

POZNÁMKA K VISKOSIMETRII POLYVINYLCHLORIDU

ZDENĚK MENČÍK

Výzkumný ústav makromolekulární chemie v Brně

Pro charakterisaci polyvinylechloridu s hlediska molekulové váhy bývá stanovena t. zv. hodnota k^* z Fikentscherovy [1] empirické rovnice, vyjadřující závislost viskosity roztoků některých vysokomolekulárních látek na koncentraci:

$$\frac{1}{c} \log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{75 k^2}{1 + 1,5 kc} + k \quad (1)$$

Zde c je koncentrace polymeru v g/100 ml, η je viskositá roztoku a η_0 je viskositá rozpouštědla.

Účelem tohoto sdělení je ověřit, do jaké míry jsou hodnoty k ze vztahu (1) závislé na pokusných podmínkách, t. j. teplotě měření a koncentraci roztoku, u běžného technického polyvinylchloridu a za použití techniky obvyklé ve viskosimetrii roztoků polymerů.

Úvod

Měříme-li viskosity Newtonských roztoků polymerů pomocí kapilárního viskosimetru typu Ubbelohde, je nutno zavést alespoň dvě korekce, t. zv. kinetickou korekci a korekci na rozdíl hustoty mezi roztokem a rozpouštědlem. Použijeme-li klasičskou rovnici

$$\eta/d = At - B/t, \quad (2)$$

kde d je hustota, A a B jsou empirické konstanty, t je průtoková doba, dále předpokládáme-li, že hustota roztoku (d) je funkcí koncentrace roztoku (c) podle

$$d = d_0 (1 + \kappa c), \quad (3)$$

kde d_0 je hustota rozpouštědla, dostaneme pro redukovanou viskositu výraz

$$\frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0} = \frac{t - t_0}{ct_0} \cdot \frac{(1 + B/Att_0)}{(1 - B/At_0^2)} + \kappa \frac{t}{t_0} \cdot \frac{(1 - B/At^2)}{(1 - B/At_0^2)} \quad (4)$$

Pro běžné účely stačí psát druhý člen vpravo pouze jako $\kappa \frac{t}{t_0}$. V tomto tvaru budou také výsledky vyhodnoceny.

Experimentální část

Měření byla prováděna ve vodním termostatu při 15,0, 40,0, 63,5 a $84,0 \pm 0,05$ °C. Při teplotách 15 °C a 40 °C se použilo viskosimetru typu Ubbelohde s průtokovou dobou čistého cyklohexanonu 217 s (při 15 °C), jehož poměr B/A byl stanoven 210 s². Při teplotě

* Byla dána přednost tvaru „hodnota k^* “ před tvarem „ k -hodnota“ mnohde používaným.

tách 63,5 °C a 84 °C se použilo viskosimetru Ubbelohde Oa (Schott & Gen. VEB, Jena) s poměrem $B/A = 560 \text{ s}^2$, vypočteným z údajů výrobce.

Polyvinylchlorid PCU-G, technický produkt Buna-Werke, Schkopau, byl promýván vodou při 90—95 °C a sušen do konstantní váhy ve vakuu vodní vývěvy při 60 °C.

Cyklohexanon byl redestilován při 154—155 °C při atmosferickém tlaku. Před druhou destilací byl ponechán přes týden ve styku s bezvodým uhlíčitánem sodným, aby se vázal chlorovodík, vzniklý destrukcí polyvinylchloridu při regeneraci rozpouštědla a těkající s cyklohexanonem. Bez odstranění chlorovodíku cyklohexanon nápadně rychle stárnul (nastala změna barvy a viskosity).

Příprava roztoků

Pro dosažení maximální reprodukovatelnosti dat je ve viskosimetrii polyvinylchloridu důležitým krokem vhodná příprava roztoků [2]. Ta se dělá takto: Polymer byl odvážen a vpraven do odměrné baňky 100 ml, bylo přidáno asi 60 ml cyklohexanonu a za krouživého pohybu byla směs převedena ihned ve velmi jemnou suspensi. Za stálého krouživého míchání byla odměrka ponořena do glycerinové lázně udržované na $100 \pm 0,5$ °C. Rozpuštění nastalo během 1—2 minut. Poté byla odměrka ponechána v lázni při 100 °C dalších 10 minut. Tento urychlený postup byl umožněn velmi jemně práškovitou formou vzorku.

Veškerá měření byla konána na dvou nezávisle připravených roztocích. Rozdíly pozorované mezi nimi obvykle nepřesahovaly 0,5 %, vztaženo na $\frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0}$.

Výsledky

Pro hodnoty κ ze vztahu (3) jsme stanovili tyto hodnoty: při 15 °C $\kappa = 0,0036$; při 40 °C $\kappa = 0,0038$; při 63,5 °C $\kappa = 0,0040$; při 84 °C $\kappa = 0,0041$.

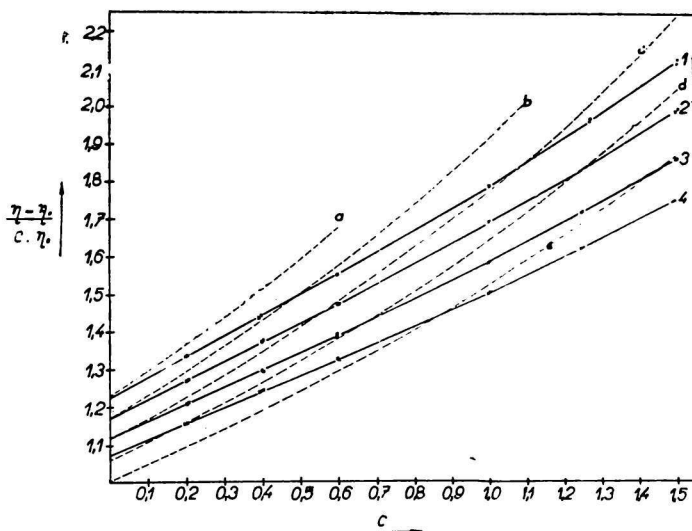
Tyto hodnoty byly stanoveny u roztoků obsahujících 1 g polymeru ve 100 ml. Pro značnou relativní chybu při stanovení κ nebylo možno ověřit, zda vztah (3) platí přesně v celém používaném rozsahu koncentrací; korekce na hustotu však celkově nabývá velmi malých hodnot.

Obr. 1 uvádí výsledky měření zpracované podle (4) (plná čára). Dále jsou v grafu čárkovaně vyznačeny křivky představující fiktivní závislost $\frac{\eta - \eta_0}{c\eta}$ na koncentraci, odpovídající Fikentscherově formuli (1). Vidíme, že průběhy se liší od skutečně pozorovaného průběhu.

Tab. 1 ukazuje závislost hodnoty k na koncentraci roztoků při dvou teplotách (výsledky byly odvozeny z obr. 1).

Z těchto výsledků je nutno odvodit, že hodnota k ze vztahu (1) nemůže sloužit jako parametr molekulové váhy nezávislý na koncentraci, za který bývá považována. Neskýtá tedy zásadní výhody před jiným, prostším vyjádřením výsledků měření viskosit roztoků, jako je redukováná viskosit (viskositní číslo) $\frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0}$, či inherentní viskosit (logaritmické viskositní číslo)

$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0}$, při dané koncentraci a teplotě.



Obr. 1. Koncentrační závislost viskosity polyvinylchloridu PCU-G v cyklohexanonu. x — hodnoty získané měřením. Čára 1 — při 15 °C; 2 — při 40 °C; 3 — při 63,5 °C; 4 — při 84 °C. Čárkovaně je značena Fikentscherova závislost pro a : $k = 0,078$; b : $k = 0,076$; c : $k = 0,074$; d : $k = 0,072$; e : $k = 0,070$.

T a b u l k a 1

Hodnoty k stanovené při různých koncentracích polymeru, při 15 °C a 40 °C

Koncentrace g/100 ml	$k \cdot 10^3$	
	při 15 °C	při 40 °C
0,0 (extrapolováno)	77,8	76,0
0,2	77,2	75,4
0,4	76,3	74,5
0,6	75,6	74,0
1,0	74,2	72,8
1,5	72,7	71,4

Z obr. 1 můžeme odečíst závislost vnitřní viskosity $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}$ na teplotě. Závislost je lineární a u daného vzorku se dá popsat vztahem $[\eta]_t = 1,22 - 0,00214 (t - 15)$, kde t je teplota měření.

Souhrn

Byla změřena koncentrační závislost viskosity roztoků průměrného technického polyvinylchloridu PCU-G v cyklohexanonu při teplotách 15, 40, 63,5, 84 °C a při koncentracích od 0,2 do 1,5 g/100 ml. Byla aplikována kinetická korekce a korekce na hustotu. Pozorovaná závislost neodpovídá průběhu předpokládanému Fikentscherovou funkcí; hodnoty k odvozené z ní jsou závislé na koncentraci a na teplotě, při nichž byly stanoveny. Autor nedoporučuje používat Fikentscherova vzorce a symbolu k z něho převzatého k hodnocení polyvinylchloridu s hlediska molekulové váhy polymeru.

ПРИМЕЧАНИЕ К ВИСКОЗИМЕТРИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

ЗДЕНЕК МЕНЧИК

Исследовательский институт макромолекулярной химии в Брно

Выводы

Измерена концентрационная зависимость вязкости раствора среднего технического поливинилхлорида PCU-G в циклогексаноне при температурах 15, 40, 63,5, 84 °C и при концентрациях от 0,2 до 1,5 г/100 мл. Применена кинетическая коррекция и коррекция на плотность. Наблюдаемая зависимость не отвечает функции Фикентшера; выведенные значения k являются зависимыми на концентрации и на температуре, при которых было проведено определение. Автор не рекомендует применять функцию Фикентшера и из неё выведенный символ k для оценки поливинилхлорида с точки зрения молекулярного веса полимера.

Поступило в редакцию 30. 3. 1956 г.

BEMERKUNG ZUR VISKOSIMETRIE DES POLYVINYLCHLORIDS

ZDENĚK MENČÍK

Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie in Brno

Zusammenfassung

Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen durchschnittlichen technischen Polyvinylchlorids PCU-G in Cyclohexanon bei Temperaturen von 15, 40, 63,5, 84 °C und bei Konzentrationen von 0,2 bis 1,5 g/100 ml gemessen. Ferner wurde die kinetische Korrektur und die Korrektur für die Dichte appliziert. Die beobachtete Abhängigkeit entspricht nicht dem Verlauf der Fikentscher-Funktion; die aus ihr abgeleiteten k -Werte sind von der Konzentration und der Temperatur abhängig, bei der sie bestimmt wurden. Der Autor empfiehlt nicht die Verwendung der Fikentscher-Formel und des aus ihr entnommenen Symbols k zur Bewertung des Polyvinylchlorids vom Gesichtspunkt des Molekulargewichts des Polymeren.

In die Redaktion eingelangt den 30. 3. 1956

LITERATURA

1. Fikentscher H., Cellulosechem. 13, 58 (1932). 2. Menčík Z., Láníková J., Chem. Listy 49, 1398 (1955); Collection 21, 257 (1956).

Došlo do redakcie 30. 3. 1956