

Viskozimetrická charakterizácia blokového kopolyméru

A. ROMANOV, D. LATH

*Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Uskutočnil sa pokus viskozimetricky charakterizovať poly(propylén-blok-styrén). Využili sa pri tom práce niektorých autorov, ktorí navrhujú viskozimetriu ako absolútnu metódu na stanovenie molekulových váh polymérov. Porovnaním získaných hodnôt molekulových váh poly(propylén-blok-styrénu) s hodnotami stanovenými absolútnou metódou sa zistili značné rozdiely, ktoré sa pripisujú zväčšeniu rozmerov kopolyméru, resp. jeho nožnej asociácii.

V posledných rokoch sa vykonali viaceré pokusy o využitie viskozimetrie ako absolútnej metódy na stanovenie molekulových váh polymérov. V tejto práci sme sa pokúsili aplikovať návrhy S. Gundiaha a S. L. Kapur a [1] a S. N. Chinaia [2] na kopolyméry a skonfrontovať pomocou nich dosiahnuté výsledky s výsledkami stanovenými absolútnou metódou, pričom ako model sme použili sledový kopolymér na báze ataktický polypropylén—polystyrén typu PP—PS—PP.

Experimentálna časť

Poly(propylén-blok-styrén) sme pripravili mechanochemicky. Podmienky prípravy a spôsob stanovenia molekulovej váhy meraním koeficienta postupnej difúzie sú opísané v práci [3] a v literatúre tam uvedenej.

Viskozimetrické merania sa uskutočnili pomocou zriedovacieho Ubbelohdeho viskozimetra pri $30 \pm 0,02$ °C. Limitné viskozitné číslo $[\eta]$ sa získalo po korekcii na kinetickú energiu bežnou grafickou extrapoláciou závislosti η_{spec}/c vs c a $\ln \eta_{\text{rel}}/c$ vs c k nulovej koncentrácii.

Výsledky a diskusia

V práci [3] sa stanovením optickej anizotropie zistilo, že ide o sledový kopolymér. Jeho charakterizáciu nám umožní rozšíriť predstava o spôsobe terminácie rastúceho polystyrénového reťazca. Ako vyplýva z kinetických schém polymerizácie styrénu, väčšina autorov sa zhoduje na terminácii rekombináciou [4]. Niet vážneho dôvodu, pre ktorý by nemal prevládať tento spôsob terminácie aj v prípade mechanochemicky iniciovanej kopolymerizácie. Za takú možnosť by sa prihovárala predstava, že dva konce polymérneho reťazca, pochádzajúce z miesta deštrukcie, v okamihu deštrukcie sa síce od seba náhle vzdialia v dôsledku skrátenia po uvoľnení napätia, nie však natoľko, aby sa rastúce konce nemohli vyhľadať. Takýto mechanizmus poskytuje predstava

vzniku zložitejšieho sledového kopolyméru typu A—B—A. Predstavu o dĺžke polypropylénového reťazca tejto molekuly sme si urobili z kinetických degra-dačných kriviek homopolyméru [5]. Údaje získané z týchto kriviek sú v dobrej zhode s molekulovou váhou tej časti polypropylénu, ktorá v mechanochemic-kom procese nezreagovala a dala sa extrakciou vydeliť. Pre náš prípad vychádza pre polypropylén $M = 1,5 \cdot 10^5$.

Ak je známa štruktúra kopolyméru, ďalej molekulová váha zložky A, ako aj váhové zastúpenia zložiek A a B ($B = 35 \%$), možno molekulovú váhu zložky B vypočítať podľa vzťahu

$$1 - W_B = \frac{N_A M_A}{N_A M_A + N_B M_B}, \quad (1)$$

kde W_B = váhový zlomok zložky B v kopolyméri,

M = molekulová váha zložky A, resp. B,

N = počet reťazcov zložky A alebo B.

Zložka B má podľa toho molekulovú váhu $1,6 \cdot 10^5$ a sledový kopolymér molekulovú váhu $4,6 \cdot 10^5$, čo je ca o 35 % viac než molekulová váha stanovená meraním koeficienta postupnej difúzie ($3,4 \cdot 10^5$). Treba pripomenúť, že rozdiel mohol byť spôsobený použitím molekulovej váhy viskozitnej na-

Tabuľka 1

Hodnoty $[\eta]$ a S_R použité pri aplikácii návrhu S. Gundiaha a S. L. Kapura

Rozpúšťadlo	Polypropylén $M = 2,5 \cdot 10^5$		Polystyrén $M = 2,6 \cdot 10^5$		Blokový kopolymér	
	$[\eta]$ dl/g	S_R	$[\eta]$	S_R	$[\eta]$	S_R
toluén	1,80	0,35	0,95	0,22	3,22	1,05
benzén	1,44	0,25	—	—	2,92	0,90
<i>n</i> -heptán	2,10	0,43	—	—	—	—
<i>n</i> -oktán	1,98	0,41	—	—	—	—
izooktán	1,85	0,36	—	—	—	—
chloroform	2,03	0,42	—	—	—	—
chlorid uhličitý	2,25	0,45	—	—	3,75	1,54
cyklohexanón	—	—	0,90	0,19	—	—
izoamylacetát (34,5 °C)	0,70	0,00	—	—	—	—
<i>n</i> -heptán (2,7/97,3 % obj.)	—	—	—	—	—	—
toluén	—	—	—	—	3,22	1,05
toluén (10/90)	—	—	0,95	0,21	—	—
toluén (20/80)	—	—	0,87	0,17	3,22	1,10
toluén (30/70)	2,11	0,45	0,77	0,14	3,22	1,03
toluén (40/60)	—	—	0,64	0,06	3,02	0,94
toluén (50/50)	2,16	0,45	—	—	2,78	0,83
cyklohexanón	—	—	—	—	—	—
toluén (10/90 % obj.)	—	—	—	—	2,93	1,10
toluén (17/83)	—	—	—	—	2,70	0,94
toluén (25/75)	—	—	—	—	2,50	0,69
toluén (50/50)	—	—	0,91	0,19	—	—

miesto číselnej vo vzťahu (1). Ak berieme do úvahy túto skutočnosť, rozdiel medzi získanými hodnotami molekulových váh nie je veľký, čo dovoľuje vziať ich za základ pre konfrontáciu použiteľnosti viskozimetrie ako absolútnej metódy.

Aplikácia viskozimetrickej metódy na kopolyméry je obyčajne sťažená rôznosťou roztokových vlastností zložiek kopolyméru. V uvažovanom prípade sme však očakávali pomerne malú interakciu medzi zložkami, ktorá by mala byť odrazom ich nízkych polarít. Potvrdilo sa to aj pri sledovaní ternárneho systému ataktický polystyrén—ataktický polypropylén—toluén [6]. Uvedená skutočnosť by mala uľahčiť použitie teoretických predpokladov jednotlivých metód.

Metóda, ktorú navrhli S. Gundiah a S. L. Kapur [1], je založená na predpoklade, že Hugginsova konštanta k_H má v bode počiatočného zrážania hodnotu 0,5 a že hodnota $[\eta]_R$, získaná extrapoláciou závislosti $[\eta]$ od S_R ($-S_R$ je smernica závislosti $\ln \eta_{rel}/c$ vs c), je určená vzťahom

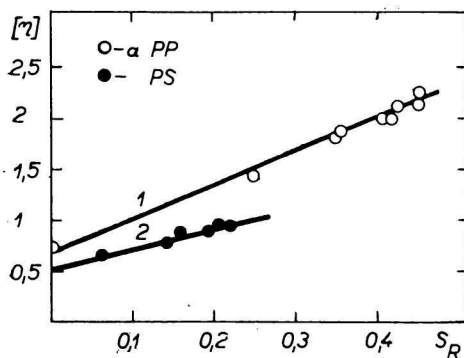
$$[\eta]_R = K \cdot M^{0,5}, \quad (2)$$

pričom sa zistilo, že hodnota K je čo do veľkosti blízka hodnote Markovej—Houwinkovej konštanty K_θ , platnej pre ideálne rozpúšťadlo.

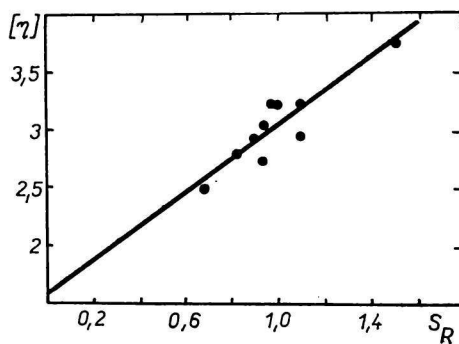
Tieto predpoklady sa overili pre obidve zložky, ktoré tvoria kopolymér. Výsledky sú znázornené na obr. 1 a uvedené sú v tab. 1. Na výpočet molekulej váhy kopolyméru sa brala stredná hodnota konštant, zistených z obr. 1. Výsledný vzťah je:

$$[\eta]_R = 1,15 \cdot 10^{-3} M^{0,5}. \quad (3)$$

Hodnota $[\eta]_R$ pre blokový kopolymér sa zistila zo závislosti $[\eta]$ vs S_R (obr. 2) metódou najmenších štvorcov. Pre zistenú hodnotu $[\eta]_R = 1,58$ zodpovedá podľa (3) molekulová váha $1,9 \cdot 10^6$.



Obr. 1. Test návrhu S. Gundiaha a S. L. Kapura.



Obr. 2. Určenie $[\eta]_R$ pre skúmaný kopolymér.

Druhou aplikovanou metódou je návrh S. N. Chinaia [2], podľa ktorého existuje vzťah medzi Hugginsovou konštantou a gyračným polomerom tvaru

$$\log(M[\eta])^{1/3} = 0,33 \log S_H + 2,03,$$

kde S_H je smernica závislosti η_{spec}/c vs c . Dôkladný rozbor [7] však ukázal, že uvedený návrh nemá všeobecnú platnosť pre rozličné polymérne látky. V našej práci sme analyzovali jeho použiteľnosť pre obidve zložky kopolyméru v toluéne. Výsledok je na obr. 3 a v tab. 2.

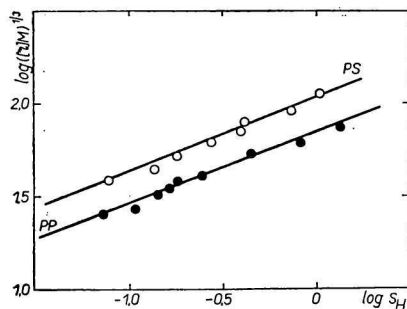
Tabuľka 2

Hodnoty $[\eta]$, molekulovej váhy a S_H použité pri aplikácii návrhu S. N. Chinaia

Vzorka	Polypropylén			Polystyrén		
	$[\eta]$ dl/g	$M \cdot 10^{-5}$	S_H	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-5}$	S_H
1	1,72	2,38	1,36	1,96	7,08	1,07
2	1,37	1,74	0,84	1,50	5,01	0,75
3	1,09	1,26	0,46	1,27	3,98	0,41
4	0,83	0,87	0,25	1,11	3,22	0,40
5	0,74	0,75	0,19	0,91	2,52	0,28
6	0,67	0,65	0,17	0,75	1,95	0,18
7	0,61	0,57	0,15	0,61	1,45	0,14
8	0,49	0,42	0,11	0,51	1,14	0,08
9	0,45	0,37	0,07	—	—	—

Na obr. 3 vidíme, že obidva polyméry sa zhodujú len v smernici uvedenej závislosti, a pretože chyba zavedená použitím strednej hodnoty je príliš veľká (110 %), uzatvárame, že Chinaiov návrh nemožno pre daný kopolymér aplikovať na určenie molekulovej váhy.

Ak porovnáme hodnotu molekulovej váhy kopolyméru, získanú aplikáciou vzťahu (3), s molekulovou váhou určenou absolútnou metódou, ako aj hodnoty S_R s hodnotami zodpovedajúcimi pre homopolyméry (tab. 1), zistíme veľký rozdiel, ktorý nemôže byť spôsobený len experimentálnymi chybami, resp. tým, že pre kopolymér sa brala stredná hodnota (chyba tu nepresahuje 25 %). Podstata tohto rozdielu bude pravdepodobne v blokovom kopolyméri samotnom.



Obr. 3. Test návrhu S. N. Chinaia.

Jednou z možností vysvetliť pozorované odchýlky je asociácia molekúl kopolyméru, ktorá by mohla byť zapríčinená napríklad aj polárnymi skupinami OH, vzniknutými rozkladom peroxidov na polymérnom refazci pri tepelnej úprave vzorky pred vlastným mechanochemickým spracovaním.

Pravdepodobnejším objasnením tejto anomálie by mohlo byť zvýšenie interakcie v kopolyméri v dôsledku pomerne značnej blízkosti zložiek, čo by mohlo spôsobiť zväčšenie rozmerov. Nie je však ani vylúčené, že by obidva tieto vplyvy pôsobili paralelne.

Podrobnejší opis zistených rozdielov pravdepodobne poskytnú až experimenty s rozličnými frakciami kopolyméru o známej molekulovej váhe, prípadne rozptylové merania.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЛОК-СОПОЛИМЕРА

А. Романов, Д. Лат

Институт полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

Была сделана попытка использовать вискозиметрию в качестве абсолютного метода для определения молекулярного веса поли(пропилен-блок-стирол). Исходило из фактов, описанных для гомополимеров. Полученная величина молекулярного веса является значительно выше, чем величина, полученная абсолютным методом, что объясняется увеличением размеров сополимера или его возможной ассоциацией. Найденные различия, таким образом, не позволяют применять вискозиметрические соотношения, действительные для обоих гомополимеров, для сополимера без калибровки с применением фракции сополимера.

Preložila T. Dillingerová

VISKOSIMETRISCHE CHARAKTERISIERUNG EINES BLOCKKOPOLYMERS

A. Romanov, D. Lath

Institut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde ein Versuch der Nutzbarmachung der Viskosimetrie als einer absoluten Methode für die Bestimmung des Molekulargewichtes von Poly(propylen-block-styrol) durchgeführt. Man ist dabei von den für Homopolymere beschriebenen Vorschlägen ausgegangen. Der erhaltene Wert für das Molekulargewicht ist erheblich höher als der durch die absolute Methode erhaltene Wert, was durch eine Vergrößerung der Dimensionen des Kopolymers, resp. durch dessen mögliche Assoziation erklärt wird. Die festgestellten Unterschiede machen so die Anwendung der für beide Homopolymere geltenden viskosimetrischen Beziehungen auf das Kopolymer ohne Eichung und unter Verwendung von Fraktionen des Kopolymers unmöglich.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Gundiah S., Kapur S. L., *J. Polymer Sci.* **57**, 373 (1962).
2. Chinai S. N., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 303 (1957).
3. Romanov A., Magarik S. J., Lazár M., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* (v tlači).
4. Houwink R., Staverman A. J., *Chemie und Technologie der Kunststoffe I*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1962; ruský preklad: Izdatelstvo „Chimija“, Moskva 1965, 213.
5. Romanov A., *Kandidátska dizertačná práca*. Laboratórium polymérov SAV, Bratislava 1966.
6. Berek D., Lath D., Ďurdovič V., *Sympóziu o makromolekulovej chémii IUPAC*, Praha 1965, P 45.
7. Bohdanecký M., *Kandidátska dizertačná práca*. Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha 1963.

Do redakcie došlo 17. 6. 1966

V revidovanej podobe 30. 7. 1966

Adresa autorov:

Ing. Andrej Romanov, CSc., Ing. Dieter Lath, Ústav polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.