

4. Закревский В. А., Пахотин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 658.  
 5. Пахотин В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1982.  
 6. Закревский В. А., Пахотин В. А., Фомин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 710.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
1.VII.1982

УДК 541(64+24):547.1'128

**ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ  
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДЛЯ ЛИНЕЙНОГО  
ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА В ТОЛУОЛЕ**

*Терентьева Л. М., Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г.*

На получение корректных значений  $K$  и  $a$  зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от ММ

$$[\eta] = KM^a, \quad (1)$$

как известно, влияют качество фракций, диапазон и метод измерения ММ. Для полидисперсных образцов уравнение (1) определяет средневязкостную молекулярную массу

$$\bar{M}_v = ([\eta]/K)^{1/a}$$

Оценки [1, 2] показывают, что в хорошем растворителе ( $a > 0,6$ ) величина  $\bar{M}_v$  отличается от  $M_v$  не более чем на 5% для фракций с шириной  $M_w/M_n < 1,7$ ; такого же совпадения  $\bar{M}_v$  с  $M_n$  можно ожидать лишь для более узких фракций при  $M_w/M_n < 1,1$ . Поэтому наилучшую аппроксимацию (1) дает выражение

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a,$$

параметры которого получают, используя узкие фракции и значения  $\bar{M}_v$  в широком интервале ММ.

В настоящей работе получены параметры  $K$  и  $a$  уравнения (1) для линейного полидиметилсилоксана (ПДМС) в толуоле при 298 К. Исследование весьма популярной системы ПДМС – толуол вызвано, с одной стороны, задачами гель-хроматографии ПДМС, решение которых требует знания параметрической зависимости (1), с другой – анализом опубликованных для этой системы работ, который обнаружил большое различие в значениях  $K$  и  $a$ . В табл. 1 приведены имеющиеся в литературе величины  $K$  и  $a$  (здесь и далее используются значения  $[\eta]$ , имеющие размерность  $100 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Как правило, для подобных формуле (1) эмпирических соотношений экстраполяция далеко за пределы интервалов, в которых получены параметры, может привести к большим ошибкам.

Анализируя цитированные работы, мы отметили следующее. Характеристика ширины фракций приведена только в работах [8, 10], где указано, что  $M_w/\bar{M}_n = 1,2 - 1,6$ . В работах [3, 6] исследовали нефракционированные неохарактеризованные образцы. В связи с этими работами следует особо отметить, что для образцов ПДМС характерно присутствие циклических молекул [11, 12], которые могут влиять на величину  $[\eta]$ . Ни в одной из опубликованных работ [3–10] присутствие циклов не обсуждается и не характеризуется. В работе [4] использованы среднечисленные  $M_n$ ; при этом образец был разделен всего на пять фракций в диапазоне ММ от  $2 \cdot 10^4$  до  $1,3 \cdot 10^6$ ; весовая доля фракций была не менее 12% (достигая 30%), и, таким образом, достаточно хорошее качество фракций не

Таблица 1

Значения параметров  $K$  и  $a$   
и диапазоны  $M$  для растворов  
ПДМС в толуоле

$K \cdot 10^4$	$a$	$M \cdot 10^{-3}$	Литера- тура
2,00	0,66	2,5—150	[3]
2,15	0,65	21—1300	[4]
2,8	0,62	160—4600	[5]
0,24	0,84	19—130	[6]
0,83	0,72	99—500	[7]
0,75	0,73	600—2000	[8]
0,11	0,92	140—560	[9]
1,87	0,66	2,7—287	[10]

Таблица 2

Результаты измерений  
характеристик фракций

$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^2, \text{ см}^3/\text{г}$	$M_w/M_n$
2300	3,00	1,6
1580	2,39	1,5
870	1,70	1,5
440	1,19	1,5
166	0,55	1,3
47	0,27	1,1
37	0,18	1,2

могло быть обеспечено. Резкое отличие параметра  $a$ , полученное в работе [9], от других известных значений связано с тем, что величины  $M_w$  были измерены без учета угловой зависимости светорассеяния. Уравнения, предложенные в работах [7, 8], основаны на данных, охватывающих узкий диапазон ММ. Достаточно широким является интервал ММ, использованный в работах [5, 10]. Однако в работе [5] значительную роль играют высокомолекулярные фракции в области  $M=1 \cdot 10^6$ , в то время как область с  $M < 10^5$  не исследована. Получение узких фракций в области  $M = 1 \cdot 10^6$  из образцов с широким ММР, характерным для ПДМС, весьма затруднительно, тем более что фракционирование в работе [5] проводилось из 2%-ного раствора [13]. В работе [10] верхняя граница ММ не превышает  $3 \cdot 10^5$ , а нижняя принадлежит области олигомеров, в которой возможно изменение наклона зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  [14]. На рис. 1

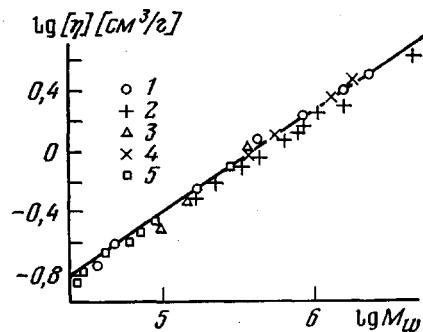


Рис. 1

Рис. 1. Экспериментальные величины  $[\eta]$  и  $M_w$  данной работы (1) и работ [5] (2), [7] (3), [8] (4) и [10] (5)

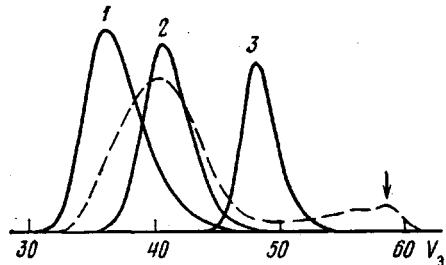


Рис. 2

Рис. 2. Хроматограммы исходного образца (штриховая линия) и трех из исследованных фракций ПДМС с  $M_w = 2,3 \cdot 10^6$  (1),  $4,4 \cdot 10^5$  (2) и  $3,7 \cdot 10^4$  (3). Стрелкой обозначен  $V_3$  циклотетрасилоксана

нанесены экспериментальные точки из работ [5, 7, 8, 10], т. е. все известные авторам настоящей работы данные, основанные на измерениях  $M_w$ , кроме явно не корректных.

Образцы ПДМС получали в лабораторных условиях полимеризацией смеси диметилцикlosилоксанов в присутствии силоксанолия калия<sup>1</sup>. Перед разделением полимера на фракции его растворяли в толуоле, слегка подкисленном уксусной ки-

<sup>1</sup> Образцы получены Н. П. Тимофеевой.

слотой, переосаждали этиловым спиртом и высушивали. Фракционирование проводили методом двукратного дробного осаждения метанолом из раствора в толуоле (концентрация растворов составляла 1% для первого осаждения и 0,2% – для второго). После выделения фракций высушивали и хранили в сухом виде, так как длительное хранение в растворе приводило к изменению ММР фракций. Качество всех фракций контролировали методом ГПХ на хроматографе «Уотерс-200». Хроматограммы трех из них показаны на рис. 2 (хроматограммы не нормированы). Наибольшую величину  $M_w/M_n=1,6$  имела первая фракция. Значения  $M_w/M_n$  приведены в табл. 2. Для сравнения на рис. 2 показана хроматограмма брутто-образца ПДМС. Для него характерен низкомолекулярный «хвост» и присутствие циклов.

Характеристическую вязкость измеряли в толуоле при  $298 \pm 0,01$  К. Использовали вискозиметры с подвешенным уровнем (время течения толуола  $\sim 100$  с). Поправка на неенулевой градиент скорости преенебрежимо мала, даже в случае первой фракции она составляет  $<1\%$ . Значения  $[\eta]$  использованных фракций представлены в табл. 2. Измерения рассеяния света для получения значений  $M_w$  проводили на приборе «Fica-50» при 298 К в толуоле, используя зеленую линию ртути. Средний инкремент показателя преломления 0,094 см<sup>2</sup>/г, разброс значений по фракциям не превышал 3%. Растворы очищали ультрапентрифугированием или фильтрацией. Угловая зависимость рассеяния имела место для всех фракций, кроме фракций с  $M_w < 1,66 \cdot 10^5$ . Значения  $M_w$  приведены в табл. 2.

На основании экспериментальных данных методом наименьших квадратов построена прямая

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M_w$$

$$K = 1,955 \cdot 10^{-4}, \quad a = 0,662$$

Экспериментальные данные из табл. 2 и прямая с этими константами на-несены на рис. 1. С учетом полидисперсности фракций [2] значения  $K$  и  $a$  равны соответственно  $1,78 \cdot 10^{-4}$  и 0,67. Прямая с этими константами, как и следовало ожидать, проходит немного выше в области высоких ММ. Хорошо видно, что в целом вся совокупность данных рис. 1 в диапазоне двух порядков ММ представляет собой полосу с наклоном, близким к 0,66. Действительно, по совокупности всех точек на рис. 1 методом наименьших квадратов можно построить прямую, параметры которой  $\lg 1,87 \cdot 10^{-4}$  и 0,657. Таким образом, тщательный контроль качества фракций, широкий интервал ММ (от  $3,7 \cdot 10^4$  до  $2,3 \cdot 10^6$ ) и анализ предшествующих работ позволяют считать наиболее приемлемыми для системы ПДМС – толуол при 298 К константы уравнения (1)  $K = 1,78 \cdot 10^{-4}$  и  $a = 0,670$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kurata M., Tsunashima J., Iwana M., Kamada K. In: Polymer Handbook/Eds Brandrup J., Immergut E. N. Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1975, p. IV-1.
2. Bareiss K. E. In: Polymer Handbook/Eds Brandrup J., Immergut E. N. Y.: John Wiley Sons, 1975, p. IV-117.
3. Barry A. J. J. Appl. Phys., 1946, v. 17, № 12, p. 1020.
4. Королев А. Я., Андрианов К. А., Угешева Л. С., Введенская Т. Е. Докл. АН СССР, 1953, т. 89, № 1, с. 65.
5. Сказак В. С., Шалтыко Л. Г. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 4, с. 572.
6. Takimoto H., Forbes C., Landenlager R. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, № 14, p. 153.
7. Hang V., Meyerhoff G. Macromolec. Chem., 1962, v. 53, № 1, p. 91.
8. Карташева Г. Г., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 9, с. 693.
9. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Перцов Н. А., Темниковский В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1816.
10. Brzezinski J., Czlonkowska-Kohutnicka Z., Kornas-Caska A. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 8, p. 733.
11. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 407.
12. Brown J., Slusarczuk G. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 2, p. 931.
13. Цветков В. Н., Чандер Р. К. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 4, с. 607.
14. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 179.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
6.VII.1982