

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Карп М. Г., Дорожкин В. И., Вольфсон С. И., Кирпичников Н. А.

Предложен достаточно простой и быстрый метод определения среднего числа ветвлений на молекулу и средней молекулярной массы разветвленных полимеров. На примере полиуретанов показано хорошее совпадение результатов, полученных по этому методу с данными гель-проникающей хроматографии.

К основным макромолекулярным характеристикам полимеров, определяющим их физические и технологические свойства, наряду с химическим составом, молекулярной массой и ММР относится и разветвленность макромолекул. Современные методы определения параметров разветвленности, опирающиеся на данные седиментации, вискозиметрии, гель-хроматографии, диффузии [1, 2], достаточно трудоемки и не годятся для экспрессной оценки, особенно важной в случае промышленного получения полимеров. В данной работе предлагается простой и быстрый метод определения среднего числа узлов ветвлений на макромолекулу путем измерения характеристической и наибольшей ньютоновской вязкостей.

Характеристическая и наибольшая ньютоновская вязкости разветвленных полимеров $[\eta]_p$, η_{op} в достаточно широком интервале молекулярных масс ниже, чем у линейных полимеров той же химической природы и молекулярной массы $[\eta]_w$, η_w . Соотношение между этими величинами для линейного и разветвленного полимеров в большинстве случаев выражаются следующими зависимостями [3].

$$\eta_{op} / \eta_w = g^3, \quad (1)$$

$$[\eta]_p / [\eta]_w = g^\gamma \quad (2)$$

Значение γ определяется природой полимера и характером разветвлений и находится в пределах 0,5–1,5. Найдено [4], что для слаборазветвленных полимеров γ близка к 0,5. Фактор разветвленности g зависит от типа и функциональности ветвлений и в случае полидисперсных статистически разветвленных полимеров с трифункциональными ветвлениями связан со среднемассовым числом ветвлений на одну макромолекулу n_w уравнением [5]

$$g_w = \frac{6}{n_w} \left(0,5 \sqrt{\frac{n_w + 2}{n_w}} \ln \frac{\sqrt{n_w + 2} + \sqrt{n_w}}{\sqrt{n_w + 2} - \sqrt{n_w}} - 1 \right) \quad (3)$$

Для линейных образцов разной ММ, но близкой степени полидисперсности зависимость характеристической вязкости от наибольшей ньютоновской вязкости можно представить уравнением

$$[\eta]_w = A \eta_{op}^b, \quad (4)$$

вытекающим из известных соотношений $[\eta] = KM^\alpha$ и $\eta_0 = K_1 M^\alpha$, где K и α – константы Марка – Хаувинка, $\alpha \approx 3,5$. Из уравнений (1), (2) и (4) следует, что

$$[\eta]_p = A \eta_{op}^b g^{(1-3,5b)} \quad (5)$$

При известных значениях констант K , α , A и γ , исходя из уравнений (2) – (5), можно построить nomограмму для определения n_w и средневязкостной молекулярной массы $M_{[\eta]}$ разветвленных полимеров, в зависимости от их η_0 и $[\eta]$.

Предлагаемый метод был проверен при исследовании разветвленности полиуретанов, получаемых в массе реакцией полиэтиленбутиленгликольдицианата с 2,4-толуилендиизоцианатом при эквимольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп. Образцы разной ММ и степени разветвленности получали, проводя синтез при различных температурах и отбирая пробы разной степени конверсии. Трифункциональное ветвление возникало в результате взаимодействия концевой изоцианатной группы макромолекулы с одной из образовавшихся уретановых связей другой макромолекулы. Найденные по nomogramme характеристики разветвленных образцов сравнивали с данными, полученными методом, основанным на сочетании данных гель-хроматографии и вискозиметрии [1]. Алгоритм расчета описан в работе [6].

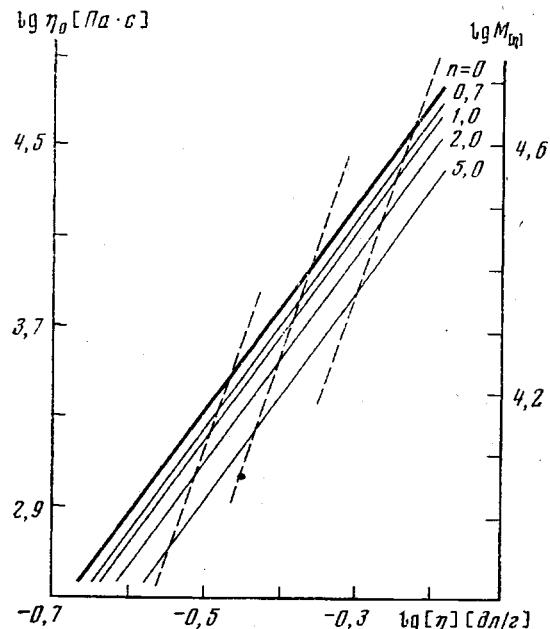
В работе использовали гельхроматограф «Waters-200» с набором стирогелевых колонок с характеристиками $3 \cdot 10^3$, 10^4 , $3 \cdot 10^4$, 10^5 Å, растворитель – хлороформ, температура 25° , скорость элюирования 1 мл/мин. Калибровочную зависимость величины ММ от элюентного объема получали по измеренным на вискозиметре Уббелоде в хлороформе при 25° значениям характеристической вязкости линейных полиуретановых образцов и универсальной калибровочной зависимости Бенуа, полученной по полистирольным стандартам. В результате расчетов на ЭВМ по методу, приведенному в работе [7], кроме калибровочных характеристик были получены значения констант уравнения Марка – Хаувинка: $K=9,2 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,61$. Достоверность зна-

чений K и α подтверждается достаточно хорошим совпадением средневесовых ММ, рассчитанных из гель-хроматографии и найденных методом светорассеяния на фотогениодиффузометре фирмы «Sofika» в метилэтилкетоне.

Наибольшую ньютоновскую вязкость определяли на реогониометре Вейсенберга R-18 при 25°.

Для линейных полиуретанов были найдены следующие величины констант A и b уравнения (4): $A=0,058 \text{ дЛ/г} \cdot \text{Па}\cdot\text{с}$, $b=0,22$.

На основании полученных значений констант K , α , A , b и $\gamma=0,5$ была построена номограмма, представленная на рисунке, n_w определяется из номограммы положением точки пересечения экспериментальных значений $\lg \eta_0$ и $\lg [\eta]$ в системе параллельных прямых, каждая из которых связана с определенным числом ветвлений. Величину $M_{[\eta]}$ находили смещением этой точки параллельно линиям равной ММ (пунктиры) до пересечения с прямой $n_w=0$, которая из-за соответствующей гра-



Номограмма для определения молекулярных характеристик разветвленных полиуретанов

дирировки оси $\lg M_{[\eta]}$ является одновременно графическим выражением уравнения Марка — Хаувинка в координатах $\lg M_{[\eta]} - \lg [\eta]$. Линия равной ММ представляет собой зависимость характеристической вязкости образца данной ММ от степени его разветвленности.

Некоторые молекулярные параметры разветвленных полиуретанов, полученные из номограммы и с помощью ГПХ

[η], дЛ/г	$\lg \eta_0$, [Па·с]	n_w		$M_{[\eta]} \cdot 10^{-2}$	
		номограмма	ГПХ	номограмма	ГПХ
0,23	2,62	0,7	0,73	9,1	10,9
0,32	3,26	0,5	0,51	15,5	16,9
0,49	4,01	1,4	1,46	36,0	40,6
0,45	3,88	0,8	0,52	28,2	29,6
0,61	4,53	0,6	0,45	44,7	44,2

Можно обойтись и без оси $M_{[\eta]}$, построив достаточно большое число линий одинаковых ММ. Тогда $M_{[\eta]}$ будет определяться положением экспериментальной точки в системе этих линий. Однако такой способ определения $M_{[\eta]}$ менее точен, поскольку требует интерполяции промежуточных значений ММ.

Характеристики слаборазветвленных полиуретанов, полученные из номограммы и методом ГПХ, представлены в таблице. Анализ этой таблицы позволяет заключить, что для исследованных образцов наблюдается достаточно хорошее совпадение

ние данных, определенных разными методами. По-видимому, данный подход к эк прессному определению разветвленности макромолекул справедлив и для полимеров, имеющих другие типы и функциональности ветвлений.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
3 XII 19

ЛИТЕРАТУРА

1. E. E. Drott, R. A. Mendelson, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1361, 1970.
2. Н. М. Домарева, З. А. Смирнова, В. П. Будгов, Пласт. массы, 1975, № 2, 34.
3. F. Bueche, J. Polymer Sci., 22, 1570, 1954.
4. M. R. Ambler, J. Appl. Polymer. Sci., 21, 1655, 1977.
5. B. Zimm., W. Stokmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
6. М. Г. Карп, С. И. Вольфсон, З. Х. Гизатуллина, Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 7, Казанский химико-технологический ин-т, 1978, стр. 12.
7. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Высокомолек. соед., A14, 1227, 1972.

THE RAPID METHOD OF THE EVALUATION OF POLYMERS BRANCHING

Karp M. G., Dorozhkin V. P., Vol'fson S. I., Kirpichnikov P. A.

Summary

The rather simple and rapid method of the determination of the average number of branching per a molecule and of average molecular mass of branched polymers has been proposed. The good coincidence of results obtained by this method with gel-permeation chromatography data is shown for polyurethanes as an example.
