

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.7

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНСТАНТЫ K_0 ПО ДАННЫМ ВИСКОЗИМЕТРИИ
В НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Андреев О. П., Таврин А. Е., Гурылева А. А.

Проиллюстрирована возможность расчета вискозиметрической константы K_0 путем решения полуэмпирической системы уравнений: $K_\eta M^a = K_0 M_i^{0,5} + K_1 M_i^1 + K_2 M_i^{1,5} + \dots$, где $i=1, 2, 3, \dots$, K_η и a — константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка, M_i — дискретные значения ММ из диапазона изменения ММ полимера, K_1, K_2, \dots — константы.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ полимергомологов связана с молекулярной массой полимера M известным соотношением Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^a, \tag{1}$$

где K_η и a — константы, характеризующие данную систему полимер — растворитель. Для θ -точки это соотношение записывается в виде [1]

$$[\eta]_\theta = K_0 M^{0,5} \tag{2}$$

Некоторые исследователи совершенно обоснованно полагают, что константа K_0 — автономная характеристика полимерной молекулы, поскольку в общем случае специфическое влияние растворителей на размеры невозмущенной цепи в θ -условиях мало [1, 2]. Помимо этого, константу K_0 часто используют для определения отношения \bar{h}_0^2/M , характеризующего степень свернутости цепи, или сегмента Куна A ($A = \bar{h}_0^2/L$, L — контурная длина цепи) [3, с. 22].

Действительно, из уравнения Флори — Фокса

$$[\eta]_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2} \cdot M^{1/2}$$

с учетом соотношения (2) следует, что

$$\frac{\bar{h}_0^2}{M} = \left(\frac{K_0}{\Phi_0} \right)^{2/3}$$

Здесь \bar{h}_0^2 — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, Φ_0 — константа.

На практике в большинстве случаев задача подбора θ -растворителя является сложной, трудоемкой и не всегда осуществимой [3, с. 67–69]. Поэтому часто для определения K_0 оказывается целесообразным использование данных вискозиметрических измерений в неидеальных растворителях. При этом можно воспользоваться тем или иным методом экстраполяции к θ -точке [3, с. 76–78]. Каждый из них конкретизируется видом выражения, связывающего коэффициент объемного набухания и структурный параметр теории исключенного объема z . Многие теории исключенного объема связывают вязкостный коэффициент объемного набухания α_η^3 и параметр z зависимостью вида [4]

$$\alpha_\eta^3 = 1 + C_1 z - C_2 z^2 + \dots \tag{3}$$

с несколькими различающимися коэффициентами ряда.

Необходимо отметить, что вязкостный коэффициент объемного набухания по определению равен [4]

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_\theta \tag{4}$$

Константы Марка – Куна – Хаувинка, экспериментальные и рассчитанные значения K_{θ} для некоторых систем полимер – растворитель

Полимер	Растворитель *	T°	Количество фракций	Диапазон ММ·10 ⁻⁴	α	$K_{\eta} \cdot 10^5$, м ² /кг	$K_{\theta} \cdot 10^5$, м ² /кг		Метод	Литература
							Найдено	Вычислено		
Полиизобутилен	Бензол	25	9	0,05–126	0,53	8,3	–	11,0	О, К	[6]
	»	30	9	0,05–126	0,56	6,1	–	11,0	О, К	[6]
	»	40	9	0,05–126	0,60	4,3	–	11,4	О, К	[6]
	»	60	9	0,05–126	0,66	2,6	–	11,2	О, К	[6]
	»	24	15	18–188	0,50	–	10,7	–	–	[7]
	Четыреххлористый углерод	30	12	0,05–126	0,68	2,9	–	14,5	О, К	[6]
	Циклогексан	30	12	0,05–126	0,69	2,65	–	13,8	О, К	[6]
	Толуол	0	8	1–146	0,60	4,0	–	10,5	О	[6]
	»	15	6	1–146	0,65	2,4	–	10,1	О	[6]
	»	25	6	14–34	0,56	8,7	–	14,5	О	[6]
	»	30	5	5–146	0,67	2,0	–	10,2	О	[6]
	»	50	6	1–146	0,68	2,0	–	10,9	О	[6]
	»	60	4	11–146	0,71	1,35	–	10,8	О	[6]
	»	90	3	46–146	0,72	1,26	–	11,0	О	[6]
	Фенетол	86	4	5–188	0,5	–	9,1	–	–	[7]
	Анизол	105	–	–	0,5	–	9,1	–	–	[7]
	Изоамилизовалерат	22,1	–	16–470	0,5	–	11,4	–	–	[8]
ПС атактический	Циклогексан	40	10	4–137	0,554	4,16	–	7,12	С	[9]
	»	45	10	4–137	0,575	3,47	–	7,29	С	[9]
	»	50	10	4–137	0,599	2,69	–	7,11	С	[9]
	»	35	10	4–137	0,5	–	7,6	–	С	[9]
	Декалин (100%-транс)	20	7	14–200	0,44	14,9	–	8,00	С	[9]
	То же	23	7	14–200	0,48	9,8	–	7,93	С	[9]
	»	25	7	14–200	0,52	6,7	–	8,26	С	[9]
	»	60	7	14–200	0,63	2,2	–	8,22	С	[9]
	Декалин (73%-транс)	18	4	14–140	0,50	–	7,7	–	С	[9]
	То же	30	4	14–140	0,58	3,6	–	8,27	С	[9]
	»	40	4	14–140	0,58	3,7	–	7,91	С	[9]
	»	60	4	14–140	0,64	2,2	–	8,23	С	[9]
»	100	6	14–200	0,67	1,57	–	8,24	С	[9]	

Полимер	Растворитель *	T°	Количество фракций	Диапазон ММ · 10 ⁻⁴	α	K _η · 10 ⁵ , м ² /кг	K _θ · 10 ⁵ , м ² /кг		Метод	Литература
							Найдено	Вычислено		
ПС атактический	Бутанон : метанол									
	97,5 : 2,5	25	8	12-280	0,62	2,24	—	7,80	С	[10]
	95,0 : 5,0	25	8	12-280	0,60	2,63	—	7,50	С	[10]
	92,5 : 7,5	25	8	12-280	0,57	3,57	—	7,86	С	[10]
	89 : 11	25	8	12-280	0,50	—	7,3	—	С	[10]
	Хлороформ : метанол									
	90 : 10	25	8	12-280	0,75	0,77	—	7,11	С	[10]
	80 : 20	25	8	12-280	0,68	1,2	—	7,20	С	[10]
74,7 : 24,3	25	8	12-280	0,50	—	7,3	—	С	[10]	
Бутанон	25	7	12-280	0,635	1,95	—	7,90	С	[10]	
Метилэтилкетон	20	5	2-150	0,642	1,82	—	7,52	S **	[11]	
Полигексаметиленсебацнат	Метилэтилкетон	33	—	0,6-9	0,5	2,0	23,6	27,8	S, С	[12]
	ТГФ	20	30	0,6-9	0,585	15,0	29,2 ***	27,8	S, С	[12]
	»	33	30	0,6-9	0,595	13,5	28,2 ***	26,9	S, С	[12]
	Толуол	25	30	0,6-9	0,590	13,1	28,6 ***	25,2	S, С	[12]
	»	33	30	0,6-9	0,595	12,6	28,2 ***	25,1	S, С	[12]
Полидекаметиленсебацнат	Метилэтилкетон	44	30	0,6-9	0,500	—	21,9	—	S, С	[12]
	ТГФ	20	30	0,6-9	0,555	18,6	29,2 ***	27,9	S, С	[12]
	»	44	30	0,6-9	0,560	17,4	28,0 ***	27,1	S, С	[12]
	Толуол	25	30	0,6-9	0,580	14,2	28,7 ***	25,5	S, С	[12]
Полидекаметиленсебацнат	Толуол	44	30	0,6-9	0,585	12,2	25,1 ***	22,0	S, С	[12]
Поливинилхлорид	Циклогексан	20	—	2,5-9,7	0,85	1,16	—	8,6	О	[9]

* Для смесей приведено объемное соотношение компонентов.

** ММ, ММР, α также значения K_η и α найдены по данным седиментации и вискозиметрии с применением математического моделирования.

*** Значения K_θ найдены с помощью экстраполяционной процедуры Штокмайера — Фиксмана.

Примечание. Метод расчета ММ: S — седиментация, O — осмометрия, K — криоскопия, C — светорассеяние.

Влияние выбранного для расчета диапазона ММ на величину K_θ

Система	a	$K_\eta \cdot 10^5$, м ³ /кг	K_θ (расчет) в зависимости от диапазона ММ		
			10^4-10^5	$10^4-5 \cdot 10^5$	$10^5-5 \cdot 10^5$
Полиизобутилен – бензол	0,53	8,3	10,3	10,6	11,0
ПВХ – циклогексан	0,85	1,16	8,6	11,2	15,5

Принимая во внимание хорошо обоснованный факт линейной зависимости z от $M^{1/2}$ [4], а также уравнения (1)–(4), можно найти K_θ , составив и решив систему уравнений

$$K_\eta M_i^a = K_0 M_i^{0,5} + K_1 M_i^1 + K_2 M_i^{1,5} + \dots, \quad (5)$$

где $i=1, 2, 3, \dots$; M_i – дискретные значения ММ из диапазона изменения ММ полимера.

С целью проверки работоспособности предлагаемый метод расчета K_θ апробировали с использованием информации, заимствованной из многих литературных источников. В абсолютном большинстве случаев вычисленные значения K_θ хорошо согласуются со значениями K_θ , полученными на основе вискозиметрических измерений в θ -растворителях. Иллюстративные данные приведены в табл. 1.

Во всех приводимых примерах значения K_θ рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программы [5], выполненной на языке АЛГОЛ и реализованной в трансляторе ТА-1М ЭВМ М-222. При этом соответствующие диапазоны изменения ММ разбивали на 100 равных частей, каждой из которых соответствовало одно уравнение вида (5) с тремя, включая K_θ , коэффициентами.

При применении предлагаемого метода расчета K_θ важно иметь в виду ограничения применимости функций $\alpha_\eta^3(z)$ вида (3), определяемых соответствующими теориями исключенного объема. Эти ограничения не допускают использования в расчетах слишком больших и малых значений ММ (теории справедливы при небольших z и предполагают цепи «гауссовыми»), а также констант Марка – Куна – Хаувинка, полученных в очень хороших растворителях.

В табл. 2 приведены значения K_θ , вычисленные для плохого и хорошего растворителей по различным наборам M_i , участвующим в формировании системы (5). Вариация диапазонов ММ, в которых выбирали значения M_i , существенно сказывается на решении для хороших растворителей ($a > 0,7$), но лишь незначительно в случае плохих растворителей ($a < 0,65$).

Очевидно процедура нахождения K_θ будет более корректной при использовании в расчете не дискретных значений ММ M_i , а ММР. В этом случае, разбив диапазон изменения ММ полимера на n частей и предполагая, что вклады отдельных макромолекул в величину характеристической вязкости аддитивны (т. е. полагая,

что справедливо $[\eta] = K_\eta \int_0^\infty M^a q_w(M) dM$, где $q_w(M)$ – весовая дифференциальная

функция ММР), а также, приняв во внимание уравнения (1) – (4), нетрудно получить выражение, аналогичное формуле (5)

$$K_\eta \mu_i^a = K_0 \mu_i^{0,5} + K_1 \mu_i^1 + K_2 \mu_i^{1,5} + \dots$$

Здесь $i=1, 2, 3, \dots, n$, $\mu_i^a, \mu_i^{0,5}, \mu_i^1, \mu_i^{1,5}$ – моменты ММР соответствующих порядков. По

определению момент произвольного порядка p выражается как $\mu^p = \int_0^\infty M^p q_w(M) dM$.

Такой подход однако предполагает использование ЭВМ. Решение системы трех уравнений вида (5) позволяет ориентировочно оценить значения K_θ с помощью ручного счета. С учетом этого обстоятельства предлагаемый метод расчета K_θ представляется как один из наиболее простых методов определения K_θ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул/Под ред. Волькенштейна М. В. М.: Мир, 1971, с. 50.
2. Van Krevelen O. W., Hofitzger P. J. J. Appl. Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 1409.
3. Рафиков С. Р., Бурдов В. П., Моисов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
4. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions/Ed. Stuart Alan Rice. N. Y.-Evanston - San-Francisco - L.: Hurper and Row Publ., 1971.
5. Таврин А. Е., Андреев О. П., Гурyleва А. А. Алгоритмы и программы. Информ. бюл. ГФАП СССР. М.: ВНИИЦентр, 1980, № 3 (35), П 004215.
6. Fox T. G., Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 5, p. 1909.
7. Fox T. G., Flory P. J. J. Phys. and Colloid Chem., 1949, v. 53, № 2, p. 197.
8. Matsumoto T., Nishioka N., Fujita H. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 1, p. 23.
9. Polymer Handbook Solution Properties/Ed. Brandrup J., Immergut E. N. Y.-L.-Sydney: Wiley - Intersci. Publ., 1966, v. 4, p. 12.
10. Oth J., Desreux V. Bull. Soc. chem. Belges, 1954, v. 63, № 5-7, p. 285.
11. Андреев О. П., Гурyleва А. А., Таврин А. Е. Высокомолек. соед., А, 1982, т. 24, № 6, с. 1334.
12. Тарасова Г. И., Павлова С. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 3, с. 219.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
22.III.1983

ON DETERMINATION OF UNPERTURBED CONSTANT K_0 FROM DATA OF VISCOMETRY IN NON-IDEAL SOLVENTS

Andreev O. P., Tavrín A. Ye., Guryleva A. A.

Summary

The possibility of calculation of viscometry constant K_0 with the aid of solution of semiempirical system of equations: $K_\eta M_i^a = K_0 M_i^{0.5} + K_1 M_i^{1.1} + K_2 M_i^{1.5} + \dots$, is shown ($i=1, 2, 3, \dots$; K_η and a are the constants of Mark-Kuhn-Howink equation; M_i are the discrete values of MM from the range of the change of MM of a polymer; K_1, K_2, \dots are constants).