

УДК 678.01 : 53

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

Э. А. Пакшвер, А. И. Игнатова, Г. В. Виноградов

Температурная зависимость вязкости — одна из важнейших характеристик полимерных систем в текучем состоянии. У многих из них вязкость является не только функцией температуры, но также градиента скорости (D) и напряжения сдвига (τ). Поэтому в общем случае температурная зависимость вязкости и характеризующая ее энергия активации E могут изменяться с градиентом скорости и напряжением сдвига. Хотя для полимеров в конденсированном состоянии энергия активации может сильно изменяться с изменением градиента скорости, она в первом приближении не зависит от напряжения сдвига [1, 2]. Однако измерения на полимерах в конденсированном состоянии обычно производятся только в области максимальной ньютоновской вязкости и на непосредственно примыкающем к нему начальном участке структурной ветви, описывающей разрушение их структуры и аномально-вязкое поведение в потоке. Для полимеров в конденсированном состоянии, как правило, недостижима не только область минимальной ньютоновской вязкости, но даже точка перегиба на структурной ветви кривой течения. Поэтому независимость энергии активации вязкого течения от напряжения сдвига, по существу, была проверена только в сравнительно узком диапазоне изменения вязкости. У растворов полимеров может быть определена вся кривая течения, начиная от области максимальной ньютоновской вязкости до выхода на режим течения при минимальной ньютоновской вязкости, что определяет возможность оценки энергии активации течения во всем диапазоне изменения состояний растворов, от неразрушенной до предельно разрушенной структуры. Кроме того, эти системы отличаются от однокомпонентных полимерных систем наличием второго компонента, у которого энергия активации может быть в несколько раз ниже, чем у растворенного в нем полимера.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измерения проводили на капиллярном вискозиметре постоянного давления по методике, описанной в [3, 4].

Растворы ксантогената целлюлозы (вискозы) готовили обычным способом [3, 4]. Степень ксантогенирования целлюлозы соответствовала 40—50 ксантогенатным группам на 300 гидроксилов. Раствор поливинилхлорида (средний мол. вес. $5,2 \cdot 10^4$) готовили в диметилформамиде. Его молярная (по мономеру) концентрация составила 17,3%. В этом же растворителе был получен раствор поликарилонитрила (средний мол. вес. $3,2 \cdot 10^4$) молярной концентрации полимера (по мономеру) 25,6%. Все изменения вязкостей проводили при термостатировании с точностью $\pm 0,05^\circ$.

На рис. 1 показаны кривые течения щелочного раствора ксантогената целлюлозы при разных температурах. Здесь даны τ (дин/ см^2), D (сек $^{-1}$).

Уже при первом взгляде на кривые течения, по различному расстоянию между ними в области максимальной и минимальной ньютоновских вязкостей можно сделать вывод о значительном влиянии условий течения на температурную зависимость вязкости, которая показана на рис. 2.

Здесь сплошные кривые показывают изменение вязкости, измеренной при различных τ и постоянном D , пунктирные — при различных D и постоянном τ .

Энергии активации вязкого течения, подсчитанные по уравнению Аррениуса, в этом случае изменяются в зависимости от условий течения почти в 4 раза: от 8,3 ккал/моль в области максимальной ньютоновской вязкости до 2,5 ккал/моль в области, приближающейся к минимальной ньютоновской вязкости (рис. 3). Необходимо от-

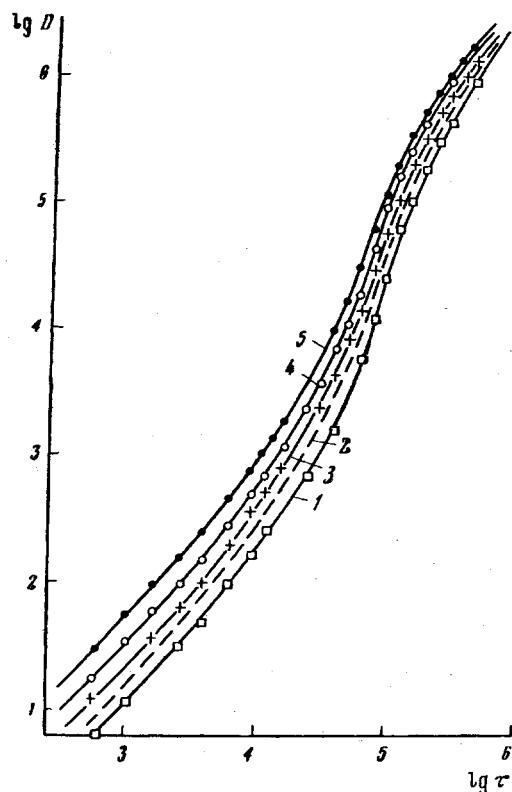


Рис. 1

Рис. 1. Кривые течения вискозы при различных температурах:

1 — 6, 2 — 15, 3 — 25, 4 — 35, 5 — 46°

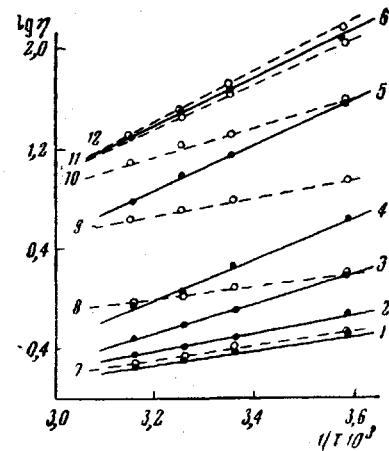


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости вискозы от температуры:

Сплошные кривые получены при постоянных τ , пунктирные при постоянных D . Величины $\lg \tau$ для кривых 1—6: 5,6; 5,4; 5,2; 5,0; 4,5; 3,0; величины $\lg D$ для кривых 7—12: 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 1,5; 1,0

метить, что величина E уменьшается как с увеличением τ при постоянном D , так и с увеличением D при постоянном τ .

Были рассчитаны энергии активации вязкости растворов карбоксиметилцеллюлозы в щелочных растворах по данным, приведенным Шурцем [5]. На рис. 4 приведены результаты этих подсчетов. Как следует из этих данных, характер температурной зависимости вязкости растворов карбоксиметилцеллюлозы аналогичен наблюдаемому на растворах ксантогената целлюлозы.

В области течения, близкой к минимальной ньютоновской вязкости, величины энергии активации вязкого течения растворов полимеров достигают величин энергии активации чистого растворителя. Действительно, для указанных выше растворов целлюлозных препаратов в области течения, близкой к минимальной ньютоновской вязкости, величины E равны соответственно 2,5 и 2,0 ккал/моль. Для растворов ксантогената целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы растворителем являются растворы ще-

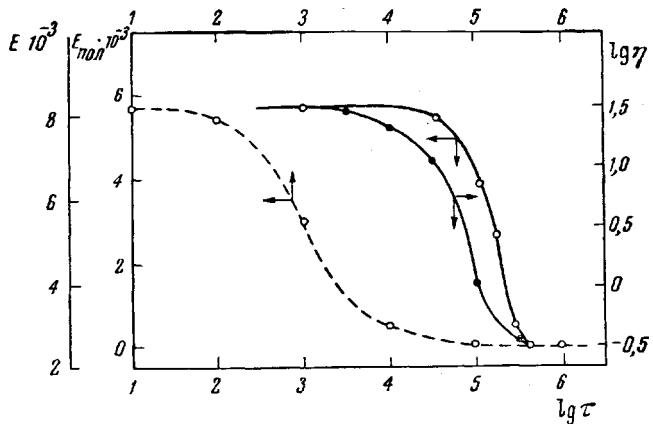


Рис. 3. Изменение вязкости (при 25°) и энергии активации вязкого течения вискозы (E) и растворенного полимера ($E_{\text{пол}}$) от условий течения

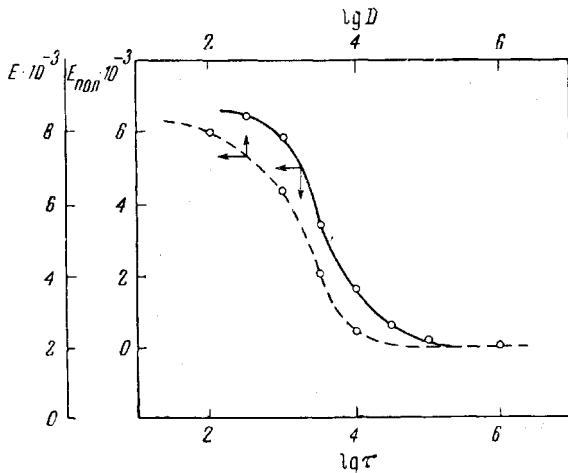


Рис. 4. Изменение энергии активации вязкого течения раствора карбоксиметилцеллюлозы (E) и растворенного полимера ($E_{\text{пол}}$) от условий течения

лочи с концентрацией 7 и 6% соответственно. Энергии активации вязкого течения этих растворителей, рассчитанные из табличных данных, соответственно равны 3,7 и 3,6 ккал/моль. После растворения целлюлозного препарата часть щелочи присоединяется к полимеру, а в растворителе остается 2–3% свободной щелочи. Для этой концентрации щелочи энергия активации вязкости равна 2,2–2,4 ккал/моль. Аналогичная зависимость энергии активации от режимов течения была получена для раствора поливинилхлорида в диметилформамиде. В этом случае величины E оказались равны: 5,2 ккал/моль при τ , равном $10^{3,2}$ дин/см², и только 2,3 ккал/моль при τ , равном $10^{5,6}$ дин/см². Значение $E = 2,3$ ккал/моль соответствует величине энергии активации растворителя (диметилформамида). Значительно слабее выражена зависимость E от режимов течения для раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде. Так, при изменении τ с $10^{3,2}$ до $10^{5,4}$ дин/см² энергия активации уменьшается с 6,4 до 4,4 ккал/моль (вязкость при этом снижается с 320 до 11 пуз.). Заметим, что такая же зависимость E от τ наблюдается для полиакрилонитрила в растворах роданистого натрия.

Энергию активации вязкого течения растворов полимеров E можно в первом приближении представить в виде суммы энергий активации для растворителя (E_p) и растворенного полимера ($E_{\text{пол}}$), причем именно последняя величина зависит от условий течения раствора (рис. 3 и 4). Для таких линейных полимеров, как эфиры целлюлозы и поливинилхлорид, $E_{\text{пол}}$ в растворах не очень высокой концентрации с предельно разрушенной структурой приближается к нулевому значению.

Разницу в поведении растворов полиакрилонитрила можно объяснить наличием дефектов в полимерной цепи и повышенной способностью полиакрилонитрила к структурированию.

Следует отметить, что изменение E происходит симбатно изменению вязкости (рис. 3). Это обстоятельство является очень важным для приведения результатов измерения вязкости растворов полимеров к температурно-инвариантным характеристикам.

Выводы

Энергия активации вязкого течения растворов полимера зависит от режима течения раствора. В области аномально вязкого течения энергия активации уменьшается с увеличением как напряжения сдвига, так и градиента скорости. Наиболее интенсивное изменение энергии активации вязкого течения наблюдается в области наибольшей крутизны кривой течения раствора полимера. Минимальные значения энергии активации вязкости, наблюдаемые в области верхней ньютоновской ветви, могут стремиться к величинам энергии активации растворителя.

Научно-исследовательский институт
синтетических волокон
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Барте́нев, Л. А. Виши́цкая, Высокомолек. соед., 6, 751, 1964.
2. А. Я. Málkin, G. V. Vi ногра́дов, J. Polymer Sci., B2, 671, 1964.
3. Г. В. Виногра́дов, А. А. Константи́нов, Э. А. Пакшве́р, А. П. Фро́лова, Химиč. волокна, 1963, № 1, 33.
4. Э. А. Пакшве́р, Г. В. Виногра́дов, А. А. Константи́нов, А. П. Фро́лова, Химиč. волокна, 1963, № 1, 38.
5. J. Schi g z. Colloid-z., 155, 45, 1957.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE VISCOSITY OF POLYMER SOLUTIONS

E. A. Pakshver, A. I. Ignatova, G. V. Vinogradov

Summary

The temperature dependence of the viscosity of polymer solutions is a function of the velocity gradient and the shearing stress. On changing the flow conditions for linear polymers (cellulose esters and polyvinylchloride) from the lower region of Newtonian viscosity to the higher region, the activation energy of viscous flow diminishes several fold, assuming the value for the activation energy of viscous flow of the solvent.