Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. В. ФРИСМАН и Л. Ф. ШАЛАЕВА

СВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ДЛЯ ПОЛИДИХЛОРСТИРОЛА В ТОЛУОЛЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 XI 1954)

Экспериментальная формула $[\eta] = kM^{\alpha}$, связывающая молекулярный вес полимера M и характеристическую вязкость $[\eta]$, удобна на практике для нахождения молекулярного веса ввиду несложности и точности определения $[\eta]$. Данная работа проведена с целью получения формулы для определения молекулярного веса полидихлорстирола по вискозиметрическим измерениям. Были определены молекулярные веса по светорассеянию для 9 фракций полидихлорстирола в интервале M 71000—660000, получены значения характеристических вязкостей фракций в толуоле и найдена формула, связывающая $[\eta]$ и M.

Определение молекулярного веса по светорассеянию проводилось согласно зависимости

$$H\frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc,$$

полученной Дебаем для растворов полимера ([1]), где c — концентрация в г/см³; τ — мутность, равная разности мутностей раствора и растворителя;

$$H = \frac{32\pi^3}{3}\frac{n_0^2}{N_0\lambda^4}\left(\frac{n-n_0}{c}\right)^2;$$

n_0 — показатель преломления растворителя; n — показатель преломления раствора; N_0 — число Авогадро; λ — длина волны света.

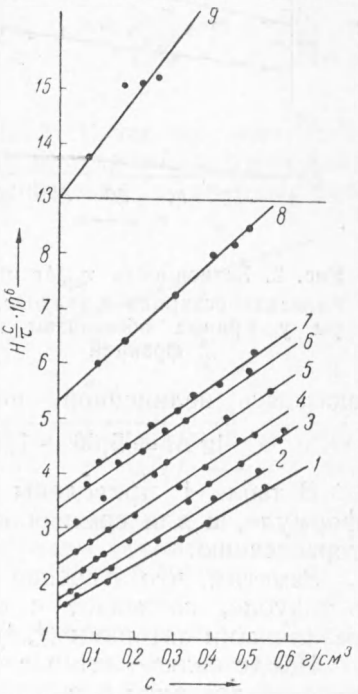


Рис. 1. Зависимость $H\frac{c}{\tau}$ от c для полидихлорстирола в четыреххлористом углероде. Цифры у кривых обозначают номера фракций

Из формулы видно, что для определения M достаточно определить разность показателей преломления раствора и растворителя $n - n_0$ и изучить концентрационную зависимость мутности τ. Поправка на асимметрию светорассеяния не вводилась, так как в интервале рассматриваемых молекулярных весов поправка незначительна по сравнению с ошибками определения M.

Определение $n - n_0$ проводилось на рефрактометре с дифференциальной призмой. Измерение мутности растворов проводилось на поляризационном нефелометре, конструкция которого описана ранее ([2]). Зависимость τ от концентрации определялась путем сравнения ярко-

сти рассеянного света 1% раствора и разбавленных растворов. Абсолютные значения мутностей получались сравнением интенсивности рассеяния 1% раствора и сероуглерода, для которого мутность принималась равной $9 \cdot 10^{-4}$ для $\lambda = 5{,}5 \cdot 10^{-5}$ см. В качестве растворителя в опытах по светорассеянию применялся четыреххлористый углерод.

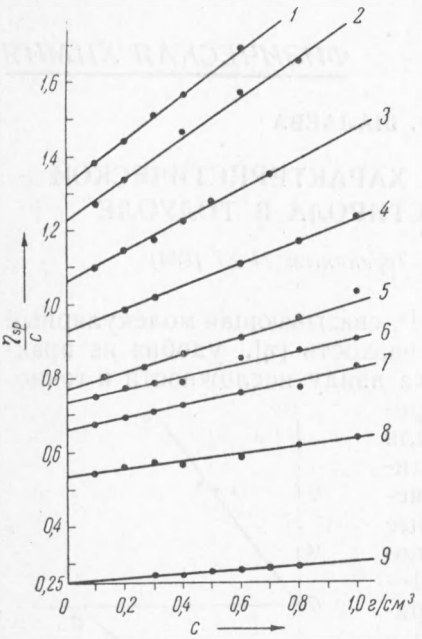


Рис. 2. Зависимость η_{sp}/c от c для полидихлорстирола в толуоле. Цифры у кривых обозначают номера фракций

Результаты таких измерений представлены на рис. 1, а значения полученных молекулярных весов — в табл. 1.

Из графиков определены вириальные коэффициенты B, величины которых также приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что при не слишком больших изменениях молекулярных весов значения вириальных коэффициентов остаются постоянными. Лишь для двух крайних точек при уменьшении молекулярного веса в ~ 9 раз значение вириального коэффициента увеличивается в ~ 2 раза.

Относительные вязкости растворов полидихлорстирола в толуоле при 21° были измерены в вискозиметре Оствальда, помещенном в термостат с терморегулятором, позволяющим сохранять постоянство температуры с точностью до $\pm 0{,}02°$. Время течения толуола через капилляр составляло 2 мин. 53 сек. Результаты вискозиметрических измерений представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Из построенного для зависимости $\lg M$ от $\lg [\eta]$ графика, которая в пределах экспериментальных ошибок оказалась нелинейной, получаем:

$$\lg M = 5{,}66 + 1{,}45 \lg [\eta] \quad \text{или} \quad [\eta] = 1{,}26 \cdot 10^{-4} M^{0{,}69}.$$

В табл. 1 приведены молекулярные веса, вычисленные по этой формуле, и для сравнения молекулярные веса, определенные по светорассеянию.

Заметим, что значение α, полученное нами для полидихлорстирола в толуоле, совпадает с α для полистирола в толуоле, полученным различными авторами ([3], [4]).

Представляет интерес сравнить экспериментальные значения среднего квадратичного расстояния между концами макромолекулы с теоретическими значениями, полученными в предположении полной свободы вращения вокруг валентных связей молекулярной цепи.

Теоретическое значение среднего квадратичного расстояния рассчитывалось по известной формуле:

$$\overline{h}^2 = l^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} 2z,$$

где l — длина C — C-связи, z — степень полимеризации, ϑ — угол, дополнительный до валентного.

Для получения экспериментальных значений $\overline{h}^2$ были вычислены радиусы гидродинамически эквивалентных сфер по формуле ([5])

$$R_\eta^3 = \frac{[\eta] 30M}{\pi N_0} \frac{2{,}5}{\varphi(\sigma)};$$

коэффициент экранирования $\varphi(\sigma)$ полагался равным 2,5. Величины $\sqrt{\overline{h^2}}$ определялись согласно соотношению

$$\overline{h^2} = 6\overline{R^2}, \qquad (6)$$

справедливому для линейной цепи ([6]).

Таблица 1

№№ фракций	M по светорасс.	$[\eta]$, $\frac{100\ см^3}{2}$	$B \cdot 10^4$	M по вязкости	$h_{своб.\ вращ.} \times 10^8$, см	$h_{эксп} \cdot 10^8$, см	$\frac{h_{эксп.}}{h_{своб.\ вращ.}}$
1	667000	1,32	2,03	680000	1,91	5,9	3,09
2	606000	1,21	2,2	602000	1,82	5,56	3,05
3	510000	1,06	2,4	497000	1,67	5,02	3,00
4	424000	0,92	2,5	401000	1,53	4,49	2,94
5	351000	0,77	2,5	312000	1,39	3,99	2,87
6	291000	0,73	2,5	289000	1,26	3,68	2,92
7	275000	0,66	2,5	247000	1,23	3,48	2,83
8	185000	0,54	3,3	184500	1,00	2,84	2,84
9	71000	0,25	4,8	61240	0,62	1,59	2,57

Полученные значения $h_{эксп}$ помещены в табл. 1; там же дано отношение $h_{эксп} / h_{теор}$. Для всех фракций полидихлорстирола это отношение близко к 3 (некоторое уменьшение этого отношения с уменьшением молекулярного веса указывает на негауссовость молекулярной цепочки). Подобные результаты получены в исследованиях вязкости фракций полистирола в толуоле, проведенных в нашей лаборатории, а также при изучении асимметрии светорассеяния этих растворов.

Таким образом, можно заключить, что замещение двух атомов водорода атомами хлора в молекуле полистирола практически не влияет на гибкость его молекулярной цепи.

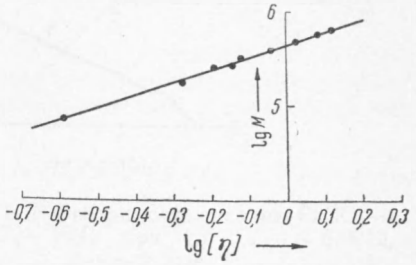


Рис. 3. Зависимость $\lg M = f(\lg[\eta])$ для растворов фракций полидихлорстирола в толуоле

Настоящая работа выполнена в лаборатории проф. В. Н. Цветкова, которому приносим глубокую благодарность за ценные консультации. Выражаем глубокую благодарность А. В. Кон, любезно предоставившей нам изготовленные ею фракции полидихлорстирола.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
29 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Debye, J. Appl. Phys., **4**, 388 (1944). [2] Э. В. Фрисман, К. Г. Киселева, ДАН, **74**, 221 (1950). [3] T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2319 (1943). [4] P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys., **18**, 830 (1950). [5] P. Debye, A. M. Bueche, ibid., **16**, 573 (1948). [6] P. Debye, ibid., **14**, 636 (1946).