

УДК 678.01:53

ВЯЗКОСТЬ КРИТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕР —
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ

А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова

Еще Коновалов [1] указывал, что при критической температуре смешения жидкостей образуются так называемые критические муты, т. е. очень устойчивые высокодисперсные микрогетерогенные опалесцирующие системы. В последние годы интерес к такого рода критическим смесям жидкостей возрос. В работах Семенченко и сотр. [2] критические явления рассматриваются как фазовые переходы особого рода, так как в критической точке значения всех вторых производных термодинамических потенциалов как по температуре (теплоемкость), так и по обобщенным силам (коэффициент сжимаемости) достигают их экстремальной величины. В работах этих же авторов было показано, что для текучих систем двух жидкостей в критической области образуются высокодисперсные эмульсии, что сопровождается прохождением вязкости смеси через максимум и изменением знака ее температурного коэффициента.

Если в области температур, близких к температуре фазового расслоения T_p , вязкость бинарной системы жидкостей меняется линейно, то при приближении к температуре T_p происходит более значительное нарастание вязкости, которая затем снова уменьшается. Величина эффекта нарастания вязкости для смесей критической концентрации — наибольшая и составляет $\sim 20\%$ от того значения вязкости, которое получилось бы в случае ее линейного хода в критической области. Острота максимума тем больше, чем ближе система приближается к критической концентрации. Особенно резкий максимум наблюдается на кривых зависимости $d\eta / dT = f(T)$.

Дебаем с сотр. [3] было выведено эмпирическое уравнение, связывающее $\lg \eta$ смеси жидкостей с критической температурой смешения T_c и степенью удаленности от критической температуры $\Delta T = T - T_c$. Ими было показано, что это уравнение хорошо оправдывается как для смесей низкомолекулярных жидкостей, так и для системы полистирол — циклогексан. Для этой системы на кривой зависимости относительного температурного коэффициента вязкости $(d\eta / dT) / \eta$ раствора от концентрации, выраженной в объемных долях, наблюдается максимум, соответствующий $\varphi_2 = 0,075$. Авторы полагают, что это отвечает критической концентрации смеси полистирол — циклогексан при молекулярном весе полистирола $M_n = 118\,000$. При большем молекулярном весе ($M_n = 221\,000$) критическая концентрация меньше и равна 5,6% (объемных). В обоих случаях она больше критической концентрации, найденной ими же методом светорассеяния.

В цитируемой работе Дебая и сотр. [3] измерения вязкости в системе полистирол — циклогексан производили до $\varphi_2 = 0,09$, однако в работе не содержится молекулярной трактовки наблюдаемых явлений.

Нам представляется очень интересным изучение свойств критических смесей полимер — низкомолекулярная жидкость с точки зрения структурных изменений, которые происходят в критической области. С этой целью было проведено исследование вязкости растворов полистирола в области фазового расслоения.

Экспериментальная часть

Для исследования был взят нефракционированный полистирол (ПСТ) средневзвешенного молекулярного веса $\bar{M}_w = 280\,000$. Изучали растворы ПСТ в циклогексане и смеси бензола и этилового спирта до концентрации $\Phi_2 = 0,6$. Критическая температура смешения системы ПСТ — циклогексан для этого молекулярного веса $T_c = 28,6^\circ$ [4].

Для определения критических концентраций растворов ПСТ в смешанном растворителе в предварительных опытах при медленном нагревании и охлаждении растворов разного состава, помещенных в запаянные ампулы, следили за исчезновением и появлением в них опалесценции. Так, были отобраны растворы ПСТ в сме-

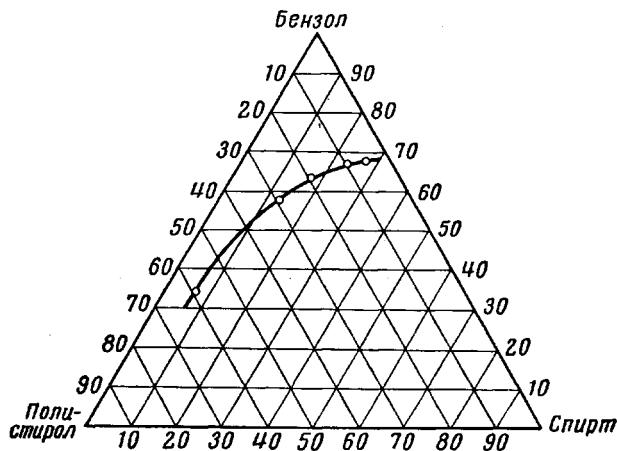


Рис. 1. Диаграмма состояния системы полистирол — бензол — этиловый спирт при 20°

си бензола и абсолютированного этилового спирта, температура фазового расслоения которых лежала в области комнатных температур. Разница в температурах исчезновения и появления опалесценции не превышала 1° , причем в растворах, содержащих 10—20% ПСТ опалесценция исчезала и появлялась практически мгновенно. В более концентрированных растворах это время не превышало 30 мин. Диаграмма состояния системы ПСТ — бензол — этиловый спирт приведена на рис. 1.

Для измерения вязкости использовали три метода. Измерения вязкости более разбавленных растворов (от 10^{-3} до 50 пуз.) производили при помощи вискозиметров Оствальда для летучих растворителей, имеющих капилляры разных диаметров. Для предотвращения попадания влаги при поднятии жидкости и заполнении шариков вискозиметра воздух пропускали через трубы с хлористым кальцием, которые надевали на колено вискозиметра.

Вязкость умеренно концентрированных растворов (от 50 до 500 пуз.) измеряли путем заполнения шариков вискозиметров под давлением [5]. Наиболее вязкие растворы исследовали при помощи ротационного вискозиметра [6]. Во всех опытах растворы термостатировали с точностью до $\pm 0,1^\circ$. Измерения вязкости производили при температурах 50, 40 и 30° , т. е. выше температуры фазового расслоения; при приближении к температуре расслоения измерения производили через каждые $0,8^\circ$.

Данные опыта и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены кривые зависимости $\lg \eta$, выраженной в пузах, от обратной температуры для концентрированных растворов полистирола в разных растворителях. Из рисунков видно, что в области температур выше критических с понижением температуры вязкость всех растворов закономерно возрастает, причем зависимость $\lg \eta = f(1/T)$

во всей исследованной области температур прямолинейна. В области температур фазового расслоения наблюдается более значительное нарастание вязкости тем более резкое, чем выше концентрация раствора (для растворов полистирола в бензole вязкость продолжает повышаться монотонно). Величина вязкости в области фазового расслоения при высоких концентрациях растворов примерно на 40—50% больше того значения,

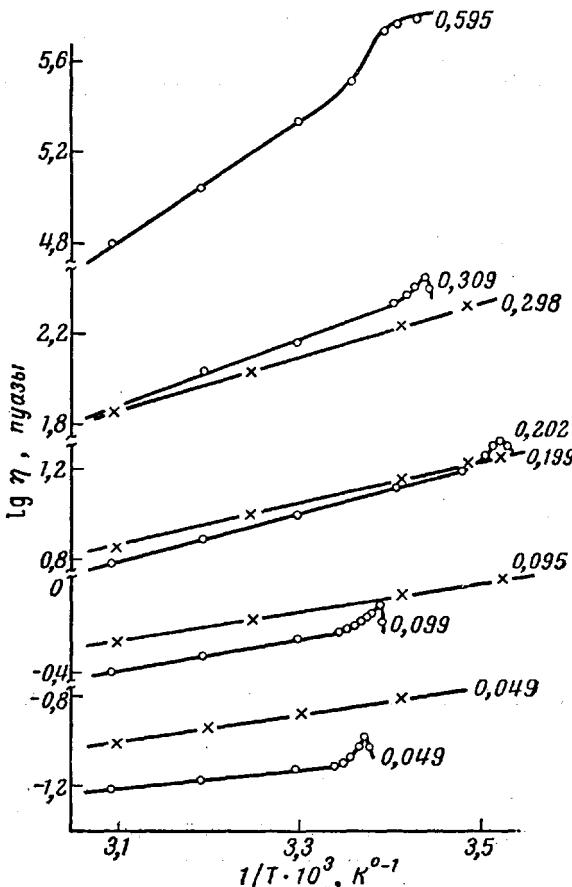


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для систем: \times — полистирол — бензол; \circ — полистирол — бензол — этиловый спирт.

Цифры у кривых — объемные доли полимера

которое соответствовало бы ее линейному ходу в этой области температур. При дальнейшем понижении температуры знак коэффициента вязкости меняется, т. е. вязкость понижается — на политерме вязкости возникает максимум, размытый характер которого обусловлен полимолекулярностью взятого для исследования ПСТ. Высота максимума и положение его по оси температур зависят от концентрации раствора; чем выше последняя, тем выше высота максимума и тем более он сдвинут в сторону более низких температур.

При падении вязкости после прохождения ее через максимум опалесценция переходит в молочное помутнение. Это означает, что, так же как в смесях низкомолекулярных жидкостей, при критических условиях осуществляется максимально возможная для данной системы микрогетерогенность. Затем возникшие агрегаты сливаются с образованием обычных коллоидных частиц, которые продолжают агрегироваться. В очень

концентрированных растворах из-за их высокой вязкости процесс агрегации замедлен, вследствие чего понижения вязкости наблюдать не удается.

Возникает вопрос о природе тех агрегатов, которые вызывают опалесценцию. Что это: результат молекулярной агрегации или агрегируют более сложные надмолекулярные образования, которые имелись в растворе до расслоения? Очевидно, более правдоподобно второе предположение, так как весь имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о том, что в концентрированных растворах полимеров присутствуют не изолированные молекулы, а пачки молекул [7—8]. Пачки

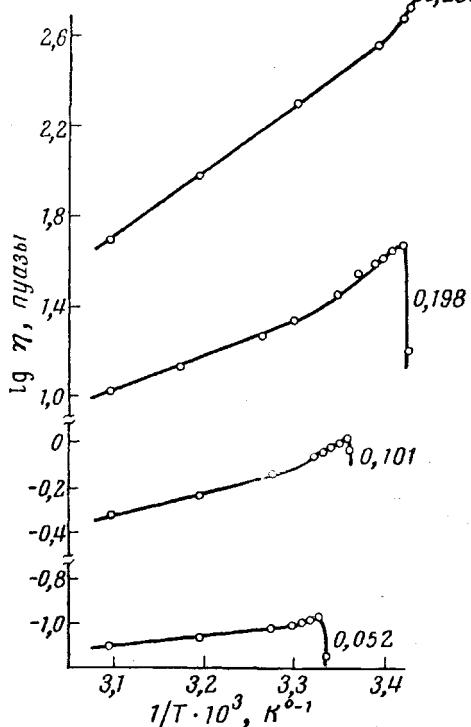


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для системы полистирол — циклогексан.

Цифры у кривых — объемные доли полимера

Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для разбавленных растворов системы полистирол — циклогексан.

Объемные доли полимера: 1 — 0; 2 — $2,9 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4,6 \cdot 10^{-3}$; 4 — $6,3 \cdot 10^{-3}$; 5 — $6,8 \cdot 10^{-3}$; 6 — $8,3 \cdot 10^{-3}$

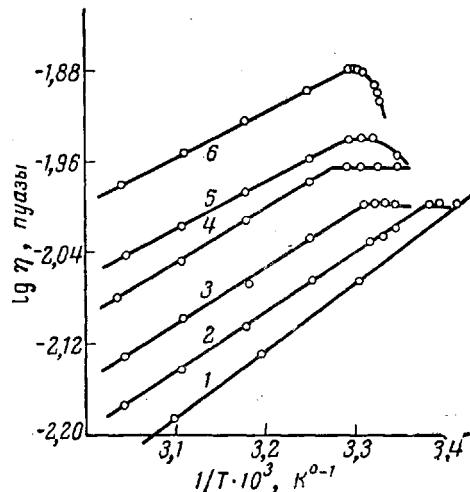


Рис. 4

являются аналогами пачек в низкомолекулярных жидкостях, т. е. носят статистический характер [9] и размер их должен зависеть от концентрации раствора, увеличиваясь с повышением последней.

В критической области пачки агрегируют друг с другом с образованием микрогетерогенных систем. Чем больше концентрация, тем больше размер пачки, тем большее микрогетерогенность и вязкость.

Сам факт быстроты помутнения, быстроты изменения вязкости в критической области при медленных релаксационных процессах свидетельствует о том, что агрегаты макромолекул в концентрированных растворах существуют до критической температуры смешения.

Представляет интерес сравнение поведения концентрированных и разбавленных растворов полистирола. На рис. 4 представлены данные температурной зависимости вязкости разбавленных растворов ПСТ в циклогексане. Из рисунка видно, что вязкость растворов повышается с пони-

жением температуры примерно так же, как вязкость самого циклогексана. В критической области резко возрастает интенсивность и асимметрия светорассеяния [10], т. е. возникает микрогетерогенность. Однако более сильного возрастания вязкости не наблюдается. Вязкость либо падает, либо остается постоянной. Приведенные на рис. 4 результаты объясняются тем, что в разбавленных растворах присутствуют изолированные молекулы, свернутые в клубки. При понижении температуры в плохих растворителях клубочки сжимаются и в критической области агрегируют компактные глобулы с образованием высокодисперсных микрогетерогенных

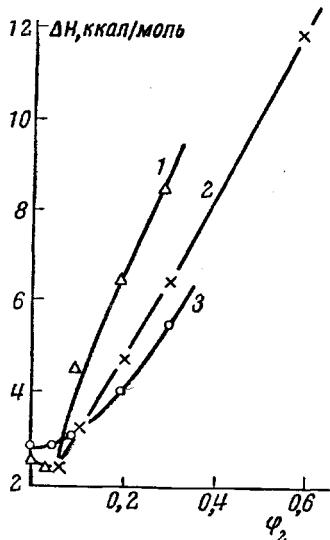


Рис. 5

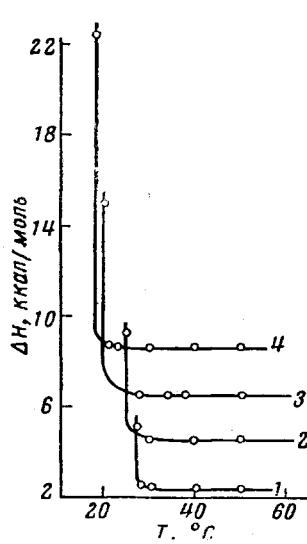


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость теплот активации течения.

1 — полистирол — циклогексан; 2 — полистирол — бензол — этиловый спирт; 3 — полистирол — бензол

Рис. 6. Зависимость теплот активации течения от температуры для системы полистирол — циклогексан.

Объемные доли полимера: 1 — 0,051; 2 — 0,101; 3 — 0,198; 4 — 0,286

систем, которые, как известно, обладают малой вязкостью. Чем меньше концентрация таких высокодисперсных эмульсий, тем они устойчивее. При увеличении концентрации происходит дальнейшая агрегация коллоидных частиц, и вязкость падает. При очень малых концентрациях эффект падения вязкости, очевидно, маскируется возрастанием вязкости самого растворителя с понижением температуры, поэтому вязкость системы в некоторой температурной области остается постоянной.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что концентрированные и разбавленные растворы полистирола принципиально отличаются. В разбавленных растворах имеются изолированные молекулярные клубки, которые при определенных условиях агрегируют друг с другом с образованием маловязких высокодисперсных систем. В концентрированных растворах агрегируют пачки, образованные распрымленными макромолекулами.

Обращает на себя внимание тот факт, что выше критической температуры по мере повышения последней сглаживается разница в вязкостях растворов в хороших и плохих растворителях, что уже отмечалось ранее [8]. Это означает, что структурирование везде примерно одинаковое. Однако более чувствительной характеристикой к размерам структур

чается теплота активации вязкого течения, значения которой могут быть вычислены из наклона прямых $\lg \eta = f(1/T)$. Концентрационная зависимость этих величин для температур выше критических приведена на рис. 5. В соответствии с ранее высказанным предположением [8], большие теплоты активации отвечают большим структурным образованиям. Следовательно, в циклогексановых растворах размер структур является наибольшим. Затем расположены растворы в смешанном растворителе и растворы в бензоле. Укрупнение структур в критической области приводит к резкому возрастанию теплот активации, рассчитанных в предложении, что в области фазового расслоения зависимость $\lg \eta = f(1/T)$ тоже прямолинейна. Наглядно скачкообразное возрастание теплот активации в критической области следует из рис. 6.

На кривой зависимости $\Delta H = f(\varphi_2)$ для циклогексановых растворов в области очень малых концентраций наблюдается четкий минимум. Уменьшение теплоты активации с концентрацией означает, что вязкость разбавленного раствора с повышением температуры понижается не так сильно, как вязкость самого растворителя. Этот эффект связан с тем, что в разбавленных растворах полимеров в плохих растворителях превалирующую роль играет увеличение разбухания клубков с повышением температуры.

Выводы

1. Исследована ньютоновская вязкость растворов полистирола в бензоле, циклогексане и смеси бензола и этилового спирта в области температур от 20 до 50° при концентрациях от $\varphi_2 = 0$ до $\varphi_2 = 0,6$.
2. Показано, что в концентрированных растворах в критической области на политерме вязкости наблюдается максимум, высота которого тем больше, чем выше концентрация раствора.
3. Показано, что в разбавленных растворах в критической области максимума на политерме вязкости не наблюдается.
4. Сделан вывод, что в разбавленных растворах в критической области агрегируют ненабухшие молекулярные клубки с образованием маловязких высокодисперсных эмульсий. В концентрированных растворах агрегируют пачки цепей, образованные распрямленными цепями и имеющие разный размер в зависимости от концентрации раствора.
5. Образование из пачек более крупных структур при фазовом раслоении сопровождается скачкообразным возрастанием теплот активации вязкого течения.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
14 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов, ЖРХО, 22, 72, 1890; 29, 529, 1897; 31, 151, 1890.
2. В. К. Семенченко, Е. Д. Зорина, Докл. АН СССР, 73, 331, 1950; 80, 903, 1951.
3. Р. Дебуе, В. Чи, Д. Woegmann, J. Polymer Sci., 1, 249, 1963.
4. A. R. Schultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952.
5. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лопек, Сб.: Реология, Изд. ин. лит., М., 1962, стр. 514.
6. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 18, 429, 1956.
7. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1655, 1959.
8. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Траянова, Докл. АН СССР, 151, 140, 1963; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
9. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
10. R. Debue, J. Chem. Phys., 31, 681, 1959; R. Debue, D. Woegmann, B. Chi, J. Chem. Phys., 36, 854, 1803, 1962; B. C. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 627, 1960.

VISCOSITY OF CRITICAL MIXTURES OF POLYMER —
LOW MOLECULAR LIQUID

A. A. Tager, V. E. Dreval, K. G. Khabarova

S u m m a r y

The Newtonian viscosity of solutions of polystyrene in benzene, cyclohexane and benzene — ethanol mixture has been investigated over the temperature range 20—50° and concentrations from $\varphi_2 = 0$ to $\varphi_2 = 0,6$. A maximum has been observed on the viscosity polytherm of concentrated solutions in the critical region. The height of the maximum and its position on the temperature axis depends on the concentration of the solution. No maximum is observed on the viscosity polytherms of dilute solutions. The sharp increase in viscosity in the region of phase separation is explained by aggregation of the supramolecular structure (bundles) present in the concentrated solutions, accompanied by a sudden increase in the heat of activation of viscous flow. In dilute solutions in the critical region aggregation of molecular coils takes place with the formation of low viscous, highly disperse microheterogeneous emulsions.