

## Характеристическая вязкость растворов полимеров

Физические свойства и характеристики полимеров (например, вязкость и др.) зависят от их химического строения, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, наличия низкомолекулярных примесей и модифицирующих добавок. Полимеры одинакового химического строения, полученные в разных условиях, могут отличаться по физико-механическим свойствам, так как они неоднородны по молекулярной массе. Определение этих свойств позволяет сделать выводы о строении полимеров, их молекулярной массе, молекулярно-массовом распределении и подобрать условия переработки.

Различают среднечисловую, среднемассовую и средневязкостную молекулярную массу полимеров. Средневязкостная молекулярная масса  $M_v$  измеряется методами вискозиметрии.

Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широкой области значений молекулярных масс. Этот метод является косвенным и требует определения констант в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярной массы по уравнению Марка – Хаувинка – Куна.

Сущность метода определения вязкости разбавленных растворов полимеров заключается в измерении времени истечения разбавленных растворов полимеров через капилляр вискозиметра, равных объемов разбавленных растворов полимера ( $\tau$ ) и растворителя ( $\tau_0$ ) через капилляр одного и того же вискозиметра при постоянной температуре и определении следующих вязкостных характеристик:

- динамической вязкости разбавленных растворов полимеров ( $\eta$ ) или растворителя ( $\eta_0$ ) в сП:

$$\eta = K \cdot \rho \cdot \tau, \quad \eta_0 = K \cdot \rho_0 \cdot \tau_0$$

где  $K$  – постоянная вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ ;

$\rho, \rho_0$  – плотность раствора полимера или растворителя при температуре испытания,  $\text{г}/\text{см}^3$ , определяемая по справочнику или пикнометрическим методом;

$\tau, \tau_0$  – время истечения раствора полимера и растворителя, с.

- отношения вязкостей раствора и растворителя (относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$ ):

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

или отношения времени истечения раствора полимера ( $\tau$ ) к времени истечения растворителя ( $\tau_0$ ):

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

(при концентрации раствора полимера не более  $0,01 \text{ г}/\text{см}^3$ :  $\rho \approx \rho_0$  и  $\eta \approx \tau$ )

- относительного инкремента вязкости (удельной вязкости  $\eta_{уд}$ ):

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1$$

- числа вязкости (приведенной вязкости  $\eta_{пр}$ ) в см<sup>3</sup>/г:

$$\eta_{пр} = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{C} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

- логарифмического числа вязкости ( $\eta_{лог}$ ) в см<sup>3</sup>/г:

$$\eta_{лог} = \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{C} = \frac{\ln \eta_{отн}}{C}$$

- предельного числа вязкости (характеристической вязкости  $[\eta]$ ) в см<sup>3</sup>/г:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 * C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{C}$$

**Характеристической вязкостью  $[\eta]$  называют предельное значение приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  при концентрации раствора, стремящейся к нулю.**

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  (или Предельное число вязкости) определяют графической экстраполяцией приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  (или числа вязкости) или логарифмического числа вязкости  $\eta_{лог}$  на нулевую концентрацию.

Число вязкости (или приведенную вязкость  $\eta_{пр}$ ) и логарифмическое число вязкости вычисляют для четырех растворов различных концентраций.

Строят график зависимости ( $\eta_{пр}$ ) и ( $\eta_{лог}$ ) от концентрации растворов. Через экспериментальные точки проводят прямую, экстраполируя ее на нулевую концентрацию, и находят по отсекаемой ординате предельное число вязкости (или характеристическую вязкость  $[\eta]$ ).

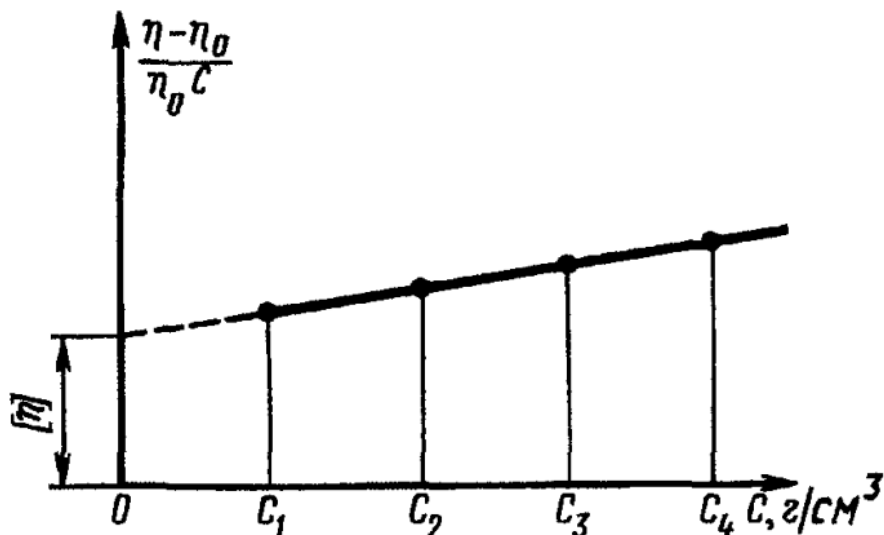


РИС 1 Зависимость приведенной вязкости от концентрации

Для определения молекулярной массы пользуются формулой Марка – Хаувинка – Куна, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где  $K$  и  $\alpha$  – константы для данной системы полимер-растворитель, зависящие от температуры, значения которых для ряда полимеров приведены в таблицах.

Подставляя значение  $[\eta]$  в уравнение Марка – Хаувинка – Куна, вычисляют средневязкостную молекулярную массу  $M_v$ .

Определение характеристической вязкости  $[\eta]$  графической экстраполяцией приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  или логарифмического числа вязкости  $\eta_{лог}$  на нулевую концентрацию может быть выполнено двумя методами:

- 1) Метод параллельных измерений: Несколько капиллярных вискозиметров (например, стандартных Уббелюде или др.), входящих в состав автоматической системы и работающих параллельно и независимо друг от друга, заполняются пробами растворов полимера с различными концентрациями. Эти растворы заблаговременно готовятся вне термостата и вводятся в капиллярные вискозиметры. Пробы с различной концентрацией могут измеряться почти одновременно. Количество точек измерения определяется числом измерительных мест системы. Главное преимущество параллельного метода – малые затраты времени для определения характеристической вязкости. Недостаток состоит в том, что все растворы полимеров с различными концентрациями должны быть подготовлены заранее.

- 2) Метод последовательного разбавления: В этом методе раствор полимера в капиллярном вискозиметре автоматически разбавляется до требуемой концентрации перед каждым последующим измерением. Для реализации такого подхода с помощью автоматической системы достаточно одного измерительного места со специальным вискозиметром Уббелоде, одной автоматической бюретки и магнитной мешалки. Пробы разбавляют непосредственно в вискозиметре. После каждого изменения концентрации раствора магнитная мешалка ускоряет термостатирование и гомогенизацию пробы. Недостаток метода в сравнении с параллельными измерениями заключается в гораздо более длительном времени анализа, так как пробы с различными концентрациями должны измеряться последовательно. В результате растет риск улетучивания растворителя, что может привести к ошибкам при определении концентрации, в особенности это относится к последнему измерению.

Одноточечные методы: Кроме того, известны различные приближенные методы для вычисления характеристической вязкости по одной точке (с одной концентрацией раствора). Главное преимущество этих методов – они проводятся очень быстро. Недостаток их в том, что речь идет о приближенных решениях с ограниченным применением и точностью.

Для определения характеристической вязкости по одной точке предложено много эмпирических уравнений, которые с разной степенью приближения отвечают поставленной задаче: Соломона–Сюита, Шульца–Блашке, Бильмейера, Хаггинса, Мартина, Марона.