

УДК 532.77:678.746.01:53

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА *

*B. E. Древаль, M. C. Луцкий, A. A. Тагер,
B. K. Постников, O. C. Хватова, G. B. Виноградов*

В работе [1] было найдено очень сильное влияние природы растворителя на наибольшую ньютоновскую вязкость концентрированных растворов полистирола. Так, при объемных долях полистирола 0,4—0,6 вязкость декалиновых растворов в сотни раз больше вязкости этилбензольных. Это, несомненно, связано с разной прочностью надмолекулярных структур, образуемых макромолекулами полимера в растворителях различной природы. Следовало ожидать, что такое различие должно с еще большей резкостью проявляться в условиях интенсивного механического воздействия на растворы полимеров, т. е. при достаточно высоких напряжениях и скоростях сдвига. Отсюда вытекала основная задача настоящей работы — исследование растворов полистирола разной концентрации в возможно более широком диапазоне изменений скоростей сдвига и напряжений.

Экспериментальная часть

В работе использовали нефракционированный полистирол (ПС) со средневязкостным молекулярным весом $2,2 \cdot 10^5$; растворителями служили этилбензол и декалин. Растворы готовили смешением навески полимера с растворителем либо при комнатной температуре (в этилбензole), либо, для ускорения процесса растворения, при

Таблица 1

Типы использованных приборов и диапазоны измеренных на них параметров

Название прибора	Отношение длины к радиусу капилляра	Диапазон напряжений сдвига, дин/см ²	Диапазон скоростей сдвига, с ⁻¹
Микровискозиметр МВ-2 [4]	40—120	$8 \cdot 10^2$ — $3 \cdot 10^4$	10^3 — $1,2 \cdot 10^{+1}$
Автоматический капиллярный вискозиметр АКВ-5 * [5,6]	90—180	$5 \cdot 10^3$ — $3 \cdot 10^5$	10^{-2} — 10^5
Вискозиметр постоянных давлений КВПД-4 [7]	90—180	$1 \cdot 10^4$ — $3 \cdot 10^5$	10^{-1} — $3 \cdot 10^2$
Ротационный вискозиметр [8]	—	$3 \cdot 10^1$ — $4 \cdot 10^3$	10^{-6} — 10^2
Эластовискозиметр РЭВ-1 [9]	—	$1 \cdot 10^4$ — $6 \cdot 10^4$	10^{-1} — 10^1
Пластовискозиметр ПВР-К [10]	—	$6 \cdot 10^2$ — $2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-1}$ — 10^2

* Этот прибор родственен вискозиметрам АКВ-2 [4] и АКВ-4 [5], но отличается от них наличием в нем более мощной пружины, позволяющей развивать давление до 150 ат.

нагревании (в декалине). Для этого растворы выдерживали в течение 40—50 час. при 60°, а затем в течение 30—35 час. при 90°. Контрольными опытами было установлено, что нагревание не вызывает термодеструкции, что подтверждается также данными [2]. Ниже концентрация растворов дается в объемных долях полимера (φ_2).

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

Измерения вязкости производили на капиллярных и ротационных вискозиметрах, перечень которых приведен в табл. 1. Кроме того, в настоящей работе использовали вискозиметры Ферранти — Ширли и Ротависко [3].

Экспериментальные данные, полученные на разных приборах, хорошо согласовались между собой, с точностью, которую дают измерения на соответствующих приборах (погрешности измерений обычно составляют от 1 до 10%). Измерения на капиллярных вискозиметрах вели по методу двух капилляров. Входовые поправки на низких скоростях сдвига были пренебрежимо малы, в случае высоких скоростей сдвига (порядка 10^5 с^{-1}) поправки достигали 15—20 l/r.

Результаты и их обсуждение

Кривые течения растворов ПС различной концентрации при 25° представлены на рис. 1. На рис. 2 представлены данные по изменению вязкости этих же растворов с напряжением сдвига. Сопоставление данных, полученных для растворов ПС в разных растворителях, показывает, что в плохом растворителе (декалине) наибольшая ньютоновская вязкость η_{\max} значительно больше, чем в хорошем (этилбензоле). Резкость проявления аномалии вязкости меньше для растворов ПС в декалине, и поэтому для этих растворов сравнительно легко достигается наименьшая ньютоновская вязкость η_{\min} . Таким образом, настоящая работа, так же как и [11], показывает, что концентрированные растворы ПС в плохих растворителях

Таблица 2

Значение эффективных вязкостей растворов ПС декалин в точках перегиба

Концентрация раствора, φ_2	$\lg \eta$ в точке перегиба	$0,5 (\lg \eta_{\max} + \lg \eta_{\min})$
0,573	5,52	5,62
0,466	4,27	4,27
0,380	2,85	2,90
0,290	1,88	2,0
0,184	1,0	1,04

важный вывод, что влияние природы растворителей на вязкость растворов полимеров может проявляться сильнее при переходе от наибольшей ньютоновской вязкости к структурной и к наименьшей ньютоновской вязкости.

Структурные ветви на кривых течения растворов ПС в декалине симметричны относительно точек перегиба и, как следует из табл. 2, логарифм вязкости в точке перегиба равен полусумме логарифмов наибольшей и наименьшей вязкостей. Это правило, отмеченное в работе [12] для менее концентрированных растворов полизобутилена в декалине, существенно тем, что позволяет коррелировать три важнейших параметра, характеризующих кривые течения растворов — η_{\max} , η_{\min} , и вязкость, отвечающую наиболее интенсивному изменению структуры растворов под влиянием изменения скоростей и напряжений сдвига (в точке перегиба кривых течения).

Очень сильное влияние на вязкостную характеристику растворов ПС в плохом растворителе оказывает изменение температуры в области ее низких значений, близких к верхней критической температуре смешения в системе полимер — растворитель (в рассматриваемом случае для системы ПС — декалин она равна приблизительно 10°) [13]. Это хорошо видно из данных, представленных на рис. 3, откуда следует, что при повышении температуры от 15 до 40° резко усиливается проявление аномалии вязкости и в условиях проводившихся опытов уже при 40° оказывается невозможным даже приблизиться к режимам течения раствора с η_{\min} . Обращает на себя внимание высокий температурный коэффициент вязкости в области температур, близких к 25° . Это видно из графика, приведенного

представляют собой системы, которые могут быть охарактеризованы полными кривыми течения.

Для исследованных растворов ПС в декалине при 25° отношение η_{\max}/η_{\min} не превосходит 10^2 . С другой стороны, вязкость растворов ПС в этилбензоле при повышении напряжений и скоростей сдвига может снижаться более чем 10^3 раз, хотя при этом не достигаются не только η_{\min} , но даже точки перегиба на кривой течения. Отсюда следует чрезвычайно

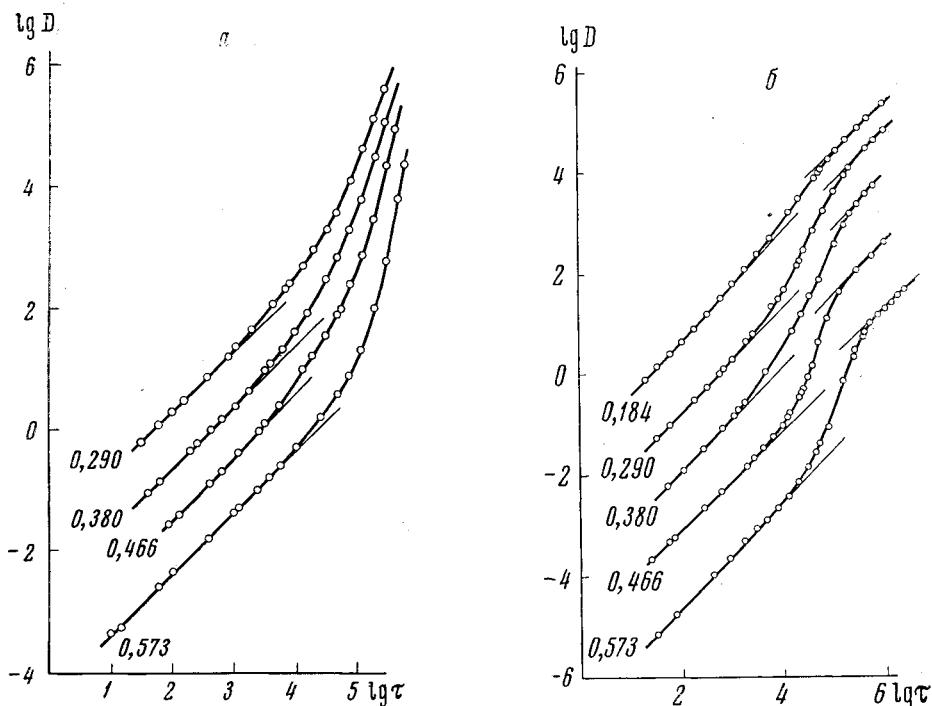


Рис. 1. Кривые течения растворов ПС при 25°: *a* — в этилбензоле, *b* — в декалине
Цифры на кривых означают объемную долю полимера в растворе

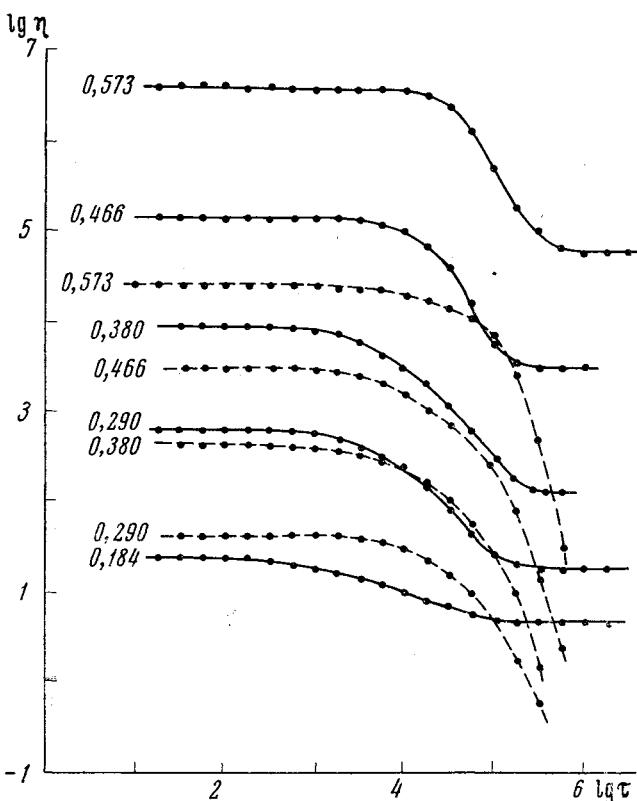


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов ПС от напряжения сдвига при 25°

Пунктирные кривые — растворы в этилбензоле, сплошные — в декалине. Цифры на кривых — объемные доли полимера в растворе

в левом верхнем углу рис. 3. На нем интервал температур 15—40° показан для наглядности пунктиром. В области температур стеклования ПС отсутствуют какие-либо изменения вязкостных характеристик его растворов в декалине.

Столь резкие различия в поведении этилбензольных и декалиновых растворов могут быть объяснены на основании высказанных в работе [14] представлений о двух типах структур в растворах полимеров: более или менее упорядоченных пачечных образований и флюктуационных сеток, образованных ими. В хорошем растворителе (этилбензоле), где происходит как меж-, так и внутрипачечное набухание, пачки сильно разупорядочены и их разрушение облегчено. Поэтому в этилбензольных растворах под влиянием приложенного напряжения однаково легко разрушаются все структурные образования, что сопровождается резким уменьшением вязкости раствора. В декалиновых растворах, где превалирующую роль играет межпачечное набухание, по-видимому, легко разрушаются только флюктуационные сетки, образованные слабо набухшими пачками. Это разрушение структуры сопровождается уменьшением вязкости. Самые пачки полностью не разрушаются, что соответствует течению с наименьшей льютоновской вязкостью.

Из рис. 1 и 3 следует, что сжатие интервала значений скоростей и напряжений сдвига, в котором проявляется изменение структур в растворах полимеров под влиянием сдвиговых деформаций (аномалии вязкости), достигается понижением температуры и ухудшением качества растворителя, т. е. в результате образования более прочных и жестких ассоциатов макромолекул.

В последнее время было предложено несколько методов систематизации и обобщения результатов измерения вязкости в полимерных системах. Так, Бикки показал, что в координатах $\lg \eta / \eta_{\max} - \lg D \eta_{\max} / \varphi_2 T$ данные для растворов разных концентраций и температур ложатся на одну кривую [15]. Виноградов и Малкин [16] нашли, что в координатах $\lg \eta / \eta_{\max} - \lg D \eta_{\max}$ для расплавов полимеров температурно-инвариантная характеристика их вязкостных свойств получается в виде узкой полосы, которую можно осреднить одной универсальной кривой. В работе [12] был предложен инвариантный метод описания полных геологических кривых, согласно которому дан-

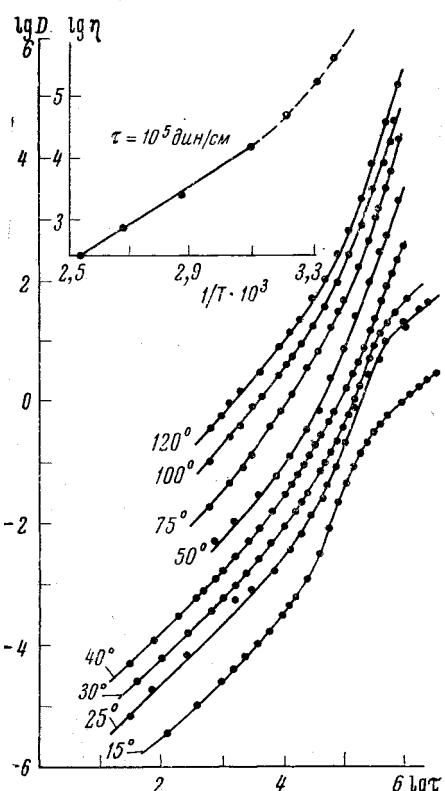


Рис. 3. Кривые течения растворов ПС в декалине ($\varphi_2 = 0,573$) при различных температурах

ные для растворов разных концентраций в координатах $\lg \tau D - \Phi (\Phi = (\eta - \eta_{\min}) / (\eta_{\max} - \eta_{\min}))$ могут быть представлены одной прямой, если Φ на графике выражать в нормальном вероятностном масштабе.

На рис. 4 представлены данные для этилбензольных растворов. Из рис. 4, а видно, что все точки практически ложатся на одну кривую, совпадающую с инвариантной кривой Бикки. Максимальное отклонение от кривой не превосходит $\pm 20\%$. На эту же кривую ложатся данные для растворов в декалине при температурах выше 50°. Из рис. 4, б следует,

что данные для растворов в этилбензоле располагаются ниже универсальной кривой, полученной для расплавов.

На рис. 5 даны кривые $\lg \eta / \eta_{\max} - \lg D\eta_{\max}$ для растворов в декалине при 25° . Эти кривые также располагаются ниже универсальной кривой, но, в отличие от растворов в этилбензоле, на кривых имеются горизонтальные участки, отвечающие течению с η_{\min} . Аналогичный вид имеют

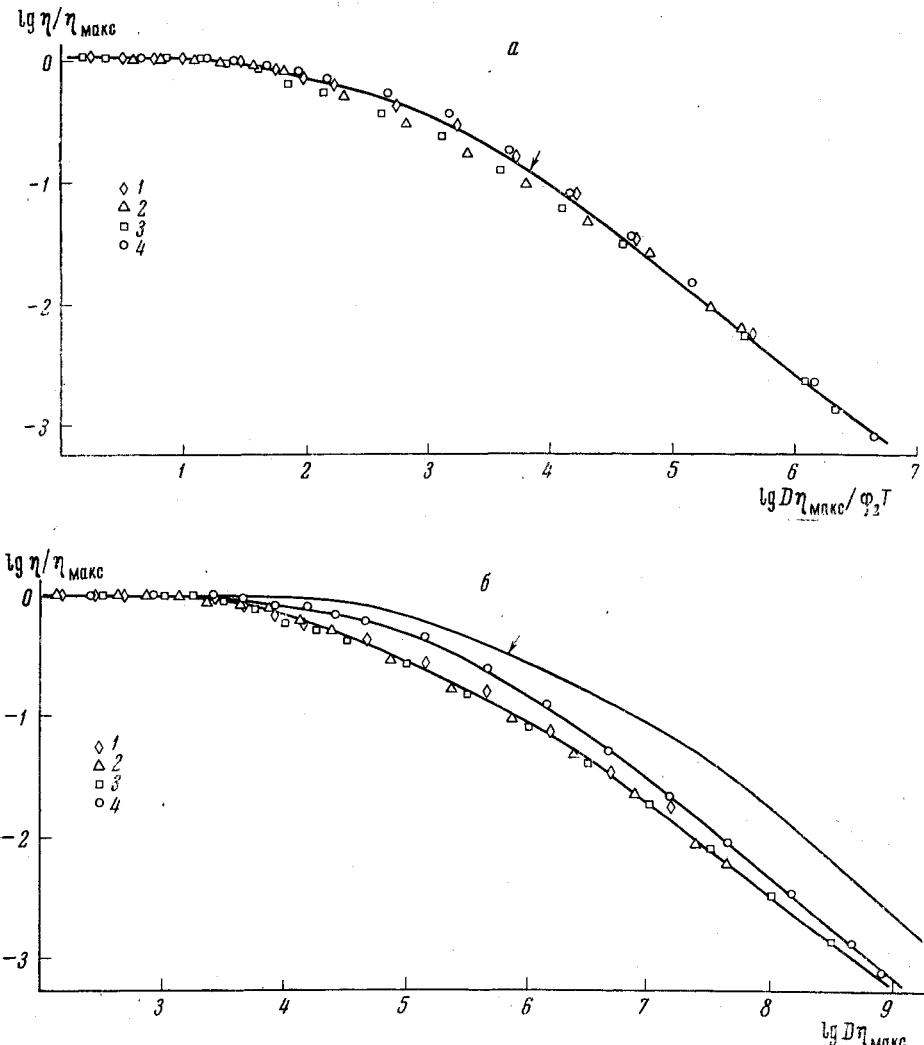


Рис. 4. Данные для системы ПС — этилбензол в приведенных координатах:
а — по Бикки, б — по Виноградову и Малкину

φ_2 : 1 — 0,290, 2 — 0,380, 3 — 0,466, 4 — 0,573. Стрелками указаны: а — стандартная кривая, б — универсальная температурно-инвариантная кривая для расплавов

кривые для декалиновых растворов в координатах Бикки, но они располагаются более узкой полосой, в которую укладывается и стандартная кривая, за исключением горизонтальных участков, отвечающих течению с η_{\min} .

Из рис. 5 в согласии с рис. 2 следует, что аномалия вязкости и течение с η_{\min} наблюдаются при тем меньшем значении $\lg D\eta_{\max}$, чем меньше концентрация раствора.

Попытка применения описанного в работе [12] метода инвариантного представления результатов измерения вязкости растворов ПС в декалине при 25° оказалась неудачной — линейной инвариантной характеристики

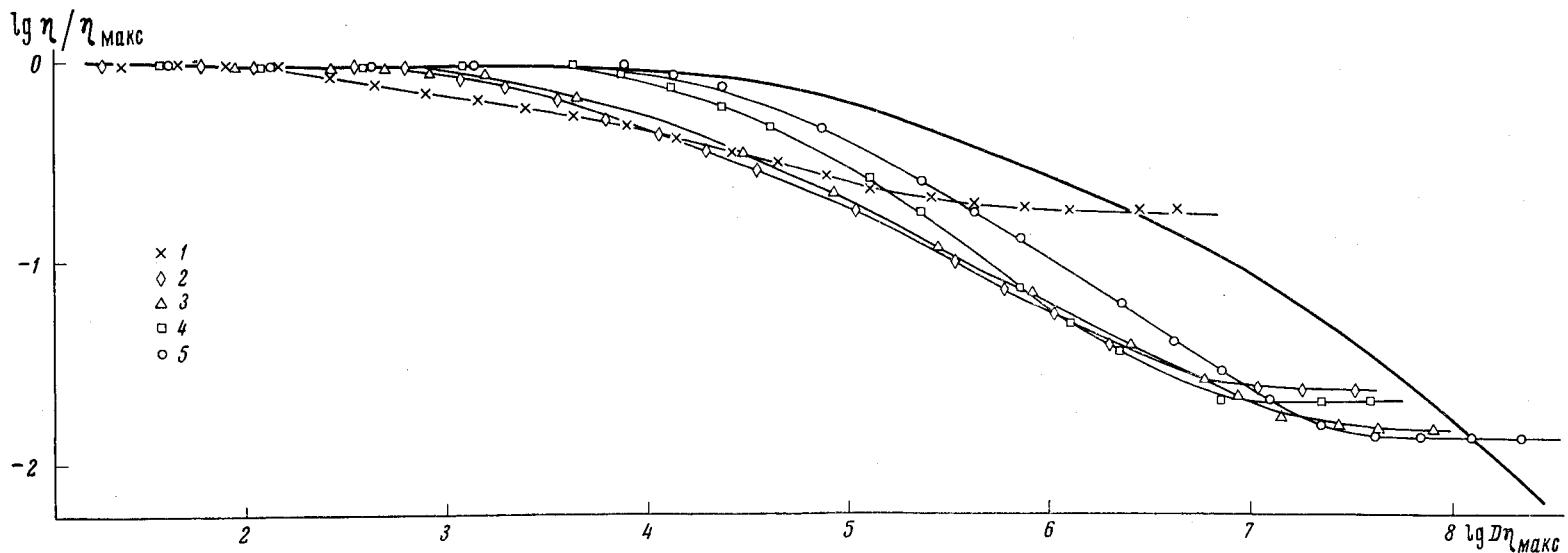


Рис. 5. Данные для системы ПС — декалин в приведенных координатах по Виноградову и Малкину
Сплошной линией (без обозначений) показана универсальная температурно-инвариантная кривая; ϕ_2 : 1 — 0,184, 2 — 0,290, 3 — 0,380, 4 — 0,466;
5 — 0,573

получить не удалось. Таким образом, ни один из предложенных до настоящего времени методов инвариантной характеристики вязкостных свойств полимерных систем не пригоден для описания полных реологических кривых растворов ПС в декалине при относительно низкой температуре, когда макромолекулы полимера, находящиеся в довольно плохом растворителе, дают жесткие структурные образования.

Выводы

1. Изучение вязкости концентрированных растворов полистирола в этилбензоле и декалине в широком интервале температур, напряжений и скоростей сдвига показало, что с ухудшением качества растворителя и понижением температуры повышается наибольшая ньютоновская вязкость, уменьшается резкость проявления аномалии вязкости и легче достигается наименьшая ньютоновская вязкость.

2. Влияние природы растворителя на вязкость растворов полистирола проявляется более сильно в области более высоких скоростей и напряжений сдвига, т. е. при переходе от наибольшей к наименьшей ньютоновской вязкости.

3. Полученные закономерности объяснены наличием двух типов структурных образований в растворах полимеров, разрушающихся в разной степени в растворах в хороших и плохих растворителях.

4. Использование различных методов инвариантного представления вязкостных свойств полимерных систем показало, что они дают отличные или удовлетворительные результаты для растворов ПС в хорошем растворителе и непригодные для характеристики этих свойств ПС в плохом растворителе при низких температурах, когда в узком интервале напряжений сдвига получаются полные кривые течения.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Институт нефтехимического
синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
21 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 436, 1962; В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1401, 1963.
2. F. Bueche, J. Appl. Phys., 24, 423, 1953.
3. I. R. van Wazer et al., Viscosity and flow measurement, Interscience, 1963.
4. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
5. В. В. Синицын, А. А. Константинов, Г. В. Виноградов, Тр. III Всес. конф. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 413.
6. А. И. Корецкая, А. А. Константинов, Г. В. Виноградов, Химич. волокна, 1960, № 2, 36.
7. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
8. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 18, 429, 1956.
9. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, А. А. Константинов, Б. А. Рогов, С. К. Крашенников, А. Я. Малкин, И. В. Конюх, Заводск. лаб., 30, 864, 1964.
10. Ю. Ф. Денинега, В. П. Павлов, Г. В. Виноградов, Заводск. лаб., 26, 353, 1960.
11. S. Shishido, I. Ito, J. Chem. Soc. Japan (Pure chem. sect), 1963, 889.
12. W. A. Wright, W. W. Crouse, A new concept in generalizing non-newtonian fluid flow data, ASME-ASLE Internat. Lubric. Confer., Washington D. C. Oct. 1964, Preprint 64, LCII.
13. F. D. Grandine, F. D. Ferrug, J. Appl. Phys., 24, 679, 1953.
14. А. А. Тагер, В. В. Андреева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Препринт 125.
15. F. Bueche, J. Chem. Phys., 22, 1570, 1954; F. Bueche, S. W. Harding, J. Polymer Sci., 32, 177, 1958.
16. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 574, 1963; 154, 890, 1964.

REOLOGICAL BEHAVIOUR OF POLYSTYRENE SOLUTIONS

*V. E. Dreval, M. S. Lutskit, A. A. Tager, V. K. Postnikov,
O. S. Khvatova, G. V. Vinogradov*

Summary

Study of viscosity of concentrated polystyrene solutions in ethylbenzene and decalin in wide temperature, stresses and shear rates range shows that with worse solvent and lower temperatures the maximum Newtonian viscosity is increased and sharpness of viscosimetric anomaly is decreased and the minimum Newtonian viscosity is easier achieved. The effect of the solvent nature on the viscosity is more pronounced at higher shear rates and stresses that is at coming from the maximum to the minimum Newtonian viscosity. These facts are explained with existance of structures in polymer solutions destroyed to the different extent in good and in poor solvents. Use of different invariant methods of treatment of viscous behaviour of polymer systems shows that they give good results for PS — solutions in good solvents and unapplicable for poor solvents at low temperatures when in narrow stress interval the complete reological curves are realized.