

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Для описания реологического поведения концентрированных растворов и расплавов полимеров в настоящее время широко пользуются теорией молекулярных зацеплений (¹). Основным экспериментальным доказательством изменения характера течения, связанного с образованием сплошной сетки молекулярных зацеплений, считают резкое изменение зависимости ньютоновской вязкости (η) от молекулярного веса полимера в критической точке: от $\eta \sim M$ до $\eta \sim M^{3,4}$. При этом критические условия зависят от концентрации полимера так, что $C_{кр} \cdot M_{кр} = \text{const}$. Однако указанная закономерность часто не соблюдается. Так, ньютоновская вязкость растворов поливинилацетата в диоксане (²) меняется с молекулярным весом монотонно, абсцисса излома логарифмической анаморфозы практически не зависит от концентрации раствора, а наклон после точки излома меняется с увеличением концентрации от 0,38 до 3,73. С другой стороны, анализ большого числа экспериментальных данных по концентрационной зависимости вязкости (³) показал, что во всей доступной измерению области концентрации вязкость полимера любого молекулярного веса и в любом растворителе является однозначной функцией произведения характеристической вязкости и концентрации. Таким образом, гидродинамические свойства клубка в разбавленном растворе полимера оказываются определяющими и в концентрированных растворах.

Эти результаты позволяют усомниться в справедливости сеточной теории.

Альтернативная модель строения концентрированных систем полимеров была предложена Мароном (^{4, 5}), который использовал представления о сжимаемых и слабо перепутывающихся клубках макромолекул для объяснения сдвиговой вязкости.

В настоящей работе рассмотрена возможность применения модели Марона для описания ньютоновской вязкости полимеров в широком концентрационном диапазоне. Для анализа были использованы экспериментальные данные по поливинилацетату, полученные нами, а также Шурцем и Мюллером (²).

На рис. 1 представлена зависимость относительной вязкости от концентрации полимера для различных молекулярных весов. Если абсолютная величина вязкости существенно возрастает с ростом молекулярного веса, то, как видно из графиков (см. также рис. 2), производные по концентрации зависят от молекулярного веса значительно слабее, причем эта зависимость уменьшается с увеличением концентрации.

Физический смысл производной достаточно ясен. При $C \rightarrow 0$, $d \ln \eta / dC = = [\eta]_0$, т. е. характеристической вязкости, которая представляет собой меру гидродинамического объема полимерного клубка. Как видно из рис. 2, эта величина зависит от молекулярного веса полимера обычным способом,

$$[\eta]_0 = KM^a.$$

Нет никаких причин считать, что и при других концентрациях смысл производной иной. Действительно, известная теория Бики (¹), описывающая реологическое поведение концентрированных растворов на основе представлений о молекулярных зацеплениях, сводит возрастание вязкости

с увеличением молекулярного веса к увеличению гидродинамического объема клубка в результате сцепления с другими полимерными цепями. Вместе с тем, величина производной с ростом концентрации падает, и ее зависимость от молекулярного веса уменьшается. Следовательно, с ростом концентрации гидродинамический объем полимерного клубка должен уменьшаться, а его величина перестает зависеть от молекулярного веса.

Это явление можно легко понять, исходя из представлений о полимерном растворе, состоящем из сжимаемых, слабо перепутываемых полимерных клубков. В идеальном случае абсолютно не проникающих друг в друга

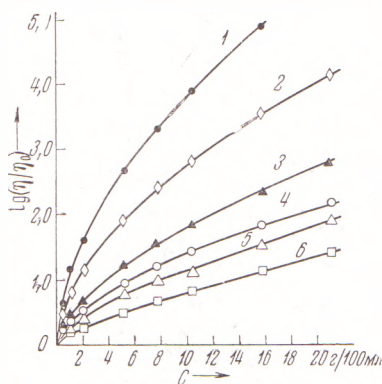


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость пьютоновской вязкости от концентрации раствора поливинилацетата в диоксане, $T=25^{\circ}\text{C}$. Молекулярный вес полимера: 1 — $2,35 \cdot 10^6$; 2 — $8,7 \cdot 10^5$; 3 — $2,67 \cdot 10^5$; 4 — $1,25 \cdot 10^5$; 5 — $8,64 \cdot 10^4$; 6 — $4,35 \cdot 10^4$ (по данным работы (2))

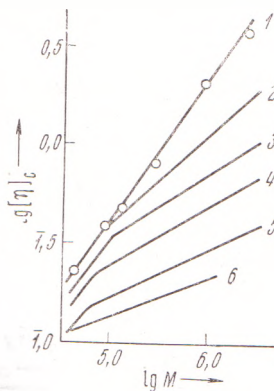


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины производной логарифма вязкости по концентрации от молекулярного веса поливинилацетата (по данным рис. 1). Концентрация полимера (г/100 мл): 1 — 0; 2 — 1,03; 3 — 2,1; 4 — 5,2; 5 — 15,8; 6 — 21,1. Точки на кривой 1 — прямое измерение характеристической вязкости (2)

клубков зависимость вязкости от концентрации можно описать следующим образом. При малых концентрациях, когда полимерные клубки не взаимодействуют,

$$\frac{d \ln \eta}{dC} = [\eta]_0, \quad \ln \frac{\eta}{\eta_0} = C[\eta]_0. \quad (1)$$

С увеличением концентрации достигается плотное заполнение объема клубками, причем условие для критической концентрации имеет вид:

$$C_{\text{кр}}[\eta]_0 = A.$$

Начиная с этого момента, увеличение концентрации полимера в растворе обеспечивается за счет уменьшения объема клубка, причем выполняется условие

$$C[\eta]_c = A.$$

Таким образом,

$$\frac{d \ln \eta}{dC} = [\eta]_c = \frac{A}{C}, \quad \ln \frac{\eta}{\eta_{\text{кр}}} = A \ln \frac{C}{C_{\text{кр}}} = A \ln \frac{C[\eta]_0}{A},$$

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = A \ln \{C[\eta]_0\} + A(1 - \ln A). \quad (2)$$

На рис. 3 приведены экспериментальные данные в координатах уравнений (1) и (2). Видно, что полученные уравнения являются асимптотами

для экспериментальной зависимости. Тем не менее, уравнение (2) описывает хорошо известные факты: пропорциональность вязкости концентрации в 5-й и молекулярному весу в 3-й — 4-й степени; представление вязкости как однозначной функции произведения концентрации и характеристической вязкости.

Из предлагаемой модели видно, что все влияние молекулярного веса на величину вязкости концентрированного раствора полимера определяется его влиянием на значение критической концентрации (через характеристическую вязкость). Очевидно, что влияние природы растворителя должно сводиться к этому же. Действительно, как показано на рис. 4, влияние

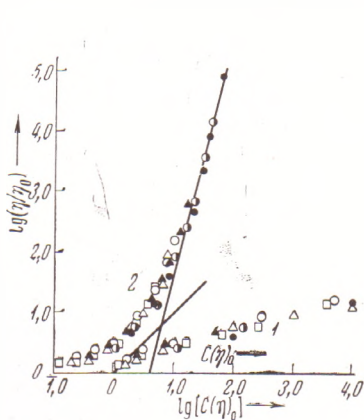


Рис. 3

Рис. 3. Анаморфозы кривых рис. 1 в координатах уравнения (1) (кривая 1) и (2) (кривая 2); обозначения точек те же, что на рис. 1

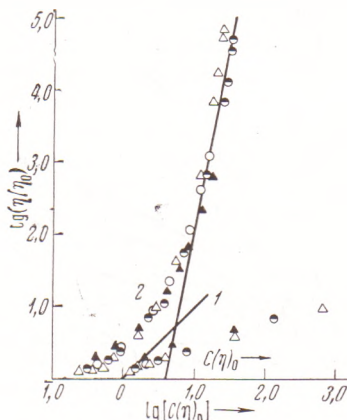


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость вязкости поливинилацетата от концентрации в различных растворителях в координатах уравнения (1) (1) и (2) (2). Молекулярный вес полимера — $\approx 2 \cdot 10^5$. Растворители: \circ — бензол, \blacktriangle — диоксан (2), \circ — метилэтилкетон (6), \triangle — метилизобутилкетон (6)

растворителя учитывается просто с помощью характеристической вязкости.

Некоторая неясность остается в отношении величины A , критического условия для заполнения объема полимерными клубками. Как следует из экспериментальных данных, величина A должна иметь значение ~ 5 . Для эйнштейновской модели непроницаемых шаров эта величина равна 2,5. Возможно, что такое большое значение связано с частичным проникновением макромолекулярных клубков друг в друга. Возможно, что учет более реалистичной модели частично проникающих друг в друга клубков может привести к уравнению, описывающему вязкость более детально.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
6 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Bueche, Physical Properties of Polymers, N.Y., 1962. ² J. Schurz, K. Müller, Makromolek. Chem., 121, 58 (1969). ³ В. Е. Древал, Г. О. Ботвинник и др., Механика полимеров, № 6, 1110 (1972). ⁴ S. H. Maron, N. Nakajima, I. M. Krieger, J. Polymer Sci., 37, 1 (1959). ⁵ S. H. Maron, T. T. Chiu, J. Polymer Sci., A1, 2651 (1963). ⁶ J. D. Ferry, E. L. Forter et al., J. Colloid Sci., 6, 377 (1951).