

УДК 541(24+64).532.135

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2001 г. В. И. Луховицкий, А. И. Карпо

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”. Обнинский филиал  
249033 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 14.08.2000 г.

Принята в печать 19.02.2001 г.

Установлено, что время истечения раствора полимера в интервале концентраций, исследуемых при вискозиметрии, является линейной функцией концентрации полимера в соответствии с уравнением Эйнштейна-Симха. При этом время истечения раствора при концентрации полимера, стремящейся к нулю  $\tau_{\eta}$ , в общем случае не совпадает со временем истечения чистого растворителя  $\tau_0$ . При отношении времени истечения раствора полимера к  $\tau_{\eta}$ , а не к  $\tau_0$ , как это предусматривается существующим методом, приведенная вязкость не зависит от концентрации полимера и равна характеристической вязкости. Преимущество описанного метода особенно существенно при определении характеристической вязкости сверхвысокомолекулярных полимеров.

Характеристическую вязкость полимеров  $[\eta]$  определяют, экстраполируя зависимость приведенной вязкости полимера  $\eta_{\text{пр}}$  от концентрации его раствора с к нулевой концентрации. В большинстве случаев эта зависимость имеет линейный характер и нахождение  $[\eta]$  не представляет затруднений. Однако при низких значениях  $c$  (обычно ниже 0,1 г/дл) зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  от  $c$  не всегда линейна. Относительно причин появления таких аномалий высказываются различные предположения [1–3]. Авторы [2] считают, что при низких концентрациях полимеров (ниже критической концентрации) молекулярные клубки становятся более рыхлыми, что ведет к увеличению вязкости. При этом критическая концентрация уменьшается с ростом ММ полимера. В работе [3] рассматривается возможное влияние изменения “локальной” вязкости растворителя (вблизи молекул полимера) вследствие взаимодействия Ван-дер-Ваальса между молекулами растворителя и молекулами полимера. Однако, по мнению авторов, к заметному изменению величины  $[\eta]$  данное явление приводит только в случае низкомолекулярных полимеров.

E-mail: FCI@meteo.ru (Луховицкий Владимир Исаакович).

На ходе кривой  $\eta_{\text{пр}} - c$  может сказываться также адсорбция полимера на стенках капилляра вискозиметра, концевые эффекты в вискозиметре и т.д.

Авторами [3] приведен ряд уравнений, описывающих зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  от  $c$  и позволяющих представить эту зависимость в линейном виде, что облегчает экстраполяцию  $\eta_{\text{пр}}$  к значению  $\eta_{\text{пр}0}$ , соответствующему  $c = 0$ . Само наличие столь большого количества таких уравнений свидетельствует о том, что отклонения зависимости  $\eta_{\text{пр}} - c$  от линейности (и тем более от нулевого угла наклона прямой) встречаются достаточно часто. Вискозиметрические измерения рекомендуют проводить при относительной вязкости раствора полимера  $\eta_{\text{отн}}$  в интервале 1,1–1,6. Верхняя граница интервала определяется тем, что при более высоких значениях  $\eta_{\text{отн}}$  возможно существенное взаимодействие между макромолекулярными клубками, нижняя – наблюдаемыми аномалиями в разбавленных растворах полимеров. В случае высокомолекулярных и сверхвысокомолекулярных полимеров нижняя граница этого интервала достигается при концентрации раствора полимера

Сопоставление характеристических вязкостей полимеров, определенных общепринятым методом и по методу Мунка

№ Опыт,	Полимер	Растворитель	$\tau_u$	$\tau_0$	[ $\eta$ ] <sub>и</sub>	[ $\eta$ ]	Интервал концентраций полимера, г/дл	$\tau_u/\tau_0$	$ \frac{\beta - 1}{c} $
			с		дл/г				
1	ПС	Толуол	52.3	54.0	20.64	16.5	0.010–0.029	0.97	1.500
2	ПММА	»	68.5	70.0	1.60	1.25	0.130–0.350	0.98	0.090
3	»	»	116.5	119.4	9.15	6.5	0.016–0.068	0.97	0.580
4	ПВС	ДМФА (10%)–H <sub>2</sub> O	85.1	87.6	2.60	–*	0.090–0.200	0.97	0.200
5	»	»	134.5	139.8	2.60	–*	0.070–0.180	0.96	0.320
6	»	»	188.7	232.0	5.27	2.23	0.120–0.200	0.81	1.200
7	»	»	94.0	94.0	2.10	2.1	0.080–0.200	1.00	0
8	ПВА	Ацетон	95.6	128.3	7.97	2.1	0.100–0.300	0.75	1.270
9	»	»	181.8	193.6	3.07	2.1	0.069–0.208	0.94	0.430
10	ПАН	ДМФА	88.5	96.2	18.16	–*	0.050–0.017	0.92	2.400
11	Полиакриламид	1 M NaNO <sub>3</sub> в воде	42.5	43.6	3.06	2.5	0.048–0.970	0.97	0.410
12	ЭГА	Толуол	67.0	70.6	7.37	5.2	0.039–0.100	0.95	0.710
13	1,4-Цис-полиизопрен [3]	»	160.8	171.9	2.35	1.7	0.140–0.380	0.93	0.270
14	Полибутилакрилат	ДМФА	92.3	96.1	6.52	5.1	0.040–0.080	0.96	0.650
15	Человеческий альбумин [4]	Фосфатный буфер	203.4	209.4	0.049	–*	0.300–1.900	0.97	0.027

\* Линейная экстраполяция затруднена.

менее 0.1 г/дл, когда аномальный ход зависимости  $\eta_{пр}-c$  наблюдается достаточно часто.

В работе Munk [4] для водных растворов денатурированного человеческого альбумина отмечено резкое отклонение зависимости  $\eta_{пр}-c$  от линейности при концентрациях полимера менее 0.7 г/дл. Автор предложил метод определения [ $\eta$ ], основанный на линейном характере зависимости времени истечения полимерного раствора  $\tau$  от  $c$ . Такая зависимость следует из уравнения Эйнштейна–Симха при отсутствии взаимодействия между макромолекулярными клубками в растворе. По мнению Munk, отклонение зависимости  $\eta_{пр}-c$  от линейности обусловлено адсорбцией полимера на стенах капилляра вискозиметра и влиянием поверхностного натяжения раствора. Для устранения связанных с этим трудностей определения корректного значения  $\eta_{пр0}$  автор предложил метод, основанный на том, что вместо измеряемого времени истечения чистого растворителя  $\tau_0$  ис-

пользуется время истечения растворителя  $\tau_u$ , находимое экстраполяцией концентрационной зависимости времени истечения раствора  $\tau$  к нулевой концентрации. Зависимость  $\tau-c$  для водного раствора денатурированного человеческого альбумина имела линейный характер, а величина  $\tau_u$  оказалась заметно ниже, чем  $\tau_0$  (на ~6 с). Рассчитанные с учетом  $\tau_u$  значения  $\eta_{пр}$  практически не изменялись с концентрацией полимера и принимались равными характеристикской вязкости полимера ( $[\eta] = 0.04$  дл/г).

По нашему мнению, независимо от возможных причин аномального хода кривой  $\eta_{пр}-c$ , метод, предложенный Munk, целесообразно широко использовать при определении [ $\eta$ ], особенно в случае высокомолекулярных и сверхвысокомолекулярных полимеров, когда концентрация полимеров в растворе мала (<0.1 дл/г) и наблюдаются аномальные зависимости  $\eta_{пр}-c$ .

Нами сопоставлены для ряда полимеров характеристические вязкости  $[\eta]$  и  $[\eta]_n$ , определенные стандартным способом и по методу Мунка. Измерения времени истечения растворов полимеров проводили в вискозиметре Уббелоде.

Результаты представлены в таблице и на рис. 1, 2. На рис. 1 показаны зависимости  $\tau - c$  для одного и того же образца ПВС в 10%-ном водном растворе ДМФА, полученные в двух вискозиметрах с различными временами истечения растворителя (87.6 и 139.8 с). Видно, что, как и в работе [4], зависимость времени истечения от концентрации описывается уравнением

$$\tau = \tau_n + ac, \quad (1)$$

а время истечения чистого растворителя  $\tau_0$  превышает значение  $\tau_n$ , полученное экстраполяцией  $\tau$  к нулевой концентрации полимера.

Приведенная вязкость  $\eta_{\text{пр} n}$  описывается следующим образом:

$$\eta_{\text{пр} n} = \left( \frac{\tau}{\tau_n} - 1 \right) c^{-1} \quad (2)$$

Подставляя  $\tau$  из выражения (1), получаем

$$\eta_{\text{пр} n} = \left( \frac{\tau_n + ac}{\tau_n} - 1 \right) c^{-1} = \frac{a}{\tau_n} = [\eta]_n \quad (3)$$

Таким образом,  $\eta_{\text{пр} n}$  не зависит от концентрации полимера и равна характеристической вязкости  $[\eta]_n$ . Предлагаемый в настоящей статье усовершенствованный метод Мунка сводится к нахождению методом наименьших квадратов коэффициентов линейной зависимости  $\tau$  от  $c$  и расчету  $[\eta]_n$  по уравнению (3).

Как видно из рис. 2, величины  $[\eta]_n$ , рассчитанные по формуле (3), и значения  $\eta_{\text{пр} n}$ , определенные по экспериментальным точкам (по выражению (2)), хорошо согласуются с различными временами истечения растворителя. На этом же рисунке показана зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  от  $c$ , рассчитанная по времени истечения чистого растворителя. Видно, что экстраполяция этой зависимости к  $c = 0$  осложнена ее нелинейностью, а соответствую-

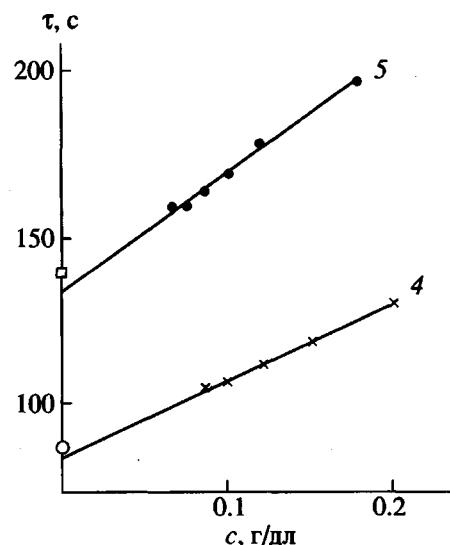


Рис. 1. Зависимости времени истечения раствора ПВС в 10%-ном водном растворе ДМФА от концентрации полимера, измеренные в вискозиметрах с различными  $\tau_0$ . Прямые – линейные аппроксимации данных, соответствующие уравнению (1). Светлые точки на оси ординат – значения  $\tau_0$ . Здесь и на рис. 2 номера прямых соответствуют номерам опытов в таблице.

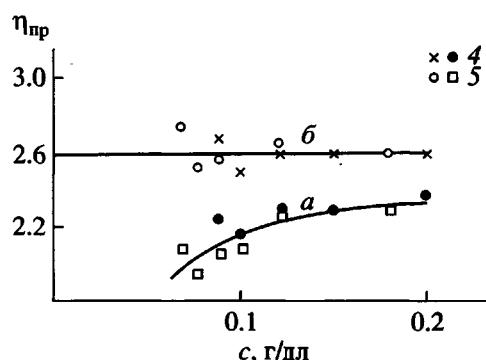


Рис. 2. Зависимости от  $\eta_{\text{пр}}$  от  $c$ , найденные из данных рис. 1 стандартным способом (a) и по методу Мунка (b).

щее значение характеристической вязкости  $[\eta]$  должно быть ниже, чем  $[\eta]_n$ .

Аналогичные зависимости получены нами для растворов ПС и ПММА в толуоле, поливинилцетата в ацетоне, ПАН в ДМФА, полиакриламида в 1 М водном растворе нитрата натрия, полибутилакрилата в ДМФА и для растворов сополимера 2-этилгексилакрилата с акрилонитрилом в толуоле. Такие же зависимости построены для растворов цисполизопрена в толуоле, по данным [3], и для человеческого альбумина в фосфатном буфере, по

данным [4]. Совпадение значений  $[\eta]_n$  и отношений  $\tau_n/\tau_0$  для одного и того же образца ПВС при измерении в двух вискозиметрах с существенно различными временами истечения растворителя (таблица, опыты 4 и 5) свидетельствует о том, что характеристическая вязкость, определенная по методу Мунка, отражает свойства исследуемых растворов полимеров и не зависит от характеристик измерительного прибора (вискозиметра).

Если при расчете приведенной и характеристической вязкости общепринятым способом учесть, линейный характер зависимости  $\tau$  от  $c$ , то используя выражение (1), получим

$$\eta_{np} = \left( \frac{\tau}{\tau_0} - 1 \right) c^{-1} = \left( \frac{\tau_n + ac}{\tau_0} - 1 \right) c^{-1} = \frac{\beta - 1}{c} + \frac{a}{\tau_0}, \quad (4)$$

где  $\beta = \tau_n/\tau_0$ .

В этом случае  $\eta_{np}$  состоит из двух слагаемых: независимой от  $c$  величины  $\frac{a}{\tau_0}$  и переменной величины  $\frac{\beta - 1}{c}$ . Выражение (4) позволяет объяснить аномалии в зависимости  $\eta_{np}$  от  $c$ , наблюдаемые при малых концентрациях полимера. Если концентрация полимера достаточно велика,

$\left| \frac{\beta - 1}{c} \right| \ll \frac{a}{\tau_0}$ , зависимость  $\eta_{np}$  от  $c$  описывается прямой, параллельной оси абсцисс. При малых значениях  $c$  величина  $\left| \frac{\beta - 1}{c} \right|$  гиперболически растет по мере уменьшения  $c$ , что приводит к аномальному снижению  $\eta_{np}$  по сравнению с  $[\eta]_n$ .

В таблице даны значения  $\beta$ , интервал концентраций растворов полимеров, в котором определяли  $[\eta]_n$  и величина  $\left| \frac{\beta - 1}{c} \right|$ , где  $\bar{c}$  – среднее значение концентрации полимера в исследуемом интервале. Данные, показанные в таблице, подтверждают справедливость выражения (4).

Значения  $\beta$  для отдельных измерений колеблются от 1 до 0.81. При этом  $\beta$  для высокомолекулярных полимеров в большинстве случаев меньше, чем для полимеров с относительно низкой ММ, а значения  $\left| \frac{\beta - 1}{c} \right|$  и разность  $[\eta]_n - [\eta]$  всегда выше.

Следует подчеркнуть, что в величину  $\left| \frac{\beta - 1}{c} \right|$  входит среднее значение концентрации полимера в исследуемом интервале, тогда как необходимо проводить расчет для конкретных точек зависимости  $\eta_{np}$  –  $c$ . Несмотря на некоторую условность такого подхода, область изменения величины  $\left| \frac{\beta - 1}{c} \right|$  можно разделить на два интервала. В первом (от 0 до 0.2–0.3) разность  $[\eta]_n - [\eta]$  сравнительно мала, а во втором (от 0.4 до 1.5–1.7) она составляет несколько дл/г. Первый интервал значений  $\left| \frac{\beta - 1}{c} \right|$  соответствует сравнительно низкомолекулярным полимерам, а второй – высокомолекулярным и сверхвысокомолекулярным полимерам.

Причины различий между  $\tau_n$  и  $\tau_0([\eta]_n$  и  $[\eta])$  в настоящее время не ясны. По нашему мнению, это может быть связано с различиями во взаимодействии между растворителем и макромолекулами (и соответственно в условиях течения растворителя) вне и внутри макромолекулярных клубков. При этом условия течения внутри клубка не зависят от концентрации полимера и остаются постоянными при любых степенях разбавления.

Вместе с тем, независимо от возможных причин различия между  $\tau_n$  и  $\tau_0$ , усовершенствованный метод Мунка позволяет определять величину характеристической вязкости точнее, чем по общепринятым способам, особенно в случае высокомолекулярных и сверхвысокомолекулярных полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Boyer R. F., Spenser R. S. // J. Polym. Sci. A. 1950. № 5. P. 3375.
3. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
4. Munk P. // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1960. 25. № 11. P. 2715.

## Determination of Intrinsic Viscosity of High-Molecular-Mass and Superhigh-Molecular-Mass Polymers

V. I. Lukhovitskii and A. I. Karpo

*Karlov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch),  
Obninsk, Kaluga oblast, 249033 Russia*

**Abstract**—It was established that, in the concentration range accessible for viscometry, the efflux time of a polymer solution is a linear function of the polymer concentration. This is consistent with the Einstein–Smh equation. In the general case, the efflux time of a solution with a polymer concentration tending to zero  $\tau_e$  does not coincide with the efflux time of the pure solvent  $\tau_0$ . When the efflux time of a polymer solution is reduced by  $\tau_e$  rather than by  $\tau_0$  (as is done in the standard method), the reduced viscosity becomes independent of the polymer concentration and equal to the intrinsic viscosity. The advantages of the proposed method are especially important for the determination of the intrinsic viscosity of superhigh-molecular-mass polymers.