

О ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

В. С. СМОРОДИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Обычно в уравнениях зависимости вязкости от состава раствора концентрацию выражают в мольных долях [1, 2]. При выражении последних через весовые единицы устанавливается зависимость вязкости раствора от молекулярного веса компонентов раствора. Это обстоятельство может быть использовано для теоретической разработки метода определения молекулярного веса растворенного вещества на основе измерений вязкости растворов различных классов, для которых известны закономерности, которым подчиняется вязкость. Такие расчеты для идеальных смесей жидкостей основаны на законе аддитивности логарифма вязкости [3]. В данной работе рассматриваются некоторые закономерности вязкости регулярных растворов.

Зависимость вязкости от состава двойной регулярной смеси жидкостей выражается уравнением [2]:

$$\eta = \eta_1 N_1^2 + \eta_2 N_2^2 + 2a_{12} N_1 N_2, \quad (1)$$

где η_1 , η_2 и N_1 , N_2 — вязкость и мольные доли в растворе 1 и 2 компонентов соответственно; a_{12} — коэффициент „взаимной“ вязкости, не зависящий от состава раствора. Из уравнения (1) получаем:

$$a_{12} = \frac{\eta_1 - \eta_1' N_1^2 - \eta_2' N_2^2}{2N_1 N_2}. \quad (1a)$$

Рассмотрим на изотерме вязкости две точки, удовлетворяющие условию: $N_2' + N_2'' = 1$ (рис. 1). Учитывая, что для таких двух точек справедливо соотношение $N_1' N_2'' = N_1'' N_2'$, из уравнений (1a) для двух смесей путем исключения a_{12} можно получить выражения:

$$\frac{\eta_1'' - \eta_1'}{N_2'' - N_2'} = \eta_2 - \eta_1 = \operatorname{tg} \alpha; \quad (2)$$

$$\eta_1'' - [\eta_1 + N_2''(\eta_2 - \eta_1)] = \eta_1' - [\eta_1 + N_2'(\eta_2 - \eta_1)]; \quad \Delta\eta_{\text{адд}}'' = \Delta\eta_{\text{адд}}';$$

$$\Delta\eta_{\text{адд}} = N_1 N_2 [2a_{12} - (\eta_1 + \eta_2)].$$

Отсюда для регулярных растворов могут быть сделаны следующие выводы:

1. Изотерма $\Delta\eta_{\text{адл}}-N_2$ симметрична, т. е. экстремум наблюдается при стехиометрическом составе.

2. При значительном отклонении от аддитивности на изотерме вязкости наблюдается экстремум, причем максимум смещен в сторону более вязкого, минимум — в сторону менее вязкого компонента.

Для определения молекулярного веса M_2 растворенной жидкости по вязкости ее растворов необходимо подобрать такое значение коэффициента a_{12} , которое удовлетворяет равенству (1) для различных смесей. Ориентировочно выбираем значения a_{12} , близкие к условиям идеальной смеси [4]:

$$Q_{12}^{\text{ид}} = 2\sqrt{\eta_1\eta_2} - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} \quad (3)$$

и соответствующие значения N_2 из уравнения (1) и M_2 по формуле:

$$M_2 = M_1 \frac{\left(\frac{1}{N_2} - 1\right)}{\left(\frac{100}{g_2} - 1\right)},$$

где g_2 — весовой процент 2 компонента. Истинные значения M_2 и a_{12} соответствуют координатам точки пересечения кривых $a_{12} - M_2$ для различных смесей.

Возможность такого расчета показана на примере системы бензол-четыреххлористый углерод, которая на основании свойств компонентов может быть отнесена к регулярным растворам [5].

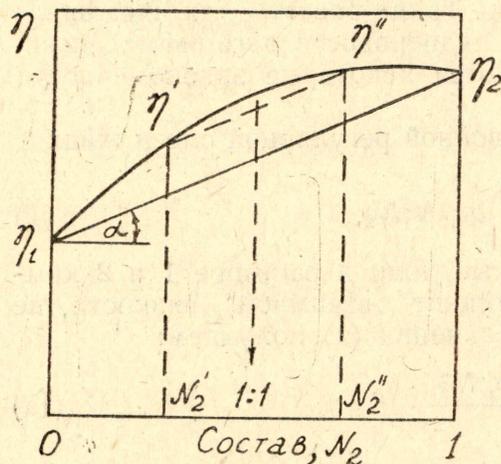


Рис. 1. Изотерма вязкости регулярной системы.

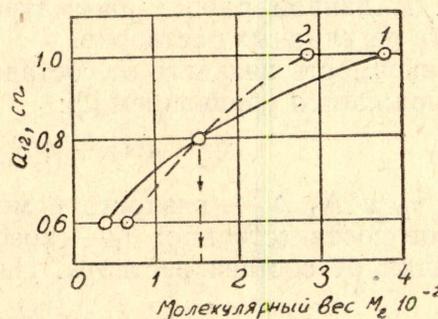


Рис. 2. Графическое определение коэффициента a_{12} и M_2 системы $C_6H_6(1) - CCl_4(2)$ по вязкости растворов при 20° . Кривые 1 и 2 для g_2 соответственно 38,9 и 64,1%.

Для этой системы $a_{12}^{\text{ид}} = 0,757 \text{ с.п.}$. Результаты расчета представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно на рис. 2, расчетный молекулярный вес M_2 равен 154 и совпадает со справочными данными, что подтверждает однозначную зависимость вязкости регулярных растворов от молекулярного веса растворенной жидкости и принятую структуру регулярных растворов [2].

Если одним из компонентов раствора является твердое вещество с неизвестным молекулярным весом M_2 , то в уравнении (1) оказывается

неизвестным три коэффициента — M_2 , a_{12} , η_2 (вязкость переохлажденной жидкости), и расчет усложняется.

Простота методики определения вязкости обусловила появление метода определения молекулярного веса полимеров по вязкости их разбавленных растворов. При этом используются эмпирические уравнения, выражающие зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса и установленные при помощи любого абсолютного метода определения молекулярных весов. Эмпирическая зависимость для полимера заданной структуры выводится для данного растворителя и температуры.

Таблица 1

Определение молекулярного веса четыреххлористого углерода по вязкости его бензольных растворов

№ п. п.	Вес %, g_2	η , <i>сн</i>	Значения N_2 при различных значениях a_{12}			Значения M_2 при различных значениях a_{12}		
			0,6	0,8	1,0	0,6	0,8	1,0
1	0,0	0,649	—	—	—	—	—	—
2	32,3	0,707	0,489	0,195	0,081	38,9	154,0	381,0
3	77,5	0,850	0,808	0,638	0,486	64,1	153,5	286,0
4	100,0	0,969	—	—	—	—	—	—

Вязкость растворов полимеров зависит не только от концентрации растворов и молекулярного веса, но также от характера взаимодействия растворителя с полимером и строения полимера, т. е. от факторов, определяющих объем, занимаемый макромолекулой в растворе.

Количественно влияние этих факторов на вязкость не установлено. Поэтому вязкость не может быть использована как абсолютный метод измерения молекулярных весов.

В данной работе сделана попытка применить закономерности вязкости регулярных растворов к атермическим системам, в которых ориентация молекул несущественна. Для определения молекулярного веса полимеров обычно используют вязкость разбавленных растворов, в которых взаимодействие цепей друг с другом ослаблено. В расчете приняты следующие допущения. Все молекулы полимера гибкие и в разбавленных растворах сворачиваются в клубки, обтекаемые растворителем; сольватные оболочки растворителя отсутствуют [6, стр. 420]. Влияние внутримолекулярного взаимодействия дальнего порядка (взаимодействие между звеньями, расположенными далеко друг от друга по цепи, но сблизившимися вследствие сворачивания цепи) на объем молекулярного клубка не учитывается.

Для разбавленных растворов полимеров уравнение (1) можно преобразовать, полагая $N_2 = \frac{C_2 M_1}{d_1 M_2}$ и $\eta_2 \gg a_{12} \gg \eta_1$,

$$\eta = \eta_1 + 2a_{12} \left(\frac{C_2 M_2}{d_1 M_2} \right) + \eta_2 \left(\frac{C_2 M_1}{d_1 M_2} \right)^2,$$

где d_1 — плотность растворителя, г/мл; C_2 — концентрация раствора, г/мл.

Выражение для приведенной вязкости принимает вид:

$$\eta_{пр.} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 C_2} = \frac{2a_{12}}{\eta_1} \left(\frac{M_1}{d_1 M_2} \right) + \frac{\eta_2}{\eta_1} \left(\frac{M_1}{d_1 M_2} \right)^2 C_2 \quad (4a)$$

что совпадает по форме с эмпирическим уравнением [6, стр. 419]

$$\eta_{\text{пр.}} = [\eta] + k C_2, \quad (46)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, зависящая от природы растворителя, молекулярного веса полимера и взаимодействия его с растворителем; k — постоянная, зависящая от природы растворителя и молекулярного веса полимера и не зависящая от взаимодействия его с растворителем. Из уравнения (4 а) следует, что определение трех неизвестных коэффициентов — M_2 , a_{12} , η_2 — по известным из опыта $[\eta]$ и k невозможно даже для более простых систем, а выразить a_{12} через η_1 и η_2 не удастся, как в случае идеальных систем. Однако более удобным для определения M_2 следует считать коэффициент k , чем $[\eta]$, так как для полимеров известна эмпирическая зависимость [6, стр. 213]:

$$\eta_2 = VM_2^{3,4}, \quad (5)$$

где V — постоянная величина, являющаяся функцией температуры. Эта зависимость справедлива в широком диапазоне молекулярных весов (от 530 до $1,5 \cdot 10^5$). Выражение для коэффициента k с учетом уравнения (5) принимает вид:

$$k = V \left[\frac{1}{\eta_{11}} \left(\frac{M_1}{d_1} \right)^2 \right] M_2^{1,4} \sim M_2^{1,4}. \quad (6)$$

Это обстоятельство может быть использовано при определении M_2 по k в зависимости от того, наблюдается ли постоянство коэффициента V для полимеров разного молекулярного веса, а также в разных растворителях. Для определения коэффициента V достаточно одного опытного значения k для одной какой-либо фракции полимера, молекулярный вес которой определен одним из абсолютных методов:

$$V = \left[\eta_{11} \left(\frac{d_1}{M_1} \right)^2 \right] \frac{k}{M_2^{1,4}}. \quad (6, a)$$

Проверка этого соотношения затрудняется тем, что большинство авторов в своих работах не приводят опытных значений коэффициентов k , а только значения $[\eta]$. Однако расчет показывает, что даже в неатермических растворах коэффициент V остается сравнительно постоянным. Так, для растворов этилцеллюлозы в ацетоне и этиловом спирте [6, стр. 426] отношение коэффициентов V равно 1,13.

Из уравнения (4а) следует, что характеристическая вязкость $[\eta]$ больше в хороших растворителях (a_{12} велико), чем в плохих, что со-

гласуется с опытными данными [6, стр. 426]. Уравнение (4а) может быть преобразовано к виду:

$$\eta_{\text{пр.}} = [\eta] + k' [\eta]^2 C_2, \quad (7)$$

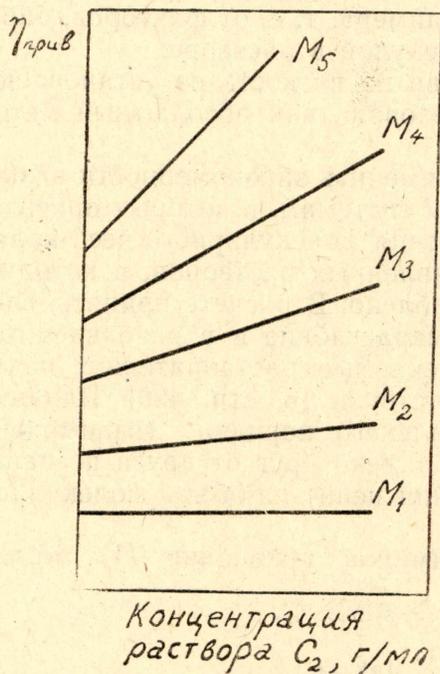


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов от концентрации полимеров различного молекулярного веса ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$).

где

$$\kappa' = \frac{\eta_2 \eta_1}{4a_{12}^2} \text{ и } \kappa = \kappa' [\eta]^2,$$

т. е. тангенс угла наклона (рис. 3) пропорционален характеристической вязкости в квадрате. В ряде работ [6, стр. 427] показано, что величина κ' больше в плохих растворителях и меньше — в хороших, что следует из полученных соотношений.

Гидродинамический расчет [6, стр. 423] показывает, что для клубков, обтекаемых растворителем $[\eta] \sim M_2^{0,5}$, тогда $a_{12} \sim M_2^{1,5}$ и $\kappa' \sim M_2^{0,4}$. В большинстве случаев справедливо уравнение $[\eta] = KM_2^\alpha$, где $\alpha = 0,6 \div 0,8$ и $a_{12} \sim M_2^{1+\alpha}$ или примерно $a_{12} \sim \sqrt{\eta_2}$, т. е. κ' не зависит от M_2 [7].

В заключение выражаю благодарность проф. А. Г. Стромбергу за ценные советы при обсуждении результатов работы.

Выводы

1. На основе теории вязкости смесей А. Г. Стромберга показано, что признаком регулярной системы является симметричность диаграммы отклонений вязкости смесей от аддитивности относительно линии эквимолекулярного состава.

2. Установлена однозначная зависимость изотермы вязкости регулярных растворов от молекулярного веса растворенной жидкости.

3. На основе теории вязкости регулярных растворов получено уравнение зависимости приведенной вязкости разбавленных атермических растворов от концентрации гибкого полимера, с помощью которого объяснены некоторые эмпирические закономерности.

4. Высказано предположение, что угловой коэффициент приведенной вязкости является более удобным критерием при определении молекулярного веса полимеров, чем характеристическая вязкость, так как этот коэффициент не зависит от взаимодействия полимера с растворителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Arrhenius. Z. phys. Chem., 1, 285, 1887.
2. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 15, 2, 205, 1941.
3. М. И. Усанович. Известия АН Каз. ССР, сер. хим., в. 10, 30, 1956.
4. В. С. Смородинов. Известия Томского политехнического ин-та, 128, 80, 1964.
5. T. E. Thorpe and I. W. Rodger. I. Chem. Soc., 71, 360, 1897.
6. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
7. Цянь Жэнь-Юань. Определение молекулярных весов полимеров, Издательство, стр. 54, 1962.