

УДК 678.01:53

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Берлин

Обычно при вискозиметрическом определении молекулярных весов полимеров характеристическая вязкость находится путем экстраполяции на бесконечное разбавление измеренных значений приведенной вязкости или логарифмической приведенной вязкости:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{отн.} - 1}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{отн.}}{c} \right). \quad (1)$$

Зависимость приведенной вязкости от концентрации в общем виде может быть выражена степенным рядом [1]:

$$\frac{\eta_{отн.} - 1}{c} = A + Bc + Cc^2 + \dots \quad (2)$$

Для осуществления экстраполяции выбирают такие концентрационные пределы, чтобы можно было ограничиться первыми двумя членами этого ряда. Тогда в системе координат «приведенная вязкость (или логарифмическая приведенная вязкость) — концентрация» получается линейная зависимость (рисунок):

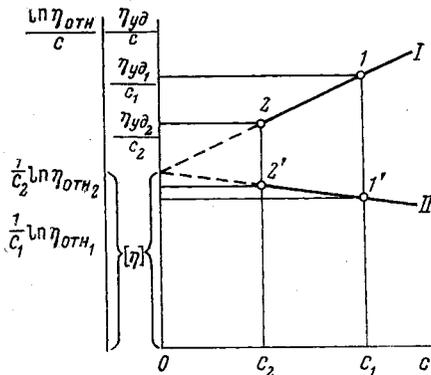
$$\frac{\eta_{отн.} - 1}{c} = A + Bc \quad (3)$$

$$\frac{\ln \eta_{отн.}}{c} = a + bc. \quad (4)$$

Предельные значения уравнений (3) и (4) совпадают: $A = a = [\eta]$.

Для нахождения характеристической вязкости экстраполяционным методом по уравнению (3) или (4) необходимо располагать рядом значений относительной вязкости при различных концентрациях. Этот метод отличается достаточно высокой точностью, но требует большой затраты времени.

Для быстрой оценки величины молекулярного веса полимера предложены различные эмпирические формулы расчета характеристической вязкости по вязкости раствора полимера одной концентрации [2—6].



Зависимость приведенной вязкости (I) и логарифмической приведенной вязкости (II) разбавленного раствора полимера от концентрации

Однако они находят ограниченное применение ввиду того, что требуется установление применимости этих формул для каждой системы полимер — растворитель из-за недостаточно высокой точности получаемых результатов или из-за необходимости предварительного экспериментального определения дополнительных констант, связанных с природой раствора полимера.

В данной статье описан свободный от этих недостатков метод определения характеристической вязкости растворов полимеров по одной точке.

Если на прямой I (рисунок) выбрать две произвольные точки 1 и 2, то из системы уравнений

$$\frac{\eta_{\text{отн.1}} - 1}{c_1} = A + Bc_1, \quad \frac{\eta_{\text{отн.2}} - 1}{c_2} = A + Bc_2$$

можно определить характеристическую вязкость (равную коэффициенту A):

$$[\eta] = \frac{\frac{c_1}{c_2} (\eta_{\text{отн.2}} - 1) - \frac{c_2}{c_1} (\eta_{\text{отн.1}} - 1)}{c_1 \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)} \quad (5)$$

Аналогично для соответствующих точек 1' и 2' прямой II получим:

$$[\eta] = \frac{\frac{c_1}{c_2} \ln \eta_{\text{отн.2}} - \frac{c_2}{c_1} \ln \eta_{\text{отн.1}}}{c_1 \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)} \quad (6)$$

Из равенства правых частей выражений (5) и (6) получается соотношение:

$$\frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\frac{\eta_{\text{отн.2}} - \ln \eta_{\text{отн.2}} - 1}{\eta_{\text{отн.1}} - \ln \eta_{\text{отн.1}} - 1}} \quad (7)$$

Таким образом, положение точек 1 и 1' на прямых I и II определяет положение любой другой пары точек 2 и 2' на этих прямых, т. е. если известно значение относительной вязкости для какой-либо одной концентрации раствора полимера, то, задавшись другим значением относительной вязкости, можно найти соответствующую ему концентрацию по формуле (7).

Следовательно, по одному измерению относительной вязкости $\eta_{\text{отн.1}}$ при определенной концентрации c_1 , задавшись каким-либо другим значением относительной вязкости $\eta_{\text{отн.2}}$, можно определить значение характеристической вязкости по следующим формулам, полученным из зависимостей (5) и (6) путем подстановки в них выражения (7):

$$[\eta] = \frac{\sqrt{\frac{\eta_{\text{отн.1}} - \ln \eta_{\text{отн.1}} - 1}{\eta_{\text{отн.2}} - \ln \eta_{\text{отн.2}} - 1}} (\eta_{\text{отн.2}} - 1) - \sqrt{\frac{\eta_{\text{отн.2}} - \ln \eta_{\text{отн.2}} - 1}{\eta_{\text{отн.1}} - \ln \eta_{\text{отн.1}} - 1}} (\eta_{\text{отн.1}} - 1)}{c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{\eta_{\text{отн.2}} - \ln \eta_{\text{отн.2}} - 1}{\eta_{\text{отн.1}} - \ln \eta_{\text{отн.1}} - 1}}\right)} \quad (5a)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{\frac{\eta_{\text{отн.1}} - \ln \eta_{\text{отн.1}} - 1}{\eta_{\text{отн.2}} - \ln \eta_{\text{отн.2}} - 1}} \ln \eta_{\text{отн.2}} - \sqrt{\frac{\eta_{\text{отн.2}} - \ln \eta_{\text{отн.2}} - 1}{\eta_{\text{отн.1}} - \ln \eta_{\text{отн.1}} - 1}} \ln \eta_{\text{отн.1}}}{c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{\eta_{\text{отн.2}} - \ln \eta_{\text{отн.2}} - 1}{\eta_{\text{отн.1}} - \ln \eta_{\text{отн.1}} - 1}} \right)} \quad (6a)$$

При этом возникает вопрос о точности предлагаемого метода определения характеристической вязкости. В общем случае точность определения характеристической вязкости зависит от точности определений концентраций и относительных вязкостей. Поскольку обычно определение характеристической вязкости производится путем последовательного разбавления исходного раствора полимера максимальной концентрации, то точность нахождения концентрации исходного раствора определяет максимально достижимую здесь точность, так как каждое разбавление является лишь источником накопления погрешностей (например, за счет неточностей измерений объема раствора и растворителя при разбавлениях). С другой стороны, измерение относительной вязкости при различных концентрациях влияет на точность определения характеристической вязкости лишь за счет возрастания общего числа измерений. Следовательно, и с этой точки зрения определение относительной вязкости при различных концентрациях нерационально, поскольку такая же точность может быть получена выбором соответствующего числа измерений при одной концентрации раствора. Таким образом, вопрос сводится к определению оптимального числа измерений относительной вязкости при одной исходной концентрации. Как было показано Баранской [16], здесь, по-видимому, можно ограничиться пятью измерениями.

Учитывая это, можно утверждать, что предложенный метод определения характеристической вязкости не уступает по точности экстраполяционному, поскольку формулы (5а) и (6а) выведены непосредственно из уравнений (3) и (4), на которых основан экстраполяционный метод. По этой же причине предложенный способ расчета характеристической вязкости по вязкости раствора полимера одной концентрации применим к любой системе полимер — растворитель в той же степени, что и экстраполяционный метод.

Таблица 1

Значения характеристической вязкости растворов полимеров, найденные экстраполяционным методом и вычисленные по формуле (5а)

Система полимер — растворитель	Характеристическая вязкость, $\delta \text{ л/г}$		Литература
	найдено экстраполяцией	вычислено по формуле (5а)	
Полистирол — бензол	1,10	1,08	[1]
Полистирол — толуол	1,03	1,01	[1]
Полистирол — метилэтилкетон	0,62	0,62	[1]
Полистирол — толуол	1,005	1,003	[9]
Полистирол — бензол	2,48	2,50	[10]
Полиметилакрилат — толуол	0,44	0,45	Наши данные
Полиметилакрилат — бензол	0,30	0,30	[11]
Полиамид — м-крезол	0,97	0,96	[12]
Карбоксиметилцеллюлоза — 5% NaCl	3,38	3,37	[13]
Карбоксиметилцеллюлоза — 6% NaOH	1,22	1,24	Наши данные
Поливинилацетат — толуол	0,82	0,84	[14]
Полиметилметакрилат — хлороформ	3,12	3,16	[15]

Таблица 2

**Таблица значений произведения характеристической вязкости
на концентрацию в зависимости от величины относительной вязкости**

η _{отн.}	0	5	η _{отн.}	0	5
1,05	0,0491	0,0539	1,70	0,5719	0,5753
1,06	0,0587	0,0635	1,71	0,5787	0,5821
1,07	0,0683	0,0730	1,72	0,5855	0,5889
1,08	0,0777	0,0825	1,73	0,5923	0,5957
1,09	0,0872	0,0918	1,74	0,5990	0,6024
1,10	0,0965	0,1012	1,75	0,6057	0,6091
1,11	0,1058	0,1104	1,76	0,6125	0,6158
1,12	0,1151	0,1197	1,77	0,6191	0,6225
1,13	0,1242	0,1288	1,78	0,6258	0,6291
1,14	0,1334	0,1379	1,79	0,6324	0,6357
1,15	0,1424	0,1469	1,80	0,6390	0,6423
1,16	0,1514	0,1559	1,81	0,6455	0,6488
1,17	0,1604	0,1648	1,82	0,6521	0,6553
1,18	0,1693	0,1737	1,83	0,6586	0,6618
1,19	0,1781	0,1825	1,84	0,6651	0,6683
1,20	0,1869	0,1913	1,85	0,6715	0,6748
1,21	0,1956	0,2000	1,86	0,6780	0,6812
1,22	0,2043	0,2086	1,87	0,6844	0,6876
1,23	0,2129	0,2172	1,88	0,6908	0,6940
1,24	0,2215	0,2258	1,89	0,6972	0,7003
1,25	0,2301	0,2343	1,90	0,7035	0,7067
1,26	0,2385	0,2428	1,91	0,7098	0,7130
1,27	0,2470	0,2511	1,92	0,7161	0,7193
1,28	0,2553	0,2595	1,93	0,7224	0,7255
1,29	0,2636	0,2678	1,94	0,7287	0,7318
1,30	0,2719	0,2760	1,95	0,7349	0,7380
1,31	0,2802	0,2843	1,96	0,7411	0,7442
1,32	0,2884	0,2925	1,97	0,7473	0,7504
1,33	0,2965	0,3006	1,98	0,7535	0,7565
1,34	0,3046	0,3087	1,99	0,7596	0,7627
1,35	0,3127	0,3167	2,00	0,7657	0,7688
1,36	0,3208	0,3247	2,01	0,7718	0,7749
1,37	0,3287	0,3327	2,02	0,7779	0,7810
1,38	0,3367	0,3406	2,03	0,7840	0,7870
1,39	0,3446	0,3485	2,04	0,7900	0,7930
1,40	0,3524	0,3564	2,05	0,7960	0,7990
1,41	0,3603	0,3642	2,06	0,8020	0,8050
1,42	0,3681	0,3719	2,07	0,8080	0,8110
1,43	0,3758	0,3797	2,08	0,8140	0,8170
1,44	0,3835	0,3874	2,09	0,8199	0,8229
1,45	0,3912	0,3950	2,10	0,8258	0,8288
1,46	0,3988	0,4026	2,11	0,8317	0,8347
1,47	0,4064	0,4102	2,12	0,8376	0,8406
1,48	0,4140	0,4178	2,13	0,8435	0,8464
1,49	0,4215	0,4252	2,14	0,8493	0,8522
1,50	0,4290	0,4327	2,15	0,8552	0,8581
1,51	0,4364	0,4402	2,16	0,8610	0,8639
1,52	0,4439	0,4476	2,17	0,8668	0,8696
1,53	0,4512	0,4549	2,18	0,8725	0,8754
1,54	0,4586	0,4623	2,19	0,8783	0,8812
1,55	0,4659	0,4696	2,20	0,8840	0,8869
1,56	0,4732	0,4768	2,21	0,8897	0,8926
1,57	0,4805	0,4841	2,22	0,8954	0,8983
1,58	0,4877	0,4913	2,23	0,9011	0,9040
1,59	0,4949	0,4984	2,24	0,9068	0,9096
1,60	0,5020	0,5056	2,25	0,9124	0,9153
1,61	0,5091	0,5127	2,26	0,9181	0,9209
1,62	0,5162	0,5198	2,27	0,9237	0,9265
1,63	0,5233	0,5268	2,28	0,9293	0,9321
1,64	0,5303	0,5338	2,29	0,9349	0,9376
1,65	0,5373	0,5408	2,30	0,9404	0,9432
1,66	0,5443	0,5478	2,31	0,9460	0,9487
1,67	0,5512	0,5547	2,32	0,9515	0,9543
1,68	0,5582	0,5616	2,33	0,9570	0,9598
1,69	0,5650	0,5685	2,34	0,9625	0,9653

Таблица 2 (продолжение)

$\eta_{отн.}$	0	5	$\eta_{отн.}$	0	5
2,35	0,9680	0,9707	2,43	1,0116	1,0143
2,36	0,9735	0,9762	2,44	1,0170	1,0196
2,37	0,9789	0,9816	2,45	1,0223	1,0250
2,38	0,9844	0,9871	2,46	1,0276	1,0303
2,39	0,9898	0,9925	2,47	1,0329	1,0356
2,40	0,9952	0,9979	2,48	1,0382	1,0408
2,41	1,0009	1,0036	2,49	1,0435	1,0461
2,42	1,0063	1,0089	2,50	1,0487	

Однако всегда необходимо учитывать ограниченность применения исходных уравнений (3) и (4). Как известно, уравнения, выражающие зависимость между характеристической вязкостью и вязкостью растворов полимеров, применимы лишь в определенных концентрационных пределах, которые зависят от природы полимера и растворителя [7]. Поэтому следует иметь в виду возможность нарушения линейности уравнений (3) и (4), поскольку они, в отличие от уравнения (2), не учитывают взаимодействий высших порядков [8].

Если вызывает сомнение тот факт, что экспериментально найденное значение относительной вязкости лежит в области применимости линейных уравнений (3) и (4), то при этом необходимо определить значение характеристической вязкости по формуле (5а) или (6а) для различных (по крайней мере, двух) экспериментальных значений относительной вязкости, соответствующих различным концентрациям. Совпадение полученных таким образом значений характеристической вязкости с желательной степенью точности будет свидетельствовать о применимости уравнений (3) и (4), а следовательно, и формул (5а) и (6а).

О соответствии значений характеристической вязкости, вычисленных по описанному способу, литературным данным можно судить по табл. 1.

Таким образом, таблица иллюстрирует хорошее совпадение представленных в ней данных.

Для облегчения вычислений по формулам (5а) и (6а) на ЭЦВМ «Минск-1» были рассчитаны значения произведения характеристической вязкости на концентрацию в зависимости от величины относительной вязкости (табл. 2).

При составлении табл. 2 задавалось значение $\eta_{отн.2} = 3,0$. Тогда из уравнения (5а) получится выражение:

$$[\eta]_c = \frac{\sqrt{\frac{2 - \ln 3}{\eta_{отн.} - \ln \eta_{отн.} - 1}} (\eta_{отн.} - 1) - 2 \sqrt{\frac{\eta_{отн.} - \ln \eta_{отн.} - 1}{2 - \ln 3}}}{\sqrt{\frac{2 - \ln 3}{\eta_{отн.} - \ln \eta_{отн.} - 1}} - 1}$$

по которому и производился расчет значений произведения характеристической вязкости на концентрацию. Таблица составлена для рекомендованного [15] интервала значений относительной вязкости (1,05—2,50) с шагом 0,005.

Характеристическая вязкость определяется как частное от деления на концентрацию табличного значения произведения $[\eta]_c$, соответствующего экспериментально найденной величине относительной вязкости.

Пример: $\eta_{отн.} = 1,219$ при $c = 0,737$ г/дл. Путем интерполяции по таблице получим: $[\eta]_c = 0,2043 - (0,2043 - 0,2000) / 5 = 0,2034$. Отсюда $[\eta] = 0,2034 / 0,737 = 0,276$ дл/г.

Выводы

1. Предложен способ определения характеристической вязкости растворов полимеров по вязкости раствора одной концентрации. Показано, что описанный способ не уступает по точности экстраполяционному методу определения характеристической вязкости.

2. На электронно-вычислительной машине рассчитана таблица значений произведения характеристической вязкости на концентрацию, что сводит к минимуму вычислительную работу по определению характеристической вязкости с помощью предложенного метода.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
22 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изв. АН СССР, 1963, стр. 281, 295.
2. D. K. Thomas, T. A. J. Thomas, J. Appl. Polymer Sci., 3, 29, 1960.
3. J. Polacek, J. Polymer Sci., 39, 469, 1959.
4. S. H. Maron, J. Appl. Polymer Sci., 5, 282, 1961; Chem. Zbl., 1963, 15449.
5. O. F. Solomon, I. Z. Ciuta, J. Appl. Polymer Sci., 6, 683, 1962.
6. K. Hess, W. Philippoff, Ber., 70, 639, 1937.
7. S. G. Weissberg, R. Simka, S. Rothman, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 298, 1951; Chem. Zbl., 1952, 5264.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. Наука, 1964, стр. 161.
9. А. И. Шагенштейн, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, Изд. Химия, 1964, стр. 21.
10. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. иностр. лит., 1958, стр. 145.
11. J. N. Sen, S. R. Chatterjee, S. R. Palit, J. Scient. and Industr. Res., 11B, 90, 1952.
12. Аналитическая химия полимеров (под ред. Г. Клайна), т. 2, изд. Мир, 1965, стр. 23.
13. J. Stawitz, Pharmaz. Ind., 1952, № 3, 59.
14. S. Glaesson, Makromolek. Chem., 35, 83, 1960.
15. Цянь Жень-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. иностр. лит., 1962, стр. 32.
16. H. Varganska, Chemia Anal., 6, 1061, 1961.

TO THE DETERMINATION OF INTRINSIC VISCOSITY OF POLYMER SOLUTIONS

A. A. Berlin

Summary

It was proposed the method of determination of intrinsic viscosity of polymer solutions on the viscosity of the solutions of one concentration. The described method was shown to be applicable to polymer — solvent systems to the same extent as extrapolation method and of the same accuracy.