	Переходная область	Постоянство b	»	1 : 1,19 : 1,30 : 1,11 : 1,05
ПТСЕ	»	Постоянство b	То же	То же	Постоянство k'	1 : 0,90 : 1,14 : 0,81 : 1,18
ПДС	»	То же	Постоянство k'	»	—	1 : 0,90 : 1,15 : 0,81

Наиболее резко зависимость характера функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$ от природы растворителя выступает в случае ПТА — продукта с наиболее высоким молекулярным весом среди исследованных полизифиров. Здесь, по мере улучшения растворителя в направлении бензол \rightarrow диоксан \rightarrow хлороформ наступает изменение характера функции $\eta_{\text{пр}} = f(c)$: постоян-

ство $b \rightarrow$ переходная область \rightarrow постоянство k' , а затем, при постепенном ухудшении качества растворителя (циклогексанон \rightarrow диметилформамид) — вновь изменение вида этой зависимости в направлении: переходная область \rightarrow постоянство b .

ПЭА обладал наименьшим молекулярным весом среди исследованных продуктов; это означает, что его макромолекулы отличались в растворе большой жесткостью, подчеркнутой еще значительной полярностью полимера. Поэтому даже в хорошем растворителе (диоксан) его цепи не достигли степени гибкости, необходимой для перехода в переходную область, а тем более для постоянства k' . ПЭС (с несколько большим молекулярным весом и менее полярный) находился в переходной области в двух наилучших для себя растворителях (диоксан, хлороформ). ПТСЕ (малополярный полимер, что создает возможность приобретения макромолекулами необходимой гибкости при сравнительно небольших значениях M) подчинялся уравнению Хаггинса в самом лучшем для себя растворителе (диметилформамид), а в следующем по качеству (хлороформ) находился в переходной области. И, наконец, ПДС (наименее полярный среди исследованных полимеров) достиг постоянства k' в лучшем растворителе — хлороформе.

Итак, требуемая для выполнения уравнения Хаггинса степень гибкости макромолекул была достигнута здесь только в трех случаях: для двух наименее полярных полимеров и для полимера со сравнительно небольшим молекулярным весом в самых лучших растворителях.

Следует подчеркнуть, что в случае систем, не подчиняющихся уравнению Хаггинса (т. е. находящихся в переходной области или в области постоянства b), даже переменные для отдельных фракций и слишком большие значения k' могут до некоторой степени служить для оценки конфигурации макромолекул в растворе. Из полученных экспериментальных данных следует, что для всех таких систем значение k' в данном растворителе постепенно уменьшается с повышением молекулярного веса фракции или, иначе говоря, с ростом степени гибкости макромолекул в растворе. Физический смысл коэффициента Хаггинса k' как меры взаимодействия полимер — растворитель в ограниченной степени сохраняется и для систем, не подчиняющихся уравнению Хаггинса. Подробные экспериментальные данные, обобщение которых представлено в настоящей статье, будут напечатаны в ближайшее время [14].

Выводы

1. В результате исследования вязкостных свойств разбавленных растворов ряда линейных алифатических полимеров с молекулярными весами 1 000—10 000 в растворителях с различной полярностью установлено существование трех типов концентрационной зависимости числа вязкости. По мере улучшения растворителя характер этих зависимостей для группы фракций данного полимера изменяется в направлении: постоянство углового коэффициента b линейной функции $\eta_{\text{пр}} = f(c) \rightarrow$ переходная область \rightarrow постоянство коэффициента Хаггинса k' , рассчитываемого по уравнению $k' = b/[\eta]^2$. В переходной области как b , так и k' не обладают постоянным значением.

2. В области постоянства b значение k' резко возрастает с уменьшением молекулярного веса полимера.

3. Указанные выше зависимости определяются степенью гибкости макромолекул в растворе, связанной с природой растворителя, полярностью полимера и его молекулярным весом.

4. Переходная область и область постоянства b не наблюдались до сих пор в случае полимеров с более высокими молекулярными весами, чем исследованные полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951; T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951; P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, New York, 1953.
2. M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto, J. Chem. Phys., 28, 785, 1958; M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
3. O. B. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
4. S. Lifson, I. Oppenheim, J. Chem. Phys., 33, 109, 1960.
5. H. W. McCormick, J. Colloid. Sci., 16, 635, 1961.
6. R. Simha, J. L. Zukin, J. Colloid. Sci., 17, 270, 1962.
7. S. J. Leach, J. Polymer Sci., 11, 379, 1953.
8. D. A. I. Gorling, G. Sitaranish, Polymer, 4, 7, 1963.
9. S. Gundiah, S. L. Kapur, J. Polymer Sci., 57, 373, 1962.
10. H. Batzler, H. Holtzschmidt, F. Wiloth, B. Mohr, Makromolek. Chem., 7, 82, 1951.
11. В. Б. Коршак, Г. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, Москва, 1958.
12. Г. Н. Челюкова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 205.
13. F. Eirich, J. Riseman, J. Polymer Sci., 4, 417, 1949.
14. A. Orszagh, J. Fejgin, Polimery — Tworzywa Wielkoczasteczkowe, 8, 233, 1963; A. Orszagh, J. Fejgin, Bull. Acad. Pol. Sci., Serie Sci. Chim., в печати

INVESTIGATION OF SOME VISCOSITY PROPERTIES OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMER SOLUTIONS ON THE EXAMPLE OF LINEAR ALIPHATIC POLYESTERS.

A. Orszagh, J. Fejgin

S u m m a r y

A study of the concentration dependence of the viscosity numbers has been made for solutions of the following aliphatic polyesters with molecular weights within the limits 1000—10 000: polytetramethylenesuccinate, polyethyleneadipate, polytetramethyleneadipate, polyethylenesebacate, polytetramethylenesebacate and polydecamethylenesebacate. Benzene, dioxane, chloroform, cyclohexane and dimethylformamide were used as solvents. The viscometric determinations were carried out at 25°. Besides systems obeying the Huggins equation, polyester—solvent systems were revealed for which the characteristic, molecular weight independent constant is not the Huggins factor k' , in this case sharply increasing with decrease in M , but the slope b of the straight line $\eta_{red} = f(c)$. As the solvent for the given polyester is improved the transition b constant \rightarrow intermediate region $\rightarrow k'$ constant is observed. Neither b nor k are constant in the intermediate region. The above relations are determined by the flexibility of the macromolecules in solution dependent upon the nature of the solvent, molecular weight and polarity of the polyester.