

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1966

Том VIII

№ 11

УДК 678.01 : 53 + 678.742 + 678.746

НЬЮТОНОВСКАЯ ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ  
РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИЭТИЛЕНА \*

B. E. Древаль, A. A. Тагер, M. С. Луцкий,  
B. K. Постников

Ранее двумя из нас было показано, что на ньютоновскую вязкость концентрированных растворов полимеров большое влияние оказывает природа растворителя и его взаимодействие с растворенным полимером [1—3]. В особенности резко это влияние проявляется в том случае, когда температура, при которой происходит растворение и измерение вязкости, намного ниже температуры стеклования растворяемого полимера. Было замечено, что с повышением температуры кривые концентрационной зависимости вязкости сближаются, однако опыты проводились в сравнительно узком диапазоне температур, остающихся ниже температуры стеклования полимера. В связи с этим представлялось интересным продолжить эти исследования в области температур выше температуры стеклования растворяемого полимера, а также выяснить поведение растворов кристаллических полимеров выше их температур плавления.

Объекты и методика исследования

В качестве объектов исследования был взят полистирол молекулярного веса  $2,8 \cdot 10^5$  и полиэтилен высокого давления с молекулярным весом  $2,8 \cdot 10^4$  (определенено вискозиметрически). В качестве растворителей полистирола были взяты декалин и этилбензол, так как вязкости растворов полистирола именно в этих жидкостях различались при средних концентрациях в сотни и тысячи раз [3]. Растворы полиэтилена готовили в о-ксилоле, декалине, м-дихлорбензole и н-додекане, т. е. в жидкостях разной химической природы и сравнительно близких по своим вязкостям (таблица).

Растворы готовили смешением точных навесок полимера и растворителя и выдерживали до достижения гомогенного состояния. В зависимости от концентрации раствора время выдержки растворов полистирола при комнатной температуре составляло 15—20 дней. Некоторые растворы выдерживали при  $60^\circ$  в течение 40—50 час., затем при  $90^\circ$  в течение 30—35 час. Растворы полиэтилена готовили при  $110$ — $120^\circ$  в течение 8—10 час. Контрольные измерения свидетельствовали о том, что молекулярный вес полистирола при этом не изменялся, а для полиэтилена — убывал до  $2,3 \cdot 10^4$ .

Растворы с вязкостью до  $2,5 \cdot 10^2$  пуз испытывали на капиллярных вискозиметрах Оствальда, приспособленных для работы с летучими жидкостями; вязкость более концентрированных растворов измеряли на ротационном вискозиметре с коаксиль-

Вязкости использованных растворителей

Растворитель	$\eta \cdot 10^3$ , пузаз	
	$T = 120^\circ$	$T = 110^\circ$
Этилбензол	—	3,50
Декалин	5,77	7020
н-Додекан	5,05	—
м-Дихлорбензол	5,00	—
о-Ксилол	3,70	—

\* 4-е сообщение из серии «Концентрированные растворы полимеров».

ными цилиндрами [4]. Во всех случаях измерения вязкости проводили при низких значениях напряжений сдвига, чтобы течение растворов оставалось ньютоновским [1–3]. Вязкости растворов полистирола были измерены при 110°, а полиэтилена — при 120°.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные по ньютоновской вязкости растворов полистирола при 110° и для сравнения приведены ранее полученные результаты для этих же растворов при 20°. Из рисунка следует, что в растворах эластического полистирола (выше  $T_c$ ) разница вязкостей растворов равна разнице вязкостей чистых растворителей.

На рис. 2 представлены данные по ньютоновской вязкости растворов полиэтилена при 120°. В этом случае все экспериментальные точки практически ложатся на одну кривую.

Наблюдаемые факты полностью согласуются с ранее развитыми двумя из нас представлениями о вязкости концентрированных растворов поли-

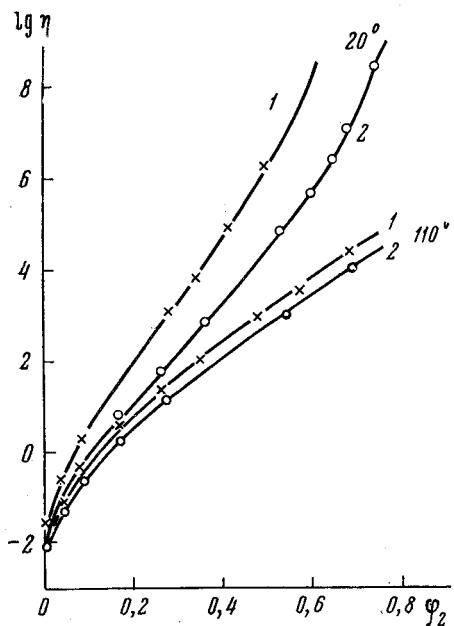


Рис. 1

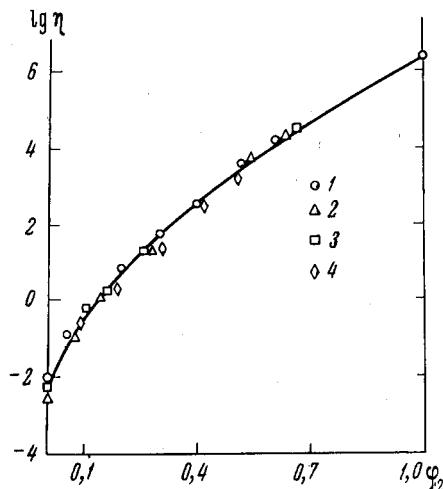


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ньютоновской вязкости растворов полистирола от объемной доли полимера при 110 и 20° [3] в декалине (1) и этилбензоле (2)

Рис. 2. Зависимость ньютоновской вязкости растворов полиэтилена от объемной доли полимера при 120° в декалине (1), додекане (2), m-дихлорбензole (3) и o-ксилоле (4)

меров [1–3]. Согласно этим представлениям влияние природы растворителя проявляется как в изменении размера надмолекулярных структур, так и в гибкости макромолекул. С повышением температуры надмолекулярные структуры постепенно разрушаются и возрастает конформационный набор цепей. Выше температуры плавления кристаллических и температуры стеклования аморфных полимеров, когда прочные надмолекулярные структуры практически разрушены тепловым движением и конформационный набор цепей полностью реализован [5–6], природа растворителя на гибкости цепи и на размере надмолекулярных структур оказывается мало. Вязкости растворов при этих условиях определяются только объемной долей компонентов при одинаковых вязкостях растворителей или отличаются на вязкость последних.

Нами была сделана попытка применить к полученным данным уравнения Фуджита и Кишимото [7]:

$$-\frac{1}{\ln \alpha_c} = f(T\varphi_1^*) + \frac{[f(T, \varphi_1^*)]^2}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*}, \quad (1)$$

где  $f(T, \varphi_1^*)$  — удельный свободный объем раствора при температуре  $T$  и некоторой объемной доле растворителя  $\varphi_1^*$ , выбранной в качестве стандартной;  $\beta'(T)$  — величина, связанная со свободным объемом чистого полимера  $f(T, O)$  и температурным коэффициентом свободного объема растворителя  $\gamma(T)$  соотношением  $\beta'(T) = \gamma(T) - f(T, O)$ ;  $\alpha_c$  — фактор, определяемый уравнением:

$$\alpha_c = \eta(T, \varphi_1) / \eta(T, \varphi_1^*) (1 - \varphi_1), \quad (2)$$

где  $\eta(T, \varphi_1)$  и  $\eta(T, \varphi_1^*)$  — вязкости растворов при температуре  $T$  и объемной доле растворителя  $\varphi_1$  и  $\varphi_1^*$  соответственно. На рис. 3 представ-

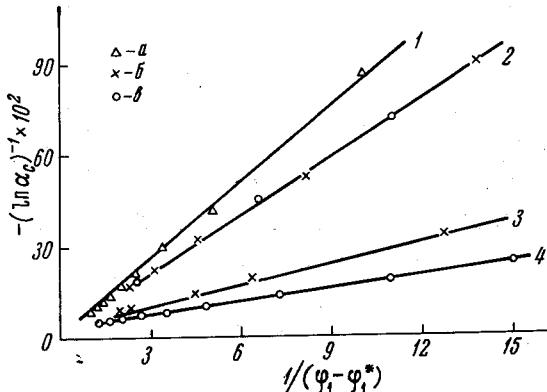


Рис. 3. Зависимость  $\ln \alpha_c = f(1 / \varphi_1 - \varphi_1^*)$  для растворов полистирола и полиэтилена:

*a* — растворы полистирола в четырех растворителях, *b* — растворы полистирола в декалине, *c* — растворы полистирола в этилбензоле; 1 —  $T = 120^\circ$ ,  $\varphi_1^* = 0$ ; 2 —  $T = 110^\circ$ ,  $\varphi_1^* = 0,310$ ; 3 —  $T = 20^\circ$ ,  $\varphi_1^* = 0,504$ ; 4 —  $T = 20^\circ$ ,  $\varphi_1^* = 0,263$

лены данные для растворов полистирола и полиэтилена в координатах  $-1 / \ln \alpha_c$  и  $1 / \varphi_1 - \varphi_1^*$ . Из рисунка следует, что в указанных координатах точки ложатся на прямые, следовательно, уравнение (1) справедливо для растворов полистирола и полиэтилена. Из рисунка видно, что для растворов полистирола с увеличением температуры наклон прямых увеличивается. Это обстоятельство связано с увеличением свободного объема компонентов раствора при повышении температуры.

### Выводы

1. Измерены ньютоновские вязкости растворов полистирола в области концентраций от чистого растворителя до объемной доли полимера  $\varphi_2 \approx 0,7$  в декалине и этилбензole при  $110^\circ$  и полиэтилена в четырех растворителях во всей области концентраций при  $120^\circ$ .

2. Показано, что вязкости растворов полиэтилена в разных растворителях совпадают, а вязкости растворов полистирола отличаются лишь на вязкость растворителей.

3. Полученные данные объясняются тем, что выше  $T_{pl}$  и  $T_c$  полимера прочные надмолекулярные структуры разрушаются тепловым движением, реализуется весь конформационный набор цепей. Поэтому при-

рода растворителя почти не влияет на гибкость цепи, на размер надмолекулярных структур, а следовательно, и на вязкость растворов.

4. Показано, что концентрационная зависимость вязкости растворов полистирола и полиэтилена хорошо описывается уравнением Фуджита и Кишimoto.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
2 VIII 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, **145**, 136, 1962.
2. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., **5**, 432, 1963.
3. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., **5**, 1404, 1963.
4. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., **18**, 429, 1956.
5. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **143**, 590, 1962.
6. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1190, 1964.
7. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Chem. Phys., **34**, 393, 1961.

---

#### NEWTON'S VISCOSITY OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLYSTYRENE AND POLYETHYLENE

*V. E. Dreval, A. A. Tager, M. S. Lutskii, V. K. Postnikov*

#### Summary

It have been measured Newtonian viscosities of polystyrene solutions in the range of concentrations from pure solvent to the polymer volume fraction  $\varphi_2 \approx 0.7$  in decalin, ethylbenzene at  $110^\circ\text{C}$  and that of polyethylene in four solvents in all concentration range at  $120^\circ\text{C}$ . The polyethylene solutions viscosities in different solvents coincide and viscosities of polystyrene solutions differ only on the solvents viscosities. The results are explained that above  $T_m$  and  $T_g$  of the polymer strong supermolecular structures are degraded by thermal motion and the all conformation set is realized. Therefore the solvent nature has no effect on chain flexibility and on the dimentions of the supermolecular structures and thus on solutions viscosity. The concentration dependence of polyethylene and polystyrene solutions is well depicted with Fujita and Kishimoto's equation.