

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 9

УДК 678.01:53-678.746

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

B. E. Древаль, A. A. Тагер, A. С. Фомина

В предыдущих сообщениях [1, 2] были представлены результаты исследования вязкости концентрированных растворов каучукоподобного полимера — полизобутилена в различных растворителях при разных температурах. В настоящей работе излагаются результаты аналогичных исследований вязкости концентрированных растворов стеклообразного полимера — полистирола. Полученные значения вязкости сопоставляются с температурами стеклования пластифицированного теми же растворителями полимера.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был взят нефракционированный полистирол со средневязкостным молекулярным весом $2,82 \cdot 10^5$. В качестве растворителей — пять жидкостей, отличающихся химической природой: этилбензол, бензол, этилацетат, четыреххlorистый углерод и декалин. Были измерены ньютоныкие вязкости растворов полистирола при 20, 35 и 50° в области концентраций от весовой доли полимера $\omega_2 = 0$ до $\omega_2 \cong 0,8$. Более концентрированные растворы не были приготовлены из-за образования на поверхности образцов стеклообразной пленки, возникающей при испарении растворителя. Методика измерений и приготовления образцов описаны [1, 2].

В таблице представлены результаты, полученные при 20°. Видно, что при переходе от чистого растворителя к раствору с концентрацией $\omega_2 = 0,6-0,8$ вязкость возрастает на 11—12 порядков. В исследованном интервале концентраций вязкости растворов в разных растворителях отличаются тем больше, чем выше концентрация раствора. Так, например, при $\omega_2 = 0,1$ коэффициент вязкости раствора в CCl_4 в 316 раз больше, чем раствора в этилацетате; при $\omega_2 = 0,6$ коэффициенты вязкости растворов в тех же растворителях различаются в 31 000 раз!

На рис. 1 представлена зависимость логарифма вязкости от концентрации раствора, выраженной в объемных долях компонентов. Из рисунка следует, что характер кривых не зависит от природы растворителя: для всех растворов в области более низких значений Φ_2 вязкость с концентрацией меняется менее значительно, чем в области более высоких значений Φ_2 . Такой вид кривых концентрационной зависимости логарифма вязкости наблюдается для растворов стеклообразных полимеров [3, 4] и объясняется тем, что в области высоких концентраций система полимер — растворитель при температуре опыта близка к стеклообразному состоянию, характеризующемуся высокими вязкостями.

При выражении концентрации раствора в объемных долях различия в вязкости растворов в разных растворителях становятся меньше, чем это следует из таблицы, но они достаточно велики (отличаются на 3 порядка). Наибольшая вязкость наблюдается в наиболее вязком растворителе — декалине, наименьшая, в наименее вязком — этилацетате. Растворы в остальных растворителях занимают промежуточное положение.

Вязкость и теплота активации течения растворов полистирола в разных растворителях при 20°

Этилацетат			Декалин			Четыреххлористый углерод			Этилбензол			Бензол		
ω_1	вязкость, пузы	теплота активации, ккал	ω_2	вязкость, пузы	теплота активации, ккал	ω_1	вязкость, пузы	теплота активации, ккал	ω_2	вязкость, пузы	теплота активации, ккал	ω_1	вязкость, пузы	теплота активации, ккал
0	$4,68 \cdot 10^{-3}$	1,70	0	$2,59 \cdot 10^{-2}$	3,30	0	$9,81 \cdot 10^{-3}$	2,30	0	$6,65 \cdot 10^{-3}$	2,20	0	$6,47 \cdot 10^{-3}$	—
0,100	0,143	2,60	0,050	$2,01 \cdot 10^{-1}$	—	0,580	0,480	3,10	0,100	0,483	2,90	0,400	0,57	—
0,207	3,680	3,70	0,400	1,50	4,60	0,402	5,24	3,90	0,198	6,15	3,70	0,490	5,61	—
0,298	34,00	—				0,173	71,1	5,70	0,295	49,6	4,60	0,300	70,0	—
0,456	$1,68 \cdot 10^3$	—	0,313	$1,10 \cdot 10^3$	9,30	0,254	$1,08 \cdot 10^3$	—	0,405	$5,97 \cdot 10^2$	—	0,400	$5,81 \cdot 10^2$	—
0,520	$8,40 \cdot 10^3$	6,50	0,381	$6,90 \cdot 10^3$	—	0,315	$8,90 \cdot 10^3$	8,80	0,499	$5,85 \cdot 10^3$	7,40	0,485	$4,35 \cdot 10^3$	—
0,595	$6,00 \cdot 10^4$	8,50	0,460	$5,96 \cdot 10^4$	11,6	0,384	$1,22 \cdot 10^5$	13,0	0,580	$5,95 \cdot 10^4$	9,80	0,560	$3,90 \cdot 10^4$	—
0,650	$4,04 \cdot 10^5$	10,30	0,540	$1,42 \cdot 10^6$	17,9	0,432	$7,54 \cdot 10^5$	16,3	0,645	$3,91 \cdot 10^5$	12,10	—	—	—
0,685	$1,02 \cdot 10^6$	12,70	—	—	—	0,457	$3,26 \cdot 10^6$	—	0,687	$2,24 \cdot 10^6$	—	—	—	—
0,704	$5,10 \cdot 10^6$	—	—	—	—	0,481	$8,70 \cdot 10^6$	21,8	0,722	$1,26 \cdot 10^7$	—	0,787	$1,14 \cdot 10^9$	—
0,750	$2,20 \cdot 10^7$	—	—	—	—	0,530	$1,33 \cdot 10^8$	—	0,772	$3,30 \cdot 10^8$	—	—	—	—
						0,610	$5,12 \cdot 10^9$	—						

Влияние природы растворителя оказывается тем меньше, чем выше температура. При повышении температуры концентрационные кривые логарифма вязкости заметно сближаются. Так, при 20° и $\varphi_2 = 0,6$ вязкости растворов полистирола в декалине и этилацетате различаются в 1400 раз, при 35° — в 100 раз и при 50° — в 40 раз.

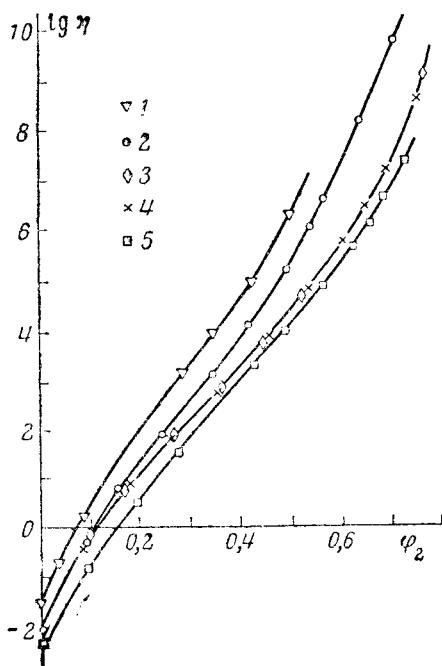


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости растворов полистирола от объемной доли полимера при 20° :

1 — декалин; 2 — четыреххлористый углерод;
3 — бензол; 4 — этилбензен; 5 — этилацетат

В исследованном диапазоне температур зависимость $\lg \eta$ вязкости от величины обратной температуры практически линейна для всех растворов.

На рис. 2 представлены типичные прямые зависимости $\lg \eta = f(1/T)$,

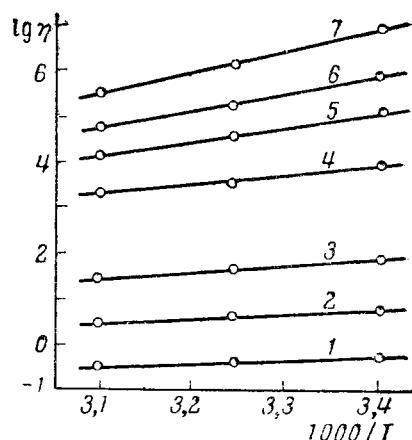


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости растворов полистирола в четыреххлористом углеродре от величины обратной температуры

Весовые доли полимера: 1 — 0,058; 2 — 0,102; 3 — 0,178; 4 — 0,315; 5 — 0,384; 6 — 0,432; 7 — 0,481

из наклона которых были рассчитаны теплоты активации вязкого течения. С увеличением концентрации раствора теплота активации течения растет нелинейно, как это видно из рис. 3; наибольший рост $\Delta H_{\text{вязк}}$ наблюдается в области больших концентраций, где она достигает при $\varphi_2 \approx 0,8$ величины 22 ккал/моль.

Теплоты активации, так же как и вязкости растворов, зависят от природы растворителя. При этом несомненный интерес представляет тот факт, что порядок в расположении кривых зависимости $\lg \eta = f(\varphi_2)$ и $\Delta H_{\text{вязк}} = f(\varphi_2)$ для растворов в различных растворителях один и тот же (рис. 1 и 3). Замечательным является и то, что в таком же порядке располагаются кривые зависимости температуры стеклования* от концентрации для этих же систем полистирол — растворитель (рис. 4).

По-видимому, впервые показана возможность сопоставления температур стеклования и вязкости в одной области концентраций. Такое сопоставление очень плодотворно, ибо оно показывает, что понижение температуры стеклования обусловлено непосредственно понижением макривязкости системы, что хорошо согласуется с теорией пластификации Журкова [5]. Одновременно с этим данные рис. 4 указывают на непримени-

* Температура стеклования определены из термомеханических кривых, полученных на приборе Александрова—Гаева при частоте 10 периодов/мин.

мость правила объемной концентрации [6]. Нетрудно показать из этих же данных, что для пластификации полистирола непригодно и правило мольных концентраций.

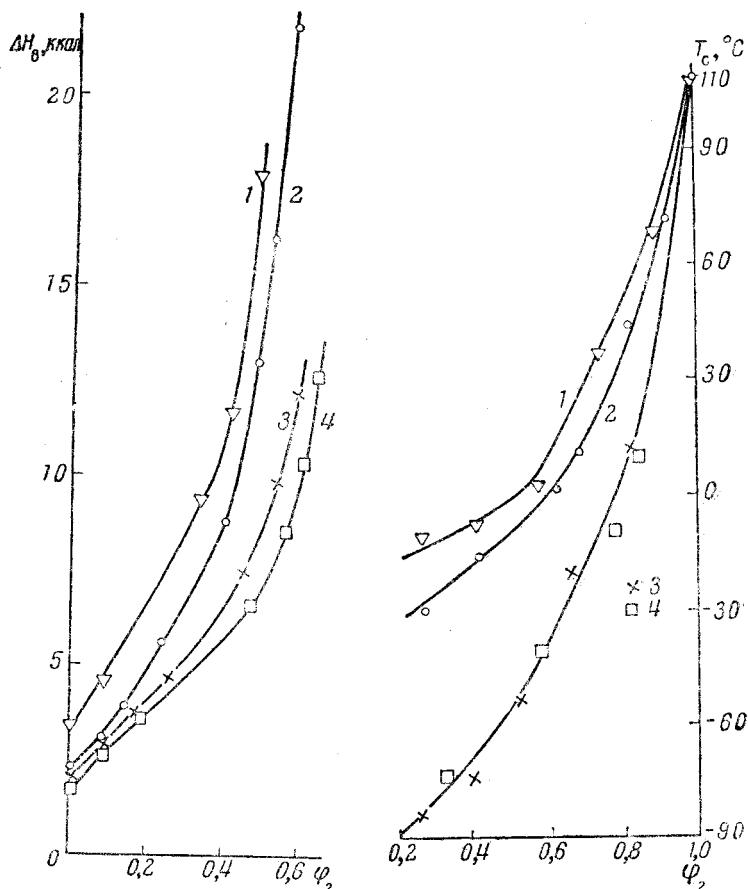


Рис. 3. Зависимость теплоты активации течения от объемной доли полистирола:

1 — декалин; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — стилен; 4 — этилацетат

Рис. 4. Зависимость температуры стеклования растворов полистирола от объемной доли полимера:

1 — декалин; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — этилен; 4 — этилацетат

Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал указывает на огромное влияние растворителя на вязкость, теплоты активации и температуры стеклования концентрированных растворов полистирола. Одной из причин этого является разница в вязкостях и теплотах активации самих растворителей: чем больше коэффициент вязкости и теплота активации течения растворителя, тем больше соответствующие величины и для растворов.

Однако если коэффициенты вязкости декалина, CCl_4 , бензола, этилбензола и этилацетата относятся друг к другу как $5,6 : 2,1 : 1, 4 : 1,4 : 1$, то коэффициенты вязкости растворов в соответствующих растворителях относятся как $1400 : 100 : 1,6 : 1,6 : 1$. Теплоты активации течения растворителей отличаются на $1-1,5$ ккал, а теплоты активации соответствующих растворов различаются на $10-13$ ккал. Следовательно, различие в вязкости растворов полистирола, так же как растворов полизобутилена [1, 2], не сводится только к реологическим свойствам самих растворителей, но зависит от взаимодействия полимера с растворителем.

Для выяснения этого вопроса нами была сделана попытка сопоставления реологических свойств растворов с некоторыми параметрами термодинамического взаимодействия полистирола с данными растворителями. При этом необходимо указать, что к растворам стеклообразных полимеров законы термодинамики следует применять с большей осторожностью из-за неравновесности самих полимеров. Однако из ранее проведенных исследований можно сделать заключение, что в области концентраций $\varphi_2 < 0,75$ растворы полистирола представляют собою термодинамически устойчивые системы [7]. Исходя из этого, над растворами полистирола

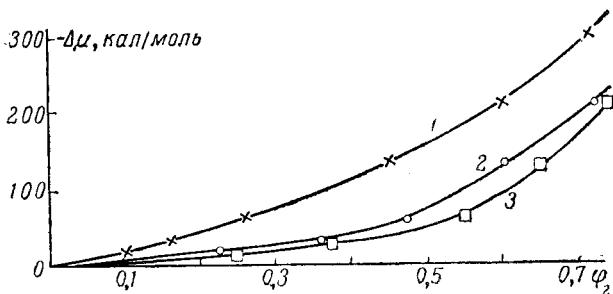


Рис.5. Зависимость химического потенциала растворителя от объемной доли полистирола:
1 — этилбензол; 2 — четыреххлористый углерод;
3 — этилацетат

мол. веса $4,6 \cdot 10^5$, концентраций от $\varphi_2 = 0$ до $\varphi_2 \approx 0,75$ были измерены давления паров некоторых растворителей p_1 и по уравнению $\Delta\mu_1 = RT \ln p_1/p_1^\circ$ рассчитаны разности химических потенциалов $\Delta\mu_1$, характеризующие термодинамическое средство компонентов,

Концентрационная зависимость этих величин приведена на рис. 5. Из данных трех растворителей наилучшим для полис-

тиrola является этилбензол и наихудшим — этилацетат. Из сравнения рис. 5 и 1 следует, что вязкость раствора в очень хорошем растворителе — этилбензоле и плохом растворителе — этилацетате близка. Для декалиновых растворов определений $\Delta\mu_1$ не производилось, но имеющиеся значения вторых виртуальных коэффициентов, полученные методом светорассеяния разбавленных растворов, свидетельствуют о том, что декалин является очень плохим растворителем полистирола [8]. Следовательно, в очень плохих растворителях вязкость раствора полистирола может быть и значительно больше и меньше по сравнению с вязкостью раствора в хорошем растворителе. Все эти данные указывают на отсутствие корреляции между вязкостью концентрированных растворов полистирола и термодинамическим средством полимера к растворителю. Такое же наблюдение было сделано для растворов полизобутилена [1, 2].

Можно было предположить, что играет роль межмолекулярное взаимодействие, которое находит свое выражение в теплотах растворения. Известно, что полистирол в большинстве органических жидкостей растворяется с выделением тепла [7, 9]. Величины интегральных теплот растворения полистирола в указанных растворителях могут быть расположены в следующий ряд:

$$Q_{\text{бензол}} > Q_{\text{этанол}} > Q_{\text{CCl}_4} > Q_{\text{этилацетат}}.$$

Казалось бы и величины теплот активации и вязкостей растворов должны были бы располагаться в таком же порядке, чего, однако, не наблюдается (рис. 1 и 3). Следовательно, в концентрированных растворах полистирола отсутствует корреляция между вязкостью концентрированных растворов и теплотой растворения. Попытка сопоставления величин энтропий смешения, характеризующих гибкость цепи, с реологическими свойствами растворов полистирола также оказалась безуспешной.

Все это свидетельствует о невозможности объяснения огромных разниц в вязкостях растворов полистирола в разных растворителях только с позиций общепринятых представлений о макромолекулярной структуре полимера и гибкости его цепи. Полученные результаты могут быть поняты, исходя из наличия в твердом полистироле надмолекулярных структур,

распад которых происходит по-разному в зависимости от концентрации, температуры и природы растворителя. По-видимому, в стеклообразном атактическом полистироле наиболее вероятными надмолекулярными структурами являются пачки, образованные достаточно жесткими цепями [10]. Макромолекулы и пачки полистирола упакованы неплотно, и стеклообразный полимер ведет себя как тонкопористый сорбент, поры которого недоступны для проникновения больших молекул: вещества с небольшими молекулами, даже инертные по отношению к полистиролу, проникают внутрь его тонких пор [11].

Исходя из всех этих представлений, можно предположить, что небольшие по размеру молекулы плохого растворителя — этилацетата, так же как молекулы хорошего растворителя — этилбензола, проникают между элементами надмолекулярных структур. При этом в растворах в обоих растворителях в области более высоких концентраций находятся организованные надмолекулярные образования в том виде, в котором они имелись в полимере. При разбавлении вследствие проникновения молекул растворителя внутрь таких образований происходит их превращение в менее упорядоченные ассоциаты и, наконец, в хороших растворителях — распад до молекул. Следовательно, мы приходим к представлению о возможности существования в растворах в области разных концентраций структур разной степени упорядоченности, доказательством чего является нелинейный характер концентрационной зависимости теплот активации течения и логарифма вязкости.

В области более низких концентраций, по-видимому, в растворах образуются малоупорядоченные ассоциаты, чему соответствуют сравнительно небольшие значения $\Delta H_{\text{вяз}}$ и самой вязкости. Начиная с $\Phi_2 \approx 0,45$ и выше, $\Delta H_{\text{вяз}}$ и $\lg \eta$ резко возрастают (рис. 1 и 3), что связано с образованием более упорядоченных структур надмолекулярного характера.

Первичные надмолекулярные структуры или пачки цепных молекул являются образованиями статистическими, они могут иметь большие и меньшие размеры в зависимости от концентрации температуры и природы растворителя. Чем крупнее пачка, тем больше теплота активации течения, тем большее вязкость раствора. В этом отношении интересен декалиновый раствор полистирола. Молекулы декалина имеют очень большие размеры и поэтому не могут проникать в тонкие поры полистирола. По-видимому, в растворах в декалине присутствуют значительно большие по размерам структурные образования, чем в других растворах, что приводит к большей вязкости.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал заставляет нас пересмотреть представления о механизме течения полимеров и их концентрированных растворов. Кинетической единицей, перемещающейся при течении, является не цепь, а пачка цепей, размер которой зависит от концентрации, температуры и природы растворителя. Чем меньше по размеру пачка, тем меньше теплота активации, меньше вязкость и ниже температура стеклования. Резкий подъем кривых $\Delta H_{\text{вяз}} = f(\Phi_2)$ указывает на то, что сам полистирол должен характеризоваться очень большими значениями теплот активации вязкого течения, порядка 100 ккал/моль.

Выводы

1. Измерены ньютоныки вязкости растворов полистирола в области концентраций от чистого растворителя до объемной доли полимера $\Phi_2 \approx 0,8$ в пяти растворителях при 20° и в четырех растворителях — при $20, 35$ и 50° . Рассчитаны теплоты активации течения в этой же области концентраций.

2. Показано, что растворы полистирола в различных по химической природе растворителях обладают различными значениями вязкости и теплот

активации; при одинаковой объемной доле вязкости растворов могут отличаться на три порядка.

3. Полученные экспериментальные данные объяснены наличием в твердом полистироле надмолекулярных структур (пачек), являющихся статистическими образованиями и распадающимися при растворении по-разному в зависимости от концентрации, температуры и природы растворителя. Чем больше размер надмолекулярных структур в растворе, тем больше его теплота активации течения и вязкость.

4. Нелинейный характер концентрационной зависимости теплот активации и логарифма вязкости и резкое возрастание этих величин в области высоких концентраций полимера свидетельствует о том, что в разных областях концентраций структуры имеют разную степень упорядоченности.

5. Впервые получены экспериментальные данные по температурам стеклования и вязкости растворов для одних и тех же областей концентрации. Показано, что понижение температуры стеклования полимера в присутствии пластификатора определяется макровязкостью системы.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
12 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
2. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
3. F. Bueche, J. Appl. Phys., 24, 423, 1953.
4. F. Bueche, J. Appl. Phys., 26, 738, 1955.
5. C. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
6. В. А. Карагин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
7. А. А. Тагер, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 1956.
8. J. W. Vgeifenzach, H. Gabler, Macromol. Chem., 37, 53, 1960.
9. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Высокомолек. соед. 5, 87, 1963.
10. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
11. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.

CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLYMERS.

IV. VISCOSITY OF POLYSTYRENE SOLUTIONS IN VARIOUS SOLVENTS

V. E. Dreval, A. A. Tager, A. S. Fomina

S um m a r y

The Newtonian viscosity of polystyrene solutions at concentrations ranging from the pure solvent to a polymer volume fraction $\varphi_2 \cong 0.8$ has been measured in five solvents at 20° and in four solvents at 20, 35 and 50° C. The heats of activation of the flow at this concentration range have been calculated. It has been shown that polystyrene solutions in chemically different solvents possess different values of viscosity and heats of activation. Solutions of equal volume fractions may differ in viscosity by three orders of magnitude. The experimental data obtained have been explained by the presence of a supermolecular structure (bundles) in solid polystyrene, which are statistic formations, breaking down differently on dissolution, depending upon the concentration, temperature and solvent species. The larger the size of the supermolecular structure in the solution, the greater the heat of activation of flow and the viscosity of the solution. The nonlinear character of the concentration dependence of the activation heats and viscosity logarithm and the sharp increase in their values in the region of high polymer concentrations bear evidence of different degrees of structural ordering in various regions of concentration. Experimental data have been obtained for the first time on the glass temperatures and viscosities of solution of the same concentration. It has been shown that the fall in the glass temperature of the polymer in the presence of a plasticizer is determined by the macroviscosity of the system.