

В. И. ИРЖАК, Л. И. КУЗУБ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕПЕЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Согласно современным представлениям реологические свойства разбавленных растворов полимеров определяются характером полимерных цепей как индивидуальных гидродинамических единиц. В концентрированных растворах главную роль играет взаимодействие полимерных цепей между собой, причем с ростом молекулярного веса и концентрации полимера появляется возможность образования лабильной сетчатой структуры, придающей раствору каучукоподобные свойства.

Вопрос о характере связей приводящих к образованию лабильной сетки, имеет важное значение не только для растворов, но и для собственно полимеров, особенно со слабым взаимодействием, типа каучуков. Вместе с тем реологические свойства растворов представляют возможность, по-видимому, более простого решения этого вопроса, чем свойства блочных полимеров, из-за минимального влияния вторичных структур.

Многочисленные работы посвящены изучению связи между вязкостью растворов и молекулярным весом полимера, что позволяет найти критические

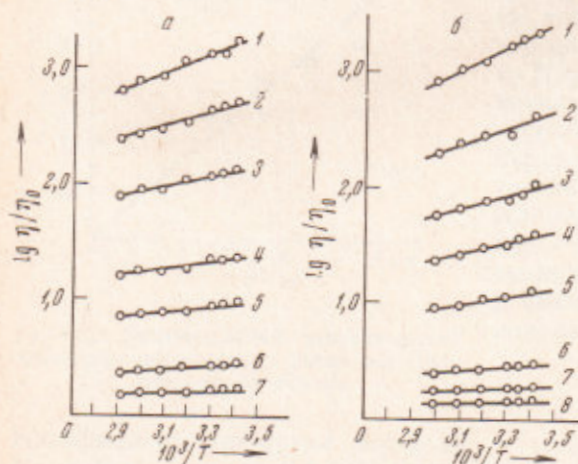


Рис. 1. Температурная зависимость логарифма относительной вязкости для разных концентраций растворов ПВА в бензоле (а) и ПВБ в пиридине (б). Для а: 1— $C = 20$ г/дл, 2—15, 3—10, 4—5, 5—3, 6—1 и 7— $C = 0,5$ г/дл. Для б: 1— $C = 15$ г/дл, 2—10, 3—7, 4—5, 5—3, 6—1, 7—0,5 и 8— $C = 0,3$ г/дл

условия образования сетки. Концентрационная и температурная зависимости, сведения о которых помогли бы решить вопрос о характере межцепных взаимодействий и связей, образующих сетку, изучены меньше.

В настоящей работе изучена вязкость при нулевом сдвиге растворов поливинилацетата (ПВА) и поливинилбутираля (ПВБ) в широком интервале концентраций и различных температурах.

Поливинилацетат был получен радикальной полимеризацией винилацетата; поливинилбутираль — заводской с содержанием гидроксильных групп 43—48%. Молекулярный вес определялся вискозиметрически и методом светорассеяния на приборе ФПС-2М. M_w ПВА = $3,2 \cdot 10^5$, M_w ПВБ = $1,0 \cdot 10^6$. Растворители — бензол, пиридин, этиловый спирт — очищались перегонкой непосредственно перед использованием. Измерения вязкости разбавленных растворов проводились на вискозиметре Убеллоде. Динамическая вязкость концентрированных растворов измерялась на вискозиметре Хешлера в интервале температур 20—60°С.

В исследуемом интервале концентраций зависимость относительной вязкости от обратной температуры практически линейна, причем наклон прямых увеличивается с ростом концентрации (рис. 1). Если, в соответствии с уравнением Аррениуса, отождествить наклон с теплотой активации вязкого течения, то можно выразить зависимость теплоты активации от концентрации полимера в виде кривых, с падающей производной, как показано на рис. 2.

На подобный характер зависимости теплоты активации вязкого течения от концентрации обратил внимание Хираи (1), причем сделал попытку

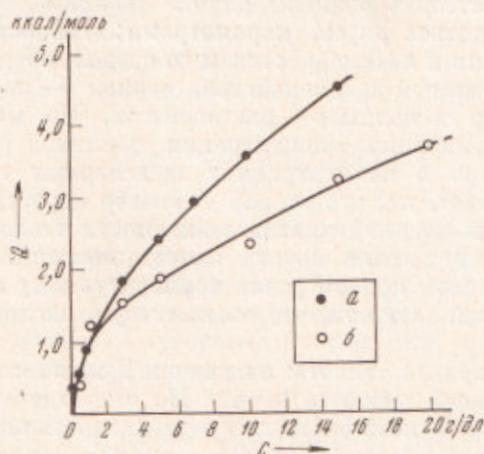


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость теплоты активации вязкого течения от концентрации раствора ПВБ в пиридине (а) и ПВА в бензоле (б)

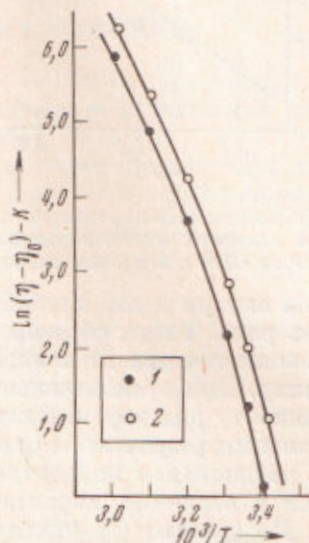


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость вязкости растворов ПВА в бензоле, рассчитанная по уравнению Вильямса — Ленделла — Ферри: 1 — $C = 20$ г/дл; 2 — $C = 1$ г/дл

интерпретировать эти результаты с точки зрения теории свободного объема. Поскольку исследуемые полимеры имеют высокую температуру стеклования, можно ожидать, что свободный объем системы с увеличением концентрации полимера уменьшается, при этом обычно предполагается линейная зависимость для температуры стеклования от весовой доли компонентов (2)

$$T_g = W_p T_{gp} + W_s T_{gs}. \quad (1)$$

С учетом уравнения (1), как полагают, температурная зависимость вязкости должна подчиняться уравнению Вильямса — Ленделла — Ферри (2)

$$\ln(\eta - \eta_s) = K + \ln T + \frac{a(T - T_c)}{b + T - T_c}, \quad (2)$$

$$a = 8,86; \quad b = 101,6; \quad T_c = T_g + 50.$$

Расчет температурной зависимости вязкости по уравнению (2) для растворов ПВА в бензоле приводит к отклонению от линейности в аррениусовых координатах в исследуемом интервале температур (рис. 3), что не согласуется с опытными данными. Кроме того, сама теплота активации должна иметь значение 20—50 ккал., что на порядок превышает экспери-

ментально полученные значения. Это означает, что, по-видимому, полученная температурная зависимость не может быть интерпретирована с позиций теории свободного объема.

Многочисленные теории вязкости полимерных растворов основаны на представлениях Бюхе (4) о существовании топологических узлов между цепями, так называемых петель, имеющих энтропийную природу. Вероятность образования таких узлов связана со среднеквадратичным радиусом полимерного клубка, причем, согласно теории Бюхе, это единственный зависящий от температуры член в уравнении для вязкости.

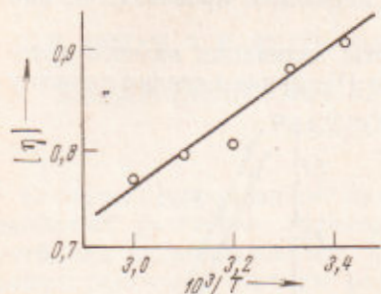


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости от температуры растворов ПВБ в этиловом спирте

В этом предположении в разбавленных растворах размеры клубка должны определяться двумя параметрами: гибкостью цепи и взаимодействием со средой, точнее, разницей взаимодействия полимер — полимер и полимер — растворитель. По мере увеличения концентрации полимера разница в концентрациях полимерных сегментов внутри и вне клубка исчезает, так что второй параметр перестает играть роль. Таким образом, с этих позиций кривая зависимости теплоты активации течения от концентрации должна носить запределивающийся характер. При этом начальный наклон кривой равен температурному коэффициенту для характеристической вязкости, что соответствует экспериментальным результатам (рис. 4).

С увеличением концентрации кривая теплоты активации должна стремиться к величине, характеризующей гибкость цепи. Но эта величина мала. По данным (5) температурный коэффициент среднеквадратичного размера макромолекулы для разных полимеров имеет величину порядка $10^{-2} - 10^{-4}$ град $^{-1}$, и теплота, связанная с изменением размеров клубка

$$Q = -Rd \ln \bar{r}_0^2/d(A/T) = RT^2 d \ln \bar{r}_0^2/dT \approx 20 \sim 200 \text{ кал/моль.} \quad (3)$$

Из данных светорассеяния для молекулярного веса и размера клубка поливинилбутираля в растворе этилового спирта ($\bar{M}_w = 10^6$; $\sqrt{\bar{r}_0^2} = 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$) следует, что уже при 0,01 г/дл концентрации сегментов внутри и вне клубка сравниваются, т. е. кривая зависимости теплоты активации вязкого течения от концентрации должна выйти на предел уже при концентрации раствора 0,01 г/дл.

Таким образом, полученные результаты не могут быть объяснены в рамках представлений о топологической природе сетки. По-видимому, решение вопроса необходимо искать в попытке рассмотрения более реалистической модели сетки, в которой имеются узлы различного типа: и топологические, и энергетические (6). Вязкость полимерного раствора обусловлена существованием медленно распутывающихся топологических узлов, однако вероятность их распутывания зависит от величины «энергетической шубы», которая уменьшается с температурой. Количественный анализ такого представления затрудняется тем, что, по-видимому, энергетические узлы должны зависеть не только от температуры, но и от напряжения, под которым они находятся. Напряжение же будет зависеть от положения энергетического узла по отношению к топологическому.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
13 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Hirai, J. Polymer Sci., 39, 435 (1959); 40, 255 (1959). ² G. E. Nielsen, R. Pollard, E. McIntyre, J. Polymer Sci., 6, 661 (1951). ³ Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, М., 1963. ⁴ F. Bueche, Physical Properties of Polymers, N. Y., 1962. ⁵ P. J. Flory, Statistical Mechanics of Polymer Chains, N. Y., 1969. ⁶ A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, J. Polymer Sci., A2, 7, 20025 (1969).