

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 1

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ВЯЗКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
НА ИХ ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ В ПОТОКЕ

Э. В. Фрисман, Сюй Мао

В работе [1] изучено динамическое двойное лучепреломление растворов высокомолекулярных фракций полистирола в диоксане в широкой области сдвиговых напряжений. Во всех исследованных растворах наблюдалась инверсия знака величины двойного лучепреломления Δn с ростом градиента скорости потока g . Анализ показал, что экспериментальные данные, полученные при больших g , описываются лишь качественно теориями [2, 3], развитыми для кинетически гибких частиц, обладающих собственной анизотропией θ_i и анизотропией θ_f , вызванной асимметрией их формы. Действительно, величины θ_i и θ_f , рассчитанные при помощи этих теорий, оказались значительно меньшими, чем получаемые в условиях $g \rightarrow 0$ [4]. Как указывалось, это может быть обусловлено как недостатками теории, так и наличием внутренней вязкости у молекул полистирола, не учитываемой в цитируемых теориях.

Напомним, что функция, характеризующая зависимость величины Δn , обусловленной собственной анизотропией макромолекулы, от g (или параметра $\beta = (M/RT) [\eta]_0 g$), в обеих теориях [2, 3] совпадает с полученной в работе [5]:

$$f(\beta) = \beta \sqrt{1 + \beta^2};$$

функция же $\Phi(\beta)$, выражающая зависимость эффекта формы от β , в обеих теориях пропорциональна параметру β при его малых значениях. С ростом β функция $\Phi(\beta)$ либо терпит насыщение [2], либо возрастает несколько быстрее, чем β [3].

Независимо от используемой теории $f(\beta)$ и $\Phi(\beta)$ неудовлетворительно описывают оптическое поведение изученных нами растворов в области больших β . Экспериментальные данные для системы полистирол — диоксан, в которой и θ_i и θ_f играют существенную роль, не позволяют решить, какая из функций $f(\beta)$ или $\Phi(\beta)$ лучше характеризует реальное поведение макромолекул. Нельзя тем более сделать выбор между функциями $\Phi(\beta)$, предложенными в двух теориях [2, 3].

Решение этого вопроса можно было бы осуществить исследованием двух систем, одна из которых отвечает условию $\theta_i \gg \theta_f$, вторая — $\theta_f \gg \theta_i$.

Из этих соображений были изучены растворы трех фракций ($M_1 = 17,4 \cdot 10^6$; $M_{II} = 10,0 \cdot 10^6$; $M_{III} = 3,35 \cdot 10^6$) полистирола в бромоформе, для которых $\theta_f = 0$ и уравнение (1) первой части работы напишется так:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{c} \right) \cdot \frac{3n_s}{4\pi} \left(\frac{3}{n_s^2 + 2} \right)^2 \frac{M}{N_A} = \theta_i f(\beta). \quad (1)$$

На рис. 1 дана зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов одной из исследованных фракций. Эти графики позволили определить величины $(\Delta n/c)_{c \rightarrow 0}$ при разных g (или β) и получить зависимость $A (\Delta n/c)_{c \rightarrow 0} = F(\beta)$, приведенную на рис. 2. Точки для растворов трех изученных

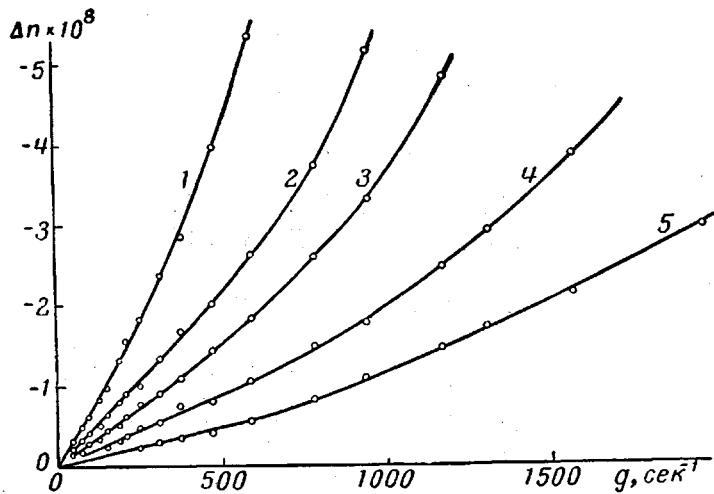


Рис. 1. Зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов II фракции полистирола в бромоформе:

$c (e/100 \text{ см}^3)$: 1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,076; 4 — 0,05; 5 — 0,031

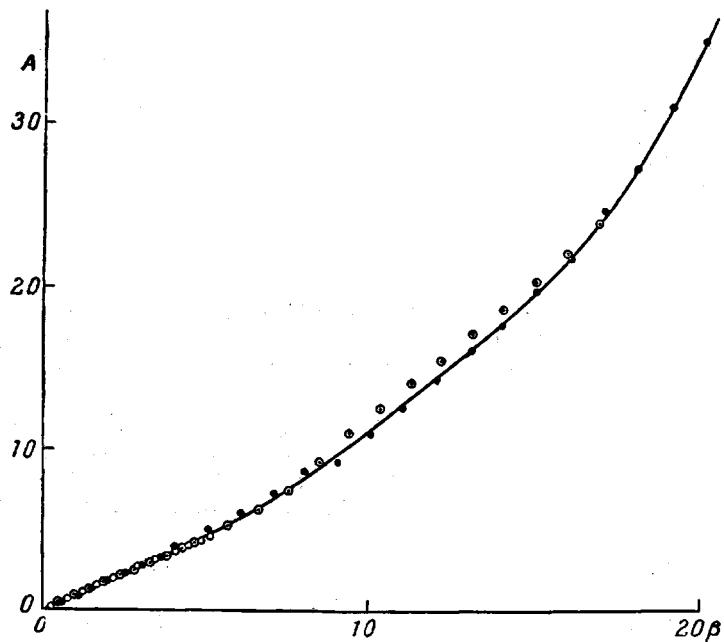


Рис. 2. Зависимость $A (\Delta n/c)_{c \rightarrow 0} = f(\beta) \cdot 10^{25}(A)$ для растворов трех фракций полистирола в бромоформе

нами фракций изображаются одной кривой, что указывает на отсутствие зависимости $f(\beta)$ от молекулярного веса образца по крайней мере в исследованной здесь области молекулярных весов и значений β .

Поделив левую часть уравнения (1) на θ_i , получим эмпирическую функцию $f_e(\beta)$, которая приведена на рис. 3. Там же дана теоретическая

функция

$$f(\beta) = \beta \sqrt{1 + \beta^2}.$$

Графики показывают, что с ростом β функция $f_a(\beta)$ возрастает значительно медленнее, чем это следует из теории для идеально гибких гауссовых цепей [5].

Из экспериментальной зависимости, данной на рис. 4, можно написать выражение

$$f_a(\beta) = \beta \sqrt{1 + a\beta^2},$$

где $a = 4 \cdot 10^{-3}$.

Следует, однако, подчеркнуть, что значение $a = 1$ в теоретической функции было получено при использовании модели макромолекулы в виде упругой гантели [5]. Учет деформации

для этой же модели, осуществленный недавно Петерлином [6], дает значение $a < 1$, но также существенно отличающееся от экспериментального. Рассмотрение более совершенной модели [7] приводит к значениям $a = 0,16$ для свободно протекаемой молекулы и $a = 0,04$ — для непротекаемой. Последнее значение, с которым и

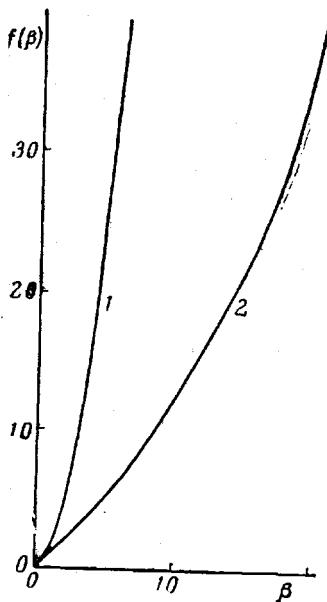


Рис. 3

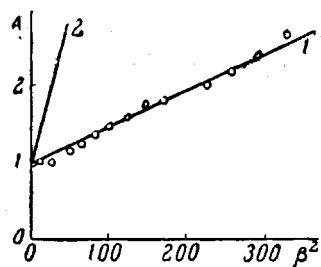


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $f(\beta)$ от β

1 — теоретическая; 2 — экспериментальная;

Рис. 4. Зависимость $(f(\beta)/\beta)^2 = F(\beta^2) (A)$:

1 — экспериментальная для растворов полистирола в бромоформе; 2 — по теории Зимма [7]

следует сравнивать наши результаты (рис. 4), оказывается все же на порядок больше экспериментального. Это, по-видимому, можно объяснить наличием внутренней вязкости в молекулах полистирола, приводящей к их меньшей деформируемости в потоке, чем это следует ожидать для абсолютно гибких частиц.

Наиболее важным выводом этих исследований, как нам кажется, является указание на возможность определения внутренней вязкости макромолекул по отклонению экспериментального значения параметра a от теоретического, полученного для кинетически гибких частиц, либо из сравнения с теорией, в которой была бы учтена внутренняя вязкость. Так как точность измерения величины Δn очень высока, то указанный метод может оказаться очень плодотворным.

Было бы интересно также найти экспериментальное выражение для функции $\Phi(\beta)$. Но для исследуемого нами полимера нельзя подобрать условия, при которых можно было бы пренебречь θ_i в сравнении с θ_f . Однако можно думать, что влияние внутренней вязкости на $f(\beta)$ больше, чем на $\Phi(\beta)$. Поэтому мы попытались определить величины θ_i и θ_f (урав-

нения (6), (7) работы [1]) по экспериментальным данным для растворов полистирола в диоксане при помощи $f_a(\beta)$ и теоретической функции $\Phi(\beta)$. Правда, при наличии внутренней вязкости, $f_a(\beta)$ может зависеть от растворителя, но при небольшом различии в вязкости и качестве растворителей этим изменением, вероятно, можно пренебречь. Значения θ_i и θ_f , полученные при использовании $\Phi(\beta)$ из теории [3] (2-й столбец таблицы), хотя еще несколько занижены, но весьма близки к получаемым в условиях $g \rightarrow 0$.

Собственная анизотропия и анизотропия формы молекул полистирола, вычисленные при использовании разных теорий [2–4]

| Фракция, № | 2 | | 3 | | Из данных при $g \rightarrow 0$ | |
|------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| | $\theta \cdot 10^{10}$ | $\theta_f \cdot 10^{10}$ | $\theta_i \cdot 10^{10}$ | $\theta_f \cdot 10^{10}$ | $\theta_i \cdot 10^{10}$ | $\theta_f \cdot 10^{10}$ |
| I | -39 | 221 | -2150 | +2332 | -91 | 270 |
| II | -46 | 185 | +4760 | -4624 | -91 | 228 |
| III | -39 | 150 | +2740 | -2628 | -91 | 199 |
| V | -48 | 143 | + 946 | - 851 | -91 | 187 |
| ПА | -57 | 116 | + 296 | - 237 | -91 | 152 |

Таким образом, очень низкие значения θ_i и θ_f , полученные нами ранее [1], в основном обусловлены различием в $f_a(\beta)$ и $f_b(\beta)$.

Комбинация $f_a(\beta)$ и $\Phi(\beta)$ из теории [3] приводит к абсурдным значениям θ_i и θ_f , которые, во-первых, очень велики, во-вторых, для некоторых фракций $\theta_i > 0$, а $\theta_f < 0$ (3-й столбец таблицы).

Последнее обусловлено тем, что при некоторых значениях β имеет место $\Phi(\beta) > f_a(\beta)$.

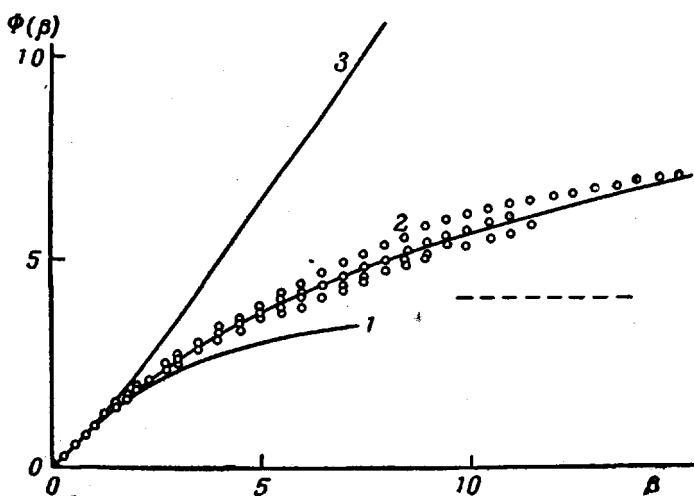


Рис. 5. Зависимость $\Phi(\beta)$ от β :

1 — $\Phi(\beta)$ из теории [2]; 2 — $\Phi_a(\beta)$; 3 — из теории [3]

Так как в случае молекул полистирола нельзя изучить отдельно $\Phi(\beta)$, то мы попытались вычислить $\Phi_a(\beta)$ для растворов полистирола в диоксане, подставив в уравнение (1) работы [1] θ_i и θ_f , полученные при $g \rightarrow 0$, и экспериментальную функцию $f_a(\beta)$. Как видно из рис. 5, точки для всех фракций группируются около одной кривой, имеющей тенденцию к насыщению. Рис. 5 и данные таблицы показывают, что градиентная зависимость эффекта формы лучше описывается теорией [2]. Однако и в этой теории функция $\Phi(\beta)$ нуждается в пересмотре. Об этом свидетельствует

тот факт, что $\Phi_s(\beta)$ больше, чем теоретическая функция $\Phi(\beta)$, полученная для абсолютно гибких частиц.

Остановимся кратко на результатах, полученных при изучении системы полистирол — бромоформ в области $g \rightarrow 0$. В этих условиях уравнение (1) можно записать так [8]:

$$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot \frac{27n_s}{4\pi} \frac{kT}{(n_s^2 + 2)^2} = \theta_i. \quad (2)$$

При использовании данных для растворов конечных концентраций [9]

$$\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0(\eta_r - 1)} \cdot \frac{27n_s}{4\pi} \frac{kT}{(n_s^2 + 2)^2} = \theta_i. \quad (3)$$

Здесь η_r — относительная вязкость раствора, остальные величины сохраняют обозначения, введенные в работе [1].

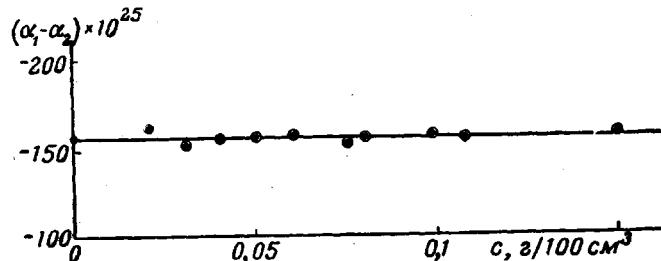


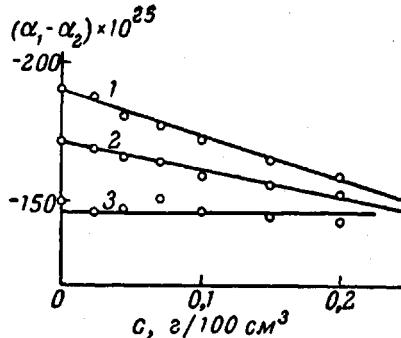
Рис. 6. Зависимость $\alpha_1 - \alpha_2 = f(c)$ для растворов I и II фракций полистирола в бромоформе

Эквивалентность уравнений (2) и (3) подтверждена ранее для широкой области концентраций [10]. Приводимые здесь результаты для очень высокомолекулярных фракций также показывают отсутствие зависимости $\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{5}{3} \theta_i$ от молекулярного веса образца и концентрации раствора (рис. 6). Значение $\alpha_1 - \alpha_2$ совпадает с полученными из графической экстраполяции в работе [1] и с данными прежних работ [10, 11].

Известно, что в случае высокомолекулярных образцов при определе-

Рис. 7. Значения $\alpha_1 - \alpha_2$ для растворов разных концентраций III фракции полистирола в бромоформе:

Кривые 1 и 2 получены при использовании η_r , измеренных в двух вискозиметрах, кривая 3 — при $(\eta_r)_g = 0$



нии θ_i необходимо пользоваться значениями вязкости, экстраполированными к $g = 0$. Именно так мы и поступили при получении данных рис. 6. Для одной из фракций мы еще определили относительные вязкости растворов в двух вискозиметрах Оствальда, в которых раствор протекал при постоянной разности давлений. Значения θ_i , определенные при помощи этих вязкостей, оказались не только более высокими, но и зависящими от концентрации раствора (рис. 7). При этом, с ростом концентрации θ_i уменьшается, что является несколько неожиданным. По-видимому, здесь следует учесть, что с ростом концентрации раствора вязкость его быстро возрастает, что приводит к существенному уменьшению градиента скоро-

сти в капилляре и не слишком большому увеличению отношения $(\eta_{sp})_g / (\eta_{sp})_{g=0}$.

Другими словами, при использовании одного вискозиметра измеряемая вязкость тем ближе к получаемой при $g = 0$, чем выше концентрация раствора.

Экспериментальные результаты показывают, что при изучении не слишком разбавленных растворов можно определить величину θ_i , не прибегая к изучению градиентной зависимости вязкости [10]. Вопрос о величине граничной концентрации зависит от молекулярного веса полимера, свойств растворителя и параметров вискозиметра.

В заключение выражаем благодарность Ю. Я. Готлибу за интересную дискуссию по излагаемым вопросам.

Выводы

1. Получено экспериментальное выражение функции $f_e(\beta)$, характеризующей зависимость величины двойного лучепреломления, обусловленной собственной анизотропией, от градиента скорости в области больших сдвиговых напряжений. Функция $f_e(\beta)$ оказалась значительно слабее, чем $f(\beta)$, полученная в разных теориях для кинетически гибких частиц. Мы полагаем, что это обусловлено наличием внутренней вязкости у молекул полистирола и что различие в функциях $f_e(\beta)$ и $f(\beta)$ может служить мерой гибкости полимерной цепи.

2. Рассмотрение данных для растворов полистирола в диоксане при помощи функции $f_e(\beta)$ показало, что теория [2] лучше описывает зависимость эффекта формы от градиента скорости, чем теория [3].

Физический институт Ленинградского
государственного университета

Поступила в редакцию
7 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 6, 34, 1964.
2. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., 28, 1428, 1958.
3. М. Сориц, J. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
4. В. Н. Цветков, Э. Ф. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
5. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. Acta, 28, 1533, 1945.
6. A. Peterlin, Polymer, 2, 287, 1961.
7. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
8. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. Acta, 26, 1394, 1943.
9. A. Peterlin, J. Polymer. Sci., 12, 45, 1954.
10. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., 1, 597, 1959.
11. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958.

EFFECT OF INTRINSIC VISCOSITY OF MACROMOLECULES ON THEIR DEFORMABILITY IN THE FLOW

E. V. Frisman, Syui Mao

Summary

The flow birefringence of high molecular polystyrene fractions in bromoform solution has been investigated in the region of high shearing stresses. This permitted an empirical expression to be derived for the function $f_e(\beta)$ correlating the double refraction due to the intrinsic anisotropy and the velocity gradient g or the parameter β , proportional to g . The function $f_e(\beta)$ was found to be much weaker than $f(\beta)$ obtained in various theories for kinetically flexible particles. The authors believe this to be due to the internal viscosity of polystyrene molecules, the difference between the functions $F_e(\beta)$ and $f(\beta)$ serving as measure of the flexibility of the polymer chain. Application of the empirical relation $f(\beta)$ to data for polystyrene in dioxane (Part I) showed that the dependence of the effect of shape on the velocity gradient is described better by the $\Phi(\beta)$ function derived in the work Zh. Tekhn. Fiziki 28, 1428 (1958) than in the work J. Chem. Phys. 26, 1382 (1957).