

УДК 678.01:53

**ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ.  
ТЕПЛОТА АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ \***

*B. P. Будтov*

В предыдущей работе [1] было показано, что вязкость разбавленных растворов полимеров можно объяснить, введя предположения о гидродинамическом взаимодействии и термодинамическом сжатии растворенных молекул. В этой работе исследована вязкость растворов полимеров в более широком интервале концентраций, а также концентрационная зависимость теплоты активации вязкого течения.

**Концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров.** В области малых концентраций [1] межмолекулярные гидродинамические взаимодействия сводятся к тому, что полимерная цепочка движется в среде с вязкостью раствора  $\eta$ , а не растворителя  $\eta_0$  [2]. Тогда

$$\frac{d\eta}{\eta dc} = v(c), \quad (1)$$

где  $v(c)$  — эффективный гидродинамический объем полимерной цепи при концентрации раствора  $c$ . Для полимерных цепей в хорошем растворителе  $v(\rightarrow 0)$  равен геометрическому объему набухшего клубка.

В хороших растворителях «исключенный объем» полимерной цепи отличен от нуля [3, 4], и термодинамическое взаимодействие полимерных цепей между собой приводит с ростом концентрации к уменьшению объема, занимаемого одной полимерной цепочкой [5—7]

$$v(c) = v_0(1 - \gamma c[\eta] + \dots), \quad (2)$$

где  $\gamma$  — константа взаимного сжатия. Она равна [1, 5—7]

$$\gamma = \frac{A_2 M}{[\eta]} L(a), \quad (3)$$

где  $A_2$  — второй вириальный коэффициент;  $M$  — молекулярный вес;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость раствора;  $L(a)$  — известная функция [1] коэффициента набухания  $a$ .

Проведенное ранее [1] исследование показало, что в области малых  $c[\eta]$  соотношения (1) и (2) описывают концентрационную зависимость вязкости раствора полимеров. В работе [8], посвященной теории концентрационной зависимости двойного лучепреломления (эффект макроформы), было показано и экспериментально проверено в интервале  $c[\eta]$  от 0 до 20, что сжатие гибких полимерных цепей подчиняется следующему соотношению:

$$v_c = v_0 / (1 + \gamma c[\eta]). \quad (4)$$

\* 3-е сообщение, посвященное изучению свойств концентрированных растворов.

Используя уравнения (1) и (4), легко получить выражение для концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров в широком интервале концентраций:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta \eta_0^{-1} = (1 + \gamma c[\eta])^{1/\gamma}. \quad (5)$$

Выражение (5) аналогично полученному эмпирически соотношению [9], если константу взаимного сжатия  $\gamma$  заменить на эмпирическую постоянную  $n^{-1}$ . В работах [10, 11] было исследовано выражение для вязкости растворов, аналогичное уравнению (5), и показано, что при соответствующем  $n$  наблюдается хорошее совпадение с экспериментальными данными для растворов полистирола в различных растворителях. Вязкость измеряли до  $c[\eta] \sim 10$ .

Наблюдаемые отклонения теоретических кривых от экспериментальных при  $c$  выше 10–20% связаны, вероятно, с образованием надмолекулярных структур [12], когда уже перестают выполняться соотношения (1) и (4). Образование надмолекулярных структур подтверждается также и тем, что при  $c > 30\%$  наблюдается резкое увеличение теплоты активации вязкого течения [13].

Наилучшей проверкой предложенной теории вязкости растворов полимеров является объяснение концентрационной зависимости теплоты активации вязкого течения растворов гибких полимерных цепей.

**Концентрационная зависимость теплоты активации вязкого течения растворов полимеров.** Увеличение теплоты активации вязкого течения растворов  $\Delta H$  по сравнению с теплотой активации вязкого течения растворителя равно:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{R} = \frac{d \ln \eta_{\text{отн}}}{d(\frac{1}{T})} &= - \frac{d \ln \gamma}{d(\frac{1}{T})} \left[ \frac{\ln(1 + \gamma c[\eta])}{\gamma} - \frac{c[\eta]}{1 + \gamma c[\eta]} \right] + \\ &+ \frac{c[\eta]}{1 + \gamma c[\eta]} \frac{d \ln [\eta]}{d(\frac{1}{T})} = \frac{\Delta H_m}{R} + \frac{\Delta H_b}{R}. \end{aligned} \quad (6)$$

Первое слагаемое  $\Delta H_m$  в выражении (6) характеризует ту часть  $\Delta H$ , которая связана с межмолекулярным термодинамическим взаимодействием полимерных цепей и пропорциональна температурному коэффициенту константы взаимного сжатия  $\gamma$ . Поскольку  $d\gamma / d(1/T)$  всегда отрицательно, то  $\Delta H_m$  — положительно. Положительные значения  $\Delta H_m$  означают, что межмолекулярные взаимодействия между полимерными цепями всегда приводят к затруднению движения растворенных частиц.

Второе слагаемое соотношения (6) можно представить следующим образом:

$$\frac{\Delta H_b}{R} = \frac{c[\eta]}{1 + \gamma c[\eta]} \frac{d \ln [\eta]}{d(\frac{1}{T})} \cong - \frac{1,29 T^2 n_0}{1 + \gamma c[\eta]} \frac{dv_0}{dT}, \quad (7)$$

где  $n_0$  — число растворенных молекул в 1 см<sup>3</sup>;  $v_0$  — объем полимерной цепи при  $c \rightarrow 0$ .  $\Delta H_b$  связано с изменением объемной доли ( $n_0 v_0$ ) набухших полимерных клубков в растворе и зависит от суммарного объема всех растворенных полимерных цепей.  $\Delta H_b$  пропорционально изменению внутримолекулярных термодинамических взаимодействий: как дальнодействия, характеризуемого величиной исключенного объема, так и близкодействия, характеризуемого величиной сегмента цепи. С ростом  $T$  объем клубка ( $v_0 \sim [\eta]$ ) обычно растет, т. е.  $\Delta H_b < 0$ . Это означает, что для разбухающего клубка с ростом  $T$  уменьшается температурный коэффициент вязкости и полимерная цепь становится более подвижной. Поэтому изменение

внутримолекулярных взаимодействий с ростом  $T$  обычно приводит к облегчению движения полимерного клубка.

Таким образом, для количественного расчета  $\Delta H$  необходимо знать зависимость  $\gamma = f(T)$ .

a. Плохой растворитель. Величина  $\gamma$  в плохом растворителе выражается как:

$$\gamma = az^2 + \dots = a' \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \frac{1}{\bar{h}_\theta^{23}} + \dots, \quad (8)$$

где  $z$  — величина [3, 4], пропорциональная числу соударений между сегментами в единице объема полимерного клубка,  $a, a'$  — численные коэффициенты [5—7];  $\bar{h}_\theta^2$  — размер полимерного клубка в  $\theta$ -растворителе;  $\theta$  — температура, при которой  $A_2 = 0$ . Тогда

$$\frac{d \ln \gamma}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = - \frac{2T\theta}{T-\theta} \left( 1 - \frac{3}{2} T \frac{T-\theta}{\theta} \frac{d \ln \bar{h}_\theta^2}{dT} \right), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln [\eta]}{d \left( \frac{1}{T} \right)} &= - \frac{T\theta}{T-\theta} \left[ 1 - \frac{1}{a^3} \right] \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{T}{\theta} (T-\theta) \frac{d \ln \bar{h}_\theta^2}{dT} \right] - \\ &- \frac{3}{2} T^2 \frac{d \ln \bar{h}_\theta^2}{dT}. \end{aligned} \quad (10)$$

Пренебрегая членами  $\frac{3T}{2\theta} (T-\theta) \frac{d \ln \bar{h}_\theta^2}{dT}$  по сравнению с 1 [16],

получаем:

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{2T\theta}{T-\theta} \left[ \frac{\ln(1 + \gamma c[\eta])}{\gamma} - \frac{3a^3 - 1}{2a^3} \frac{c[\eta]}{1 + \gamma c[\eta]} \right]. \quad (11)$$

Выражение (11) определяет изменение теплоты активации вязкого течения при добавлении полимера в раствор и связано только с уменьшением меж- и внутримолекулярного термодинамического взаимодействия (дальнодействия), так как изменением внутримолекулярного термодинамического взаимодействия, определяющего скелетную жесткость, мы пренебрегли

$$\left( 1 \gg \frac{3T}{2\theta} (T-\theta) \frac{a \ln \bar{h}_\theta^2}{aT} \right).$$

Для малых концентраций полимера в растворе имеем:

$$\frac{\Delta H}{R} \cong - \frac{2T\theta}{T-\theta} \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{a^3} \right) c[\eta] - \frac{2a^3 - 1}{2a^3} \gamma c^2 [\eta]^2 + \dots \right]. \quad (12)$$

Таким образом, в плохом растворителе при добавлении полимера в растворитель теплота активации уменьшается ( $\Delta H < 0$ ). Первое слагаемое связано с изменением термодинамических внутримолекулярных взаимодействий (с увеличением набухания клубка с ростом  $T$ ), что облегчает энергетически вязкое движение.

На рис. 1 построена зависимость  $\Delta H = f(c)$ . Видно, что  $\Delta H$  с ростом  $c[\eta]$  проходит через минимум, принимая отрицательные значения, потом становится равным 0 и далее растет с увеличением  $c[\eta]$ , принимая положительные значения. С ростом  $\gamma$  (т. е. с улучшением качества растворителя) наблюдается уменьшение  $\Delta H$  при тех же значениях  $c[\eta]$ .

Значения  $c[\eta]$ , при которых величина  $\Delta H$  — минимальна, выражается следующим соотношением:

$$\gamma c_{\min}[\eta] = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{\alpha^3} \right), \quad (13)$$

а значения  $\Delta H_{\min}$  равны

$$\frac{\Delta H_{\min}}{R} = \frac{2T\theta}{T-\theta} \frac{1}{\gamma} \left[ \ln \left( 1 + \frac{\alpha^3 - 1}{2\alpha^3} \right) - \frac{\alpha^3 - 1}{2\alpha^3} \right]. \quad (14)$$

Вблизи  $\theta$ -точки, ограничиваясь первым членом выражения (14), можно определить зависимость

$$\frac{\Delta H_{\min}}{R} \cong - \frac{T\theta}{T-\theta} \frac{\alpha^3 - 1}{2\alpha^3} c_{\min}[\eta] + \dots \quad (14a)$$

Зависимость  $c_0[\eta] = f(\alpha)$ , при которых  $\Delta H = 0$ , не может быть выражена аналитически (рис. 2).

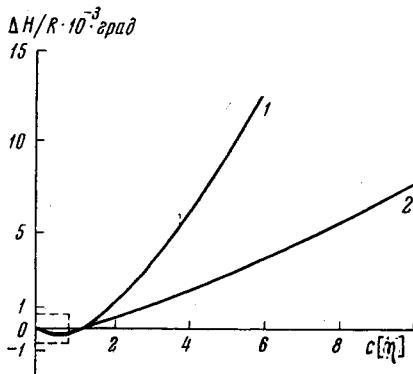


Рис. 1. Теоретическая зависимость  $\Delta H = f(c[\eta])$  для растворов с  $\alpha^3 = 1,15$  (1) и  $\alpha^3 = 1,6$  (2)

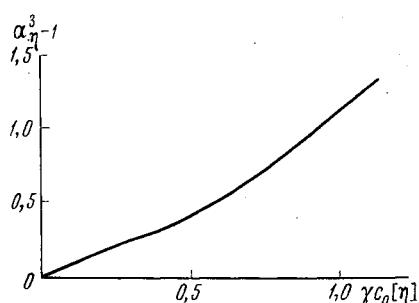


Рис. 2. Зависимость  $c_0[\eta] = f(\alpha^3)$

б. Хороший растворитель. Для вычисления  $\Delta H$  необходимо знать зависимость  $\gamma = f(T)$  или  $\gamma = f(a)$

$$\gamma = \frac{A_2 M}{[\eta]} L(a) = \left( \frac{\pi}{3} \right)^{3/2} 2^{1/2} N_A \frac{\Psi(a) L(a)}{\Phi(a)}. \quad (15)$$

Существует несколько теорий  $\Psi(a)$ ,  $L(a)$ ,  $\Phi(a)$ , дающих существенно различную зависимость этих величин от  $a$ . Поэтому теоретически невозможно определить зависимость  $\gamma = f(a)$  в хорошем растворителе. Экспериментальные данные  $\gamma = f(a)$  показывают, что с улучшением качества растворителя зависимость  $\gamma = f(a)$  имеет тенденцию к насыщению. Следовательно,  $d\gamma / da$  уменьшается с ростом  $a$ . Это приводит к тому, что в хорошем растворителе концентрационная зависимость  $\Delta H$  должна быть слабее выражена, чем в плохом.

в. Сравнение с экспериментальными данными. В работе [14] измеряли концентрационную зависимость теплоты активации вязкого движения для растворов полистирола (ПС) в циклогексане и бензole. Для плохого растворителя (циклогексан) в области малых концентраций величины  $\Delta H$  принимают отрицательные значения и наблюдается минимум  $\Delta H = f(c)$ .

В области больших концентраций величина  $\Delta H$  для растворов ПС в циклогексане уже принимает положительные значения. Теплота актива-

ции для растворов ПС в бензоле (хороший растворитель) меньше, чем  $\Delta H$  для растворов ПС в циклогексане, что соответствует выводам предложенной теории.

Рассматривая температурную зависимость  $\Delta H$  выше точки  $\theta$  (см. уравнение (12)) и ограничиваясь малыми значениями  $c[\eta]$ , можно прийти к выводу, что  $\Delta H / R \sim [\eta] / \alpha^3$ . При  $T$  от 34 до 50°,  $\Delta H$  практически не должно зависеть от  $T$ , что также наблюдается на опыте [14]. Количественное сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными работы [14] не представляется возможным, так как в указанной работе отсутствуют данные, необходимые для вычисления.

В работе [16] исследовали зависимость  $\Delta H = f(c)$  для растворов ПС в декалине ( $M = 10^5 - 9 \cdot 10^5$ ). Зависимость  $\Delta H = f(c)$  для растворов всех фракций описывается кривыми с минимумом. Наблюдался рост  $|\Delta H_{\min}|$

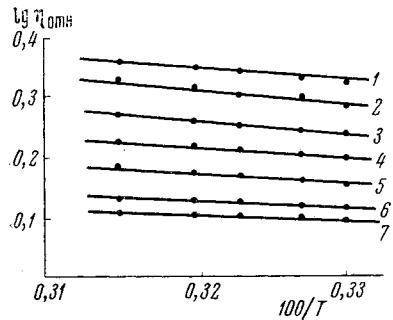


Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  от обратной температуры для растворов полистирола в циклогексане различной концентрации (г/мл): 1 — 1,5; 2 — 1,35; 3 — 1,13; 4 — 0,95; 5 — 0,77; 6 — 0,6; 7 — 0,47

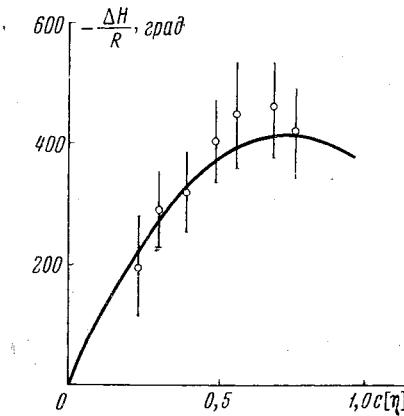


Рис. 4. Зависимость  $\Delta H = f(c[\eta])$  для растворов полистирола в циклогексане ( $T = 45^\circ$ ). Сплошная кривая соответствует теории

с ростом  $M$ . По соотношению (14а) выражение  $\Delta H_{\min} \alpha^3 / (\alpha^3 - 1) c_{\min} [\eta]$  не должно изменяться при изменении  $M$ . Действительно эта величина равна для разных фракций: 0,37; 0,35; 0,34; 0,35. По данным работы можно также вычислить отношение  $c_0 / c_{\min}$  для изученных растворов разных фракций: 2,1; 2,5; 2,9; 3,3. Соответствующие вычисления дают 2,2; 2,7; 3,2; 3,4.

Нами были проведены измерения температурной зависимости вязкости растворов ПС ( $M = 4,6 \cdot 10^5$ ) в циклогексане. Экспериментальные данные ( $\ln \eta_{\text{отн}} = f(T)$ ) приведены на рис. 3. По наклонам прямых можно вычислить  $\Delta H$  и построить концентрационную зависимость  $\Delta H = f(c)$  (рис. 4). На рис. 4 приведена также теоретическая кривая  $\Delta H = f(c)$ , вычисленная для  $T = 45^\circ$ ,  $\theta = 34^\circ$ ,  $\gamma = 0,1$  и  $\alpha_\eta^3 = 1,15$ . Значения  $\gamma$  и  $\alpha$  определяли для растворов этой фракции ПС экспериментально [1]. Наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

Значение  $c_{\min} [\eta]$  равно приблизительно 0,6—0,7, что соответствует теоретическому результату  $c_{\min} [\eta] = \frac{0,5}{0,1} \left( 1 - \frac{1}{1,15} \right) = 0,65$ .

Таким образом, теоретическая зависимость  $\Delta H$  от  $c$  полностью совпадает с экспериментальными данными. Этот факт дополнительно подтверждает справедливость полученного соотношения для концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров (уравнение (5)).

## Выводы

1. При предположении, что полимерная цепочка в растворе движется в среде с вязкостью раствора ( $\eta$ ), а не растворителя ( $\eta_0$ ), и с ростом концентрации происходит сжатие полимерных цепей, получено уравнение, описывающее концентрационную зависимость вязкости полимерных растворов.

2. На основе выведенного соотношения для  $\eta = f(c)$  получена зависимость теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$  как функции концентрации полимерных растворов.

3. В плохих растворителях зависимость  $\Delta H = f(c)$  описывается кривой с минимумом. Определена зависимость  $\Delta H_{\min}$ ,  $c_{\min}$ ,  $c_0$  ( $\Delta H(c_0) = 0$ ) от молекулярных параметров.

4. Проведено экспериментальное исследование  $\Delta H = f(c)$  для растворов полистирола в циклогексане. Теоретическая зависимость  $\Delta H = f(c)$  полностью описывает полученные нами экспериментальные результаты, а также известные литературные данные.

Ленинградский государственный университет,  
физический факультет

Поступила в редакцию  
11 I 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Б у д т о в, Высокомолек. соед., А9, 765, 1967.
2. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 613.
3. R. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
4. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371, 1959.
5. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
6. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
7. Н. I amakawa, J. Chem. Phys., 34, 1360 1961.
8. В. П. Б у д т о в, Высокомолек. соед., А9, 1511, 1967.
9. F. Baker, J. Chem. Soc., 103, 1653, 1913.
10. S. Weissberg, R. Simha, S. Rothman, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 293, 1951.
11. J. Strecter, R. Vooye, Industr. and Engng Chem., 43, 1790, 1951.
12. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
13. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Р. А. Хагина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
14. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., 6, 1593, 1964.
15. P. O. Kada, H. Tanzawa, J. Polymer Sci., A3, 4294, 1965.
16. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации микромолекул, изд-во «Наука», 1964.

---

## VISCOSITY OF CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS. ACTIVATION ENERGY OF VISCOUS FLOW

*V. P. Budtov*

S u m m a r y

Concentration dependence of activation energy of viscous flow of diluted polymer solutions has been studied theoretically and experimentally.