

УДК 532.13 + 532.72 + 678.01 : 53

ДИФФУЗИЯ И ВЯЗКОСТЬ В СИСТЕМАХ  
ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ*P. M. Васенин, A. E. Чалых*

В предыдущих сообщениях [1, 2] установлено влияние вязкости компонентов на диффузию в системах полимер — растворитель. В разбавленных растворах данного полимера величина коэффициента диффузии определяется вязкостью растворителя. В полимерах с небольшим содержанием растворителя на коэффициент диффузии влияет внутренняя вязкость высокомолекулярного компонента, которая является функцией величины межмолекулярных сил. В промежуточной, наиболее протяженной области концентраций связь между диффузией и вязкостью не изучена. В настоящей работе проведен анализ опытных данных по изучению диффузии [1, 2] и вязкости [3, 5] растворов полизобутилена и полистирола с целью определения общего характера изменения коэффициентов, характеризующих эти процессы переноса в зависимости от концентрации полимера, а также возможности оценки эффективной локальной вязкости [6] (микровязкости) и сопоставления ее с вязкостью (макровязкостью) системы.

На протяжении многих лет дискутируется вопрос [7—16] о применимости к различным системам уравнения Эйнштейна — Стокса или соотношения типа

$$\frac{D\eta}{kT} = \frac{\eta}{f} = \frac{1}{2\pi br} = \frac{1}{\pi b} \left( \frac{N_A}{V} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент самодиффузии,  $T$ , °К — температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $V$  — молярный объем диффундирующими молекулами радиуса  $r$ , а  $b$  — постоянная. Согласно гидродинамической теории, в отсутствие скольжения между диффундирующей молекулой и средой  $b = 2$ , в противном случае  $b = 3$ . Теоретические расчеты [17—19] показывают, что  $b$  может быть несколько меньше двух и больше трех в зависимости от соотношения между размерами молекул компонентов. Для самодиффузии полимеров выведено уравнение [20]

$$\frac{D\eta}{kT} = \frac{\rho}{36} \left( \frac{\bar{h}^2}{M} \right), \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность полимера с молекулярной массой  $M$ , а  $\bar{h}^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул. Уравнение (2) находится в хорошем согласии с опытными данными [21].

В растворах коэффициент диффузии является функцией состава, а следовательно, и термодинамических свойств системы. Для регулярных растворов [22] коэффициент диффузии и вязкость связаны соотношением

$$D_V\eta = D_i\eta \frac{d \ln a_i}{d \ln c_i}, \quad (3)$$

где  $D_V$  — коэффициент взаимодиффузии.  $D_i$ ,  $c_i$  и  $a_i$  — коэффициент самодиффузии, концентрация ( $g/cm^3$ ) и активность  $i$ -го компонента. Произведение  $D_i\eta$  считается постоянным и подчиняется уравнению (1). В немногочисленных работах [23—26], в

которых использовалось уравнение (3), было показано, что в идеальных системах, в которых термодинамический множитель равен единице,  $D_V\eta$  не зависит от состава. В регулярных растворах  $D_V\eta / (d \ln a_i / d \ln N_i)$  является линейной функцией мольной доли  $N$ . В реальных системах эта величина нелинейно зависит от концентрации. Попытки применить уравнение (3) к полимерным системам привели [27, 28] к неудовлетворительным результатам. Например, в системе поливинилацетат — ацетон [27] в интервале концентраций от 0,3 до 0,7 объемной доли коэффициент взаимодиффузии изменяется в 8—10 раз, а вязкость в  $10^6$  раз. Термодинамический множитель не может скомпенсировать столь большое изменение вязкости. Аналогичные расчеты, проведенные в этой работе, привели к тем же результатам.

При обсуждении результатов работ [27, 28] по применению уравнений (1), (2) и (3) к полимерным системам необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, уравнение (3) не вносит существенных изменений в отношение диффузии и вязкости, так как представляет собой результат умножения на коэффициент вязкости правой и левой частей уравнения, связывающего коэффициент взаимодиффузии системы с коэффициентом самодиффузии и термодинамической активностью одного из компонентов. Во-вторых, уравнения (1), (2), а следовательно, и (3) справедливы только при условии, если сопоставляемые процессы являются результатом перемещения одинаковых по размеру кинетических единиц. Это условие выполняется, когда коэффициент самодиффузии  $D_2$  полимера в чистом виде или в растворе сопоставляется с вязкостью системы, но оказывается нарушенным, если последняя сравнивается с коэффициентом самодиффузии низкомолекулярного компонента  $D_1$  той же системы. Это связано с тем, что в процессах самодиффузии высокомолекулярного компонента и вязкого течения системы полимер — растворитель происходит перемещение целых макромолекул.

При самодиффузии низкомолекулярного компонента в той же системе в процесс вовлекаются не целые макромолекулы, а лишь ближайшие к диффундирующими молекуле растворителя участки цепей полимера — кинетические сегменты. Поэтому сопоставление коэффициента самодиффузии низкомолекулярного компонента с вязкостью системы полимер — растворитель не правомерно и приводит, естественно, к нарушению равенства  $D\eta = \text{const}$ . В последнем случае коэффициент трения определяется эффективной локальной вязкостью или микровязкостью  $\eta'$ , величина которой зависит от размеров участков цепей, вовлекаемых в этот процесс, а следовательно, от размеров диффундирующей молекулы, состава системы, величины межмолекулярного взаимодействия, температуры и т. д. Прямых методов оценки локальной вязкости в настоящее время не существует. Вместе с тем, эта величина имеет существенное значение при исследовании вязкоэластических свойств, температур стеклования и т. д. [6] полимерных систем.

В работе [29] показано, что коэффициент самодиффузии растворителя равен

$$D_1 = \frac{D_V}{1 - \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_1 - \frac{2\Delta\varepsilon}{RT}\varphi_1\varphi_2} \quad (4)$$

где  $\Delta\varepsilon$  — энергия взаимодействия компонентов,  $x$  — число отрезков в макромолекуле,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемная доля компонентов растворителя и полимера. Для атермических систем, при условии  $x \gg 1$ , коэффициент самодиффузии совпадает по величине с односторонним или относительным [30] коэффициентом диффузии растворителя

$$D_1 = \frac{D_V}{1 - \varphi_1}. \quad (5)$$

Используя эти соотношения, можно рассчитать коэффициенты самодиффузии растворителей в системе, а затем, применяя соотношение (1), оценить эффективную локальную вязкость.

На рис. 1, *a* и *b* представлена зависимость коэффициентов взаимо- и самодиффузии компонентов, вязкости и эффективной локальной вязкости от состава системы полизобутилен — изооктан и полистирол — бензол. Коэффициенты взаимодиффузии и вязкости системы были определены экспериментально [1—5]. Коэффициенты самодиффузии растворителей рассчитаны по уравнениям (4) и (5). Коэффициенты самодиффузии полимеров — по уравнению (2). Для расчета были использованы данные по вязкости [4, 5] и среднеквадратичным расстояниям между концами макромолекул. Эффективная локальная вязкость вычислена по уравнению (1). Значение постоянной  $b$  принято равным трем.

Коэффициенты взаимодиффузии систем изменяются по кривым, занимающим промежуточное положение между кривыми, характеризующими индивидуальную подвижность компонентов. При  $\varphi_1 \rightarrow 0$  и  $\varphi_2 \rightarrow 0$  коэффициенты взаимодиффузии совпадают с коэффициентами самодиффузии компонентов в соответствующих бесконечно разбавленных растворах. Коэффициенты самодиффузии увеличиваются с повышением концентрации растворителя, коэффициенты вязкости и эффективной локальной вязкости — уменьшаются. Последние при  $\varphi_2 \rightarrow 0$  экстраполируют к точке, соответствующей вязкости чистого растворителя. Между коэффициентами самодиффузии компонентов, а также коэффициентами общей и локальной

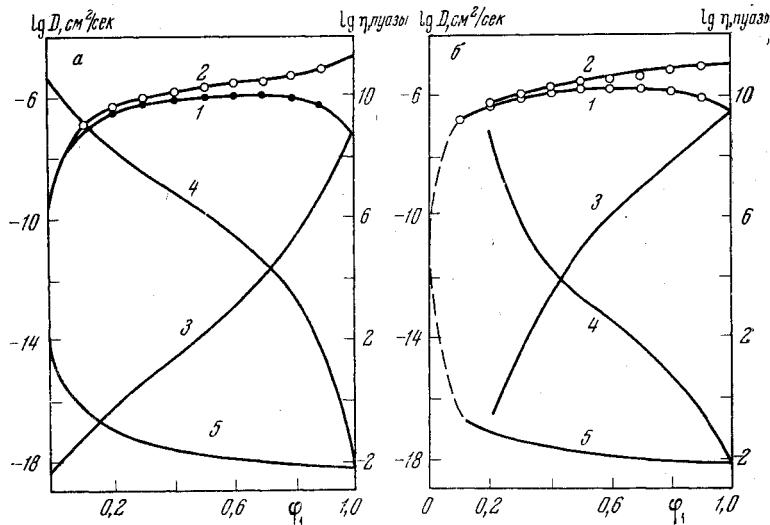


Рис. 1. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии (1), самодиффузии растворителя (2) и полимера (3), вязкости общей (4) и локальной (5) от состава системы полизобутилен — изооктан (а), системы полистирол — бензол (б)

вязкости наблюдается не только количественное различие, достигающее нескольких десятичных порядков, но и качественное. Наибольшее изменение коэффициента самодиффузии растворителя и локальной эффективной вязкости происходит при небольших концентрациях растворителя в системе. Особенно это заметно в системе полистирол — бензол, поскольку при небольшом содержании растворителя система находится в стеклообразном состоянии.

Коэффициенты самодиффузии полимера и вязкость системы претерпевают значительные изменения при всех концентрациях, но наиболее сильные в области с малым содержанием полимера и в области стеклования системы. Количественные и качественные различия в изменениях исследуемых параметров объясняются неодинаковым влиянием концентрации растворителя на изменение подвижности макромолекул и их сегментов. Подвижность сегментов сильно изменяется в области с небольшим содержанием растворителя, дальнейшее увеличение концентрации оказывает незначительное влияние на подвижность сегментов, но сильно изменяет подвижность макромолекул.

Коэффициенты процессов переноса зависят не только от состава системы, но и от природы растворителя. Коэффициенты вязкости растворов полизобутилена при  $\varphi_2$ , большем 0,15—0,2, изменяются в последовательности [4]:  $\eta_{\text{декалин}} > \eta_{\text{циклогексан}} > \eta_{\text{CCl}_4} = \eta_{\text{изооктан}} > \eta_{\text{толуол}}$ ; а коэффициенты эффективной локальной вязкости при  $\varphi_1$ , меньшем 0,5:  $\eta'_{\text{декалин}} > \eta'_{\text{толуол}} > \eta'_{\text{CCl}_4} > \eta'_{\text{циклогексан}} > \eta'_{\text{изооктан}}$ , а при  $\varphi_1$ , боль-

шем 0,7:  $\eta'$  декалин  $>$   $\eta'_{\text{CCl}_4} = \eta'_{\text{циклогексан}} > \eta'_{\text{толуол}} > \eta'_{\text{изооктан}}$  — в порядке изменения вязкости растворителей. В растворах полистирола

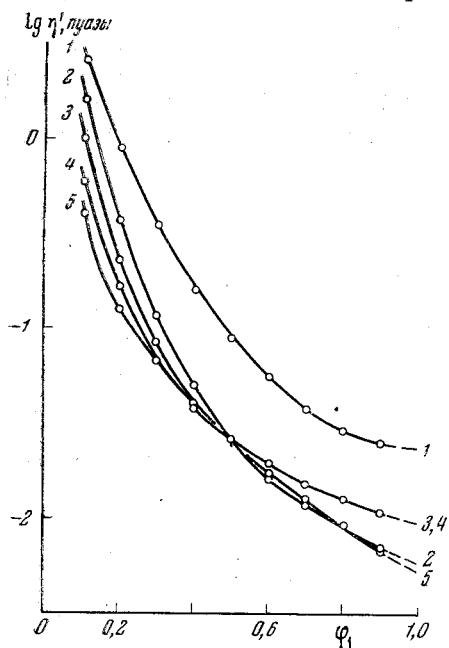


Рис. 2. Зависимость локальной эффективной вязкости растворов полизобутилена в декалине (1), толуоле (2),  $\text{CCl}_4$  (3), циклогексане (4) и изооктане (5)

коэффициента изменяются в соответствии с изменением вязкости чистых растворителей:  $\eta'$  декалин  $>$   $\eta'_{\text{CCl}_4} > \eta'$  этилбензол  $= \eta'$  бензол  $>$   $\eta'$  этилацетат.

Коэффициенты вязкости растворов полизобутилена в различных растворителях максимально отличаются друг от друга в 10—12 раз, а растворов полистирола — на три порядка. Локальная эффективная вязкость в этих системах отличается в 5 раз для полизобутилена и на два порядка для полистирола (рис. 2).

На рис. 3, 4 представлено изменение эффективной энергии активации самодиффузии  $E_D$  ряда растворителей в полизобутилене и полистироле и вязкого течения  $E_\eta$  растворов от состава систем. В полизобутилене первая изменяется в последовательности:  $E_D$  толуол  $>$   $E_D_{\text{CCl}_4} >$   $> E_D$  циклогексан  $>$   $E_D$  изооктан, а вторая:  $E_\eta$  циклогексан  $>$   $E_\eta_{\text{CCl}_4} >$   $> E_\eta$  изооктан  $>$   $E_\eta$  толуол.

В полистироле соответственно:  $E_D$  декалин  $>$   $E_D_{\text{CCl}_4} > E_\eta$  этилбензол  $>$   $> E_D$  этилацетат;  $E_\eta$  декалин  $>$   $E_\eta_{\text{CCl}_4} >$   $> E_\eta$  этилацетат  $>$   $E_\eta$  этилбензол.

Энергия активации диффузии толуола (бензола) в полизобутилене почти при всех концентрациях, исключая разбавленные растворы, выше

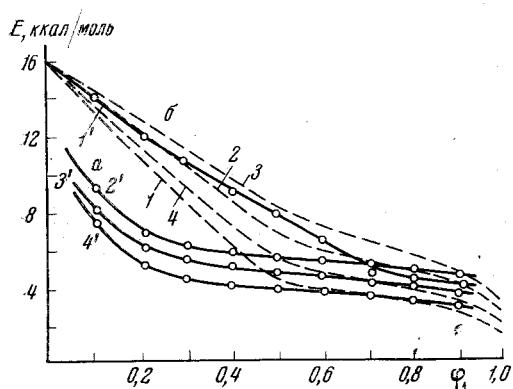


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергии активации:  $a$  — диффузии,  $b$  — вязкости от состава системы полизобутилен — толуол (1, 1'),  $\text{CCl}_4$  (2, 2'), циклогексан (3, 3'), изооктан (4, 4')

Рис. 4. Зависимость энергии активации:  $a$  — диффузии,  $b$  — вязкости от состава системы полистирол — декалин (1),  $\text{CCl}_4$  (2), этилацетат (3), этилбензол (4)

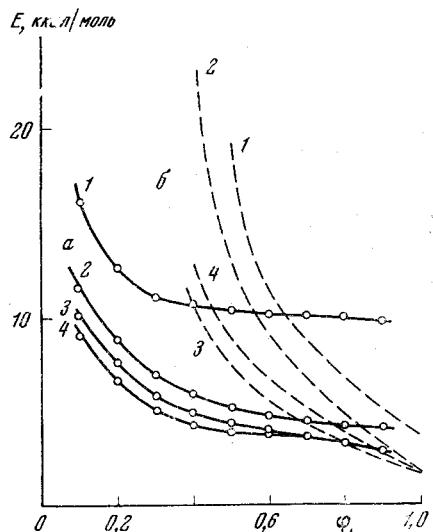


Рис. 4

энергии активации вязкого течения. В этом, несомненно, существенную роль играет энергетика взаимодействия компонентов, которая по-разному проявляется в процессах диффузии растворителей в полимере и вязкого течения растворов полимеров.

Таким образом, влияние растворителя на вязкое течение растворов полимера, на локальную эффективную вязкость и на энергию активации этих процессов может быть не одинаковым. Следовательно, в общем случае нельзя судить о действии пластификаторов на снижение температуры стеклования по их влиянию на макроразмерность системы [5].

### Выходы

1. Показана возможность определения эффективной локальной вязкости (макроразмерности) в полимерных системах по уравнению Эйнштейна — Стокса.
2. Общая и локальная вязкости энергии активации этих процессов зависят одинаково для растворов полистирола, но неодинаково для растворов полизобутилена.
3. Установлен общий характер изменения коэффициентов взаимо- и самодиффузии компонентов, локальной и общей вязкости в зависимости от состава системы полимер — растворитель. Качественное и количественное различие между коэффициентами переноса объясняется неодинаковым влиянием концентрации растворителя на подвижность макромолекул и сегментов.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
2 IX 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
2. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1910, 1966.
3. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Г. Троянова. Докл. АН СССР, 151, 140, 1963.
4. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
5. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963.
6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров. Изд. иностр. лит., 1963.
7. W. Sutherland, Phil. Mag., 9, 6, 518, 1905.
8. С. И. Бавилов, Изв. АН СССР, сер. физич., 1937, 345.
9. C. R. Wilke, Chem. Engng. Progr., 45, 218, 1949.
10. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций. Изд. иностр. лит., 1948.
11. H. Watts, B. J. Alder, J. H. Hildebrand, J. Chem. Phys., 23, 659, 1955.
12. E. Fishman, J. Phys. Chem., 59, 469, 1955; 63, 1217, 1959.
13. P. A. Johnson, A. L. Bab, Chem. Rev., 56, 387, 1956.
14. R. B. Bird, Advances Chem. Engng., 1956, N 1, 155.
15. В. Г. Манжелий, Ж. физ. химии, 34, 1856, 1960.
16. C. Rossi, E. Bianchi, Nature, 189, 822, 1961.
17. J. C. M. Li, P. Chang, J. Chem. Phys., 23, 518, 1955.
18. F. C. Collins, H. Ruffel, J. Chem. Phys., 23, 1454, 1955.
19. R. Ottar, J. Chim. Phys., 54, 856, 1957.
20. F. Bueche, J. Chem. Phys., 20, 1959, 1952.
21. F. Bueche, W. M. Cashin, P. Debeye, J. Chem. Phys., 20, 1956, 1952.
22. R. J. Bearman, J. Phys. Chem., 65, 1961, 1961.
23. A. L. Babb, et al, J. Phys. Chem., 60, 51, 1956; 62, 404, 1958; 63, 2059, 1959.
24. P. G. Carmann, L. H. Stein, Trans. Faraday Soc., 52, 619, 1956.
25. B. R. Hammond, R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc., 52, 781, 1956.
26. H. Eyring, Chem. Rev., 28, 301, 1941.
27. A. T. Hutchison, R. J. Kokes, J. L. Hoard, F. A. Long, J. Chem. Phys., 20, 1232, 1952.
28. F. Grün, Experientia, 3, 490, 1947.
29. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
30. С. Де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, Изд. Мир, М., 1964.

## DIFFUSION AND VISCOSITY IN POLYMER — SOLVENT SYSTEMS

*R. M. Vasenin, A. E. Chalykh*

### Summary

On the basis of the data on diffusion and viscosity of polyisobutene and polystyrene solutions it is concluded that effective local viscosity (microviscosity), can be determined by means of Einstein — Stocks' equation. The effect of the solvents nature on the total and local viscosity and on their activation energy is equal for polystyrene solutions and not equal for polyisobutene solutions. The important role in it is supposed to belong to energy factors of the components interaction which are revealed in a different ways in processes of diffusion and viscous flow. It is established the general way of changes of coefficients of mutual- and selfdiffusion of the components, of local and total viscosity depending on the composition of the polymer-solvent system. Qualitative and quantitative difference between transfer coefficients is expounded by the not uniform effect of the solvent concentration on the motion of the kinetic units (macromolecules their segments).