

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ.  
СЖАТИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ**

*B. П. Будтов*

Изучение гидродинамических и термодинамических свойств растворов полимеров представляет важную задачу для практики и имеет большое теоретическое значение.

Свойства бесконечно разбавленных полимерных растворов достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Построенные теории вязкости, светорассеяния, диффузии и седиментации, динамического двойного лучепреломления при  $c \rightarrow 0$  хорошо описывают имеющийся экспериментальный материал и позволяют определять молекулярный вес, размеры, форму и другие молекулярные параметры отдельной полимерной цепи [1].

Иначе обстоит дело с концентрационными зависимостями гидродинамических и оптических свойств полимерных растворов. Теории концентрационных зависимостей гидродинамических и оптических свойств полимерных растворов построены только в области малых концентраций, вернее малых значений  $c[\eta]$ , и только качественно описывают экспериментальные данные.

Свойства растворов полимеров определяются в той или иной степени размерами полимерных цепей, поэтому при построении концентрационной зависимости гидродинамических и оптических свойств полимерных растворов необходимо учитывать и зависимость размеров полимерной цепи от концентрации раствора.

Размеры полимерных клубков в растворе определяются не только энтропийными факторами, но и энергетическими взаимодействиями полимер — растворитель, полимер — полимер. Эти взаимодействия в хороших растворителях приводят к эффективному отталкиванию сегментов полимерных цепей друг от друга. Следствием этого является как увеличение размеров клубка по сравнению с размерами в идеальном растворителе, так и сжатие клубков благодаря межмолекулярным взаимодействиям [2—4].

Одним из методов оценки сжатия полимерных клубков является изучение вязкости разбавленных растворов полимеров. В работе [5] была сделана первая оценка сжатия полимерных клубков. Настоящая работа посвящена разработке метода оценки сжатия полимерных цепей, а также исследованию концентрационной зависимости вязкости полимерных растворов.

**Методы определения сжатия полимерных клубков при изучении вязкости растворов макромолекул.** При растворении  $n$  молекул полимеров в объеме  $V$  растворителя ( $n$  — достаточно мало, чтобы не учитывать гидродинамическое взаимодействие полимерных цепей) вязкость раствора

будет равна [6, 7].

$$\eta = \eta_0 + \eta_0 n V^{-1} v_0 = \eta_0 (1 + cv_0/m), \quad (1)$$

где  $\eta$ ,  $\eta_0$  — вязкость раствора и растворителя;  $c$  — концентрация раствора в  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $m$  — масса полимерного клубка;  $v_0$  — эффективный гидродинамический объем набухшей полимерной цепи. В случае жестких сфер  $v_0 = 2,5 v_r$ , где  $v_r$  — геометрический объем макромолекулы. Для полимерных цепей  $v_0 = \Phi v_r / 0,36 N_A$ , где  $\Phi$  — константа Флори. В хороших растворителях  $\Phi \approx 2,1 \cdot 10^{23}$  [8], и  $v_0 = v_r$ . Точное значение коэффициента пропорциональности между  $v_0$  и  $v_r$  нас не интересует, так как в дальнейшем мы будем рассматривать только изменение с концентрацией отношения  $v_c/v_0$ , где  $v_c$  — эффективный гидродинамический объем полимерного клубка при концентрации раствора  $c$ .

Соотношение (1) позволяет связать  $v_0$  с экспериментально определяемой величиной — характеристической вязкостью  $[\eta]$ :

$$\left[ \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right]_{c \rightarrow 0} = [\eta] = \frac{v_0}{m}. \quad (2)$$

По мере увеличения концентрации уменьшаются расстояния между клубками, и возмущения течения растворителя не являются более независимыми. Отвлекаясь от молекулярной картины гидродинамических взаимодействий между отдельными полимерными цепями, можно предположить, что гидродинамические взаимодействия растворенных клубков сводятся к тому, что полимерная цепочка движется в среде с вязкостью  $\eta$ , а не  $\eta_0$ . Такое предположение учитывает гидродинамические взаимодействия усредненным образом, как если бы полимерные цепочки были равномерно размазаны по всему объему (см. [7]).

Тогда при растворении следующих  $p$  молекул (причем  $p$  достаточно мало) вязкость раствора будет равна

$$\eta(n+p) = \eta(n) \left[ 1 + \frac{p}{V} v(n) \right]. \quad (3)$$

Из соотношения (1, 3) можно получить для вязкости раствора

$$\eta_{10} = \eta_0 + \eta_0 \varphi_1 + \frac{1}{2} \eta_0 \varphi_1^2 + \dots, \quad (4)$$

где  $\varphi_1$  — объемная доля, занимаемая набухшим полимерным клубком в растворе:  $\varphi_1 = cv_c/m$

$$\varphi_1 = \varphi_{10}(1 - \gamma_{11}\varphi_{10} + \dots), \quad (5)$$

где  $\varphi_{10} = c \frac{v_0}{m} = c[\eta]$ ;  $\gamma_{11}$  — коэффициент сжатия полимерной цепи [2—4].

Если рассмотреть двухкомпонентный полимерный раствор (раствор смеси двух полимеров 1 и 2) с концентрациями  $c_1$  и  $c_2$ , то при достаточно малых концентрациях вязкость смеси  $\eta_{12}$

$$\eta_{12} = \eta_0 + \eta_0(\varphi_2 + \varphi_1) + \frac{1}{2} \eta_0(\varphi_1 + \varphi_2)^2 + \dots \quad (6)$$

Для объемных долей  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  в двухкомпонентном растворе справедливо следующее соотношение:

$$\varphi_1 = \varphi_{10}(1 - \gamma_{11}\varphi_{10} - \gamma_{12}\varphi_{20} + \dots), \quad (7)$$

$$\varphi_2 = \varphi_{20}(1 - \gamma_{22}\varphi_{20} - \gamma_{21}\varphi_{10} + \dots), \quad (7a)$$

где  $\gamma_{11}$ ,  $\gamma_{22}$ ,  $\gamma_{12} = \gamma_{21}$  — коэффициенты сжатия полимерных клубков при взаимодействии разного рода макромолекул.

Полученные соотношения (4) — (7a) не зависят от очередности растворения компонент 1 и 2 раствора, а также подчиняются закону аддитивности концентраций: при подстановке  $\varphi = \sum_i \varphi_i$  соотношения не меняются.

Поскольку далее будем рассматривать взаимодействия одного или нескольких полимерных клубков с окружающим раствором и экспериментально определять взаимное сжатие полимерных клубков, то обозначим  $\gamma_{12} + \gamma_{21} = \gamma$  (если имеется однокомпонентный раствор, то  $\gamma = 2\gamma_H$ ). Таким образом, коэффициент  $\gamma$  характеризует величину взаимного сжатия полимерных цепей. Считая  $\varphi_1, \varphi_2 \ll 1$ , получаем

$$\frac{\eta_{21} - \eta_{10}}{\eta_{10}\varphi_{20}} = 1 - \left( \frac{1}{2} - \gamma_{22} \right) \varphi_{20} - \gamma \varphi_{10} + \dots \quad (8)$$

Полученное соотношение позволяет предположить два независимых метода определения константы взаимного сжатия.

1. Если в соотношении (8) положить  $\varphi_{10} = 0$ , т. е. рассматривать однокомпонентный раствор, то константа Хаггинаса  $k_X$  равна  $\frac{1}{2}(1 - \gamma)$  и

$$\gamma = 1 - 2k_X. \quad (9)$$

2. Так как  $\varphi_{10} = c_i[\eta]_i$ , то из соотношения (8) можно получить

$$\left( \frac{\eta_{21} - \eta_{10}}{\eta_{10}\varphi_{20}} \right)_{c_2 \rightarrow 0} = \{\eta\}^* = 1 - \gamma c_1[\eta]_1 + \dots \quad (10)$$

Поскольку любой полимерный раствор концентрации  $c$  можно рассматривать как раствор смеси полимеров с концентрациями  $c_1$  и  $c_2$ , причем  $c = c_1 + c_2$ , то соотношение (10) позволяет определить коэффициент взаимного сжатия  $\gamma$  не только в случае двухкомпонентного раствора, но и в случае раствора одного полимера.

Полученные соотношения приводят к следующим выводам: а) величина  $k_X + \frac{1}{2}\gamma = 0,5$  и не должна зависеть от качества растворителя.

Независимое определение  $\gamma$  по методам 1 и 2 позволяет проверить правильность и взаимосогласованность предположений и полученных соотношений.

б. В идеальном растворителе константа взаимного сжатия  $\gamma = 0$  [2, 4], тогда в идеальном растворителе  $k_X = 0,5$ .

### Экспериментальные результаты

Были проведены измерения вязкости растворов фракций полистирола (ПС) в толуоле (хороший растворитель) и в циклогексане при 50 и 34° (0 — точка) \*.

Измерения проводили в обычных вискозиметрах типа Освальда, помещенных в термостат. Полистирол получен блочной полимеризацией и расфракционирован из бензольных растворов с добавлением метанола. Фракции исследуемых образцов выбирали такие, чтобы не наблюдалась зависимость  $\eta$  от напряжения сдвига.

Были также исследованы вязкости двухкомпонентного раствора (смесь ПС и полиметилметакрилата) в толуоле. Термодинамическое взаимодействие ПС и ПММА в толуоле примерно одно и тоже, если судить по величине показателя в соотношении  $[\eta] \sim M^a$  [9]. Погрешность определения  $[\eta]$  порядка 2—5%. Характеристические вязкости приведены в таблице.

При определении константы Хаггинаса необходимо проводить измерения вязкости раствором малой концентрации, что при обычно используемой методике и экспрессии на  $c \rightarrow 0$  связано с большими погрешностями. Погрешность измерения  $k_X$  в наших опытах была порядка 10—20% (см. таблицу). Коэффициент взаимного сжатия  $\gamma$  менее чувствителен к погрешности опыта, хотя погрешность определения  $\gamma$  может достигать 10—15%.

Мы воспользовались также очень точными измерениями  $k_X$  [10] для растворов полизобутилена, а также значениями  $k_X$  и  $\gamma$  по данным работ [11, 12] для растворов фракций ПС в ряде растворителей.

\* Основные измерения вязкости растворов были проведены Ф. А. Яльшиевой.

На рис. 1 приведены зависимости  $\eta/c = f(c)$  для исследованных образцов. На рис. 2 приведены графики типичных зависимостей  $\frac{\eta_{21} - \eta_{10}}{\eta_{10}c_2} = f(c_1, c_2)$  для растворов смеси ПС + ПММА. Из экстраполированных на

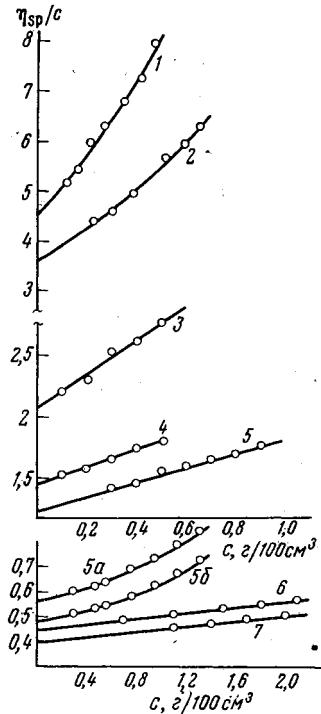


Рис. 1. Зависимость  $\eta/c$  от  $c$  для растворов фракции ПС в толуоле и циклогексане. Числа кривых — номера фракций (см. таблицу)

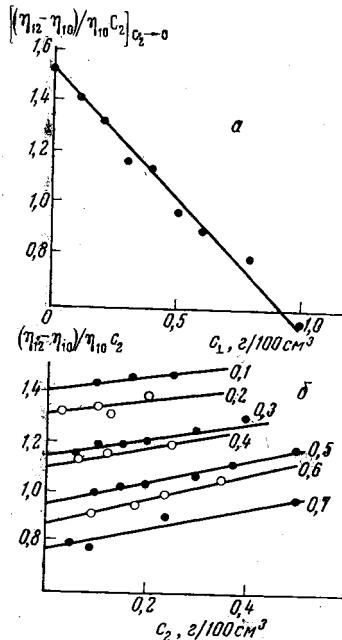


Рис. 2. Зависимость  $\frac{\eta_{21} - \eta_{10}}{\eta_{10}c_2}$  от  $c_1$  (а) и  $c_2$  (б) для растворов смеси ПС (1) и ПММА (2). Числа у кривых — концентрация  $c_1$ .

$c_2 \rightarrow 0$  значений  $\frac{\eta_{21} - \eta_{10}}{\eta_{10}c_2}$  можно определить зависимость  $\{\eta\}^* = f(c)$  и вычислить константу взаимного сжатия (см. таблицу).

#### Некоторые параметры исследованных полимерных растворов

| Фракция,<br>№ | Полимер   | $M \cdot 10^{-6}$ | $[\eta]$ , $\text{см}^3/\text{г}$ | Растворитель | $k_x$           | $t, ^\circ\text{C}$ | $\gamma$        |
|---------------|-----------|-------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| 1             | ПС        | 2,8               | 460                               | Толуол       | $0,25 \pm 0,08$ | 21                  | $0,38 \pm 0,03$ |
| 2             | То же     | 2,0               | 360                               | То же        | $0,30 \pm 0,05$ | 21                  | $0,39 \pm 0,05$ |
| 3             | » »       | 0,9               | 207                               | » »          | $0,33 \pm 0,05$ | 21                  | $0,31 \pm 0,01$ |
| 4             | ПС + ПММА | 0,80              | 146                               | » »          | $0,35 \pm 0,05$ | 21                  | $0,33 \pm 0,04$ |
| 5             | ПС        | 0,46              | 125                               | » »          | $0,37 \pm 0,03$ | 21                  | $0,34 \pm 0,04$ |
| 6             | ПС        | 0,11              | 45                                | » »          | $0,34 \pm 0,03$ | 21                  | $0,32 \pm 0,03$ |
| 7             | То же     | 0,09              | 40                                | » »          | $0,35 \pm 0,03$ | 21                  | $0,29 \pm 0,03$ |
| 5а            | » »       | —                 | 55                                | Циклогексан  | $0,5 \pm 0,005$ | 50                  | $0,11 \pm 0,03$ |
| 5б            | » »       | —                 | 48                                | То же        | $0,52 \pm 0,05$ | 34                  | $0 \pm 0,05$    |
| 5в            | ПИБ       | —                 | 127,8                             | Бензол       | $0,49 \pm 0,01$ | 24,4                |                 |
| 5г            | ПС        | 0,27              | 16                                | Циклогексан  | $0,5 \pm 0,005$ | 34                  | $0 \pm 0,05$    |

## Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены зависимости параметров набухания как функция  $c[\eta]$ . Параметр набухания вычислялся из отношения характеристических вязкостей в толуоле и растворителе  $\theta$  (циклогексан,  $34^\circ$ )

$$a_\eta^3(c) = \{\eta\}^*/[\eta]_\theta = v_c/v_{\theta c \rightarrow 0}. \quad (11)$$

Для всех изученных растворов наблюдается уменьшение  $a_\eta^3$  с ростом концентрации, что характеризует уменьшение объема клубка при увеличении объемной доли полимера в растворе.

На рис. 4 отложена зависимость суммы  $k_x - 1/2\gamma$  как функции  $a_\eta^3(c \rightarrow 0)$  для изученных растворов ПС в толуоле, а также для растворов ПС ( $M = 3,7 \cdot 10^5$ ) в ряде растворителей [11]. Из рис. 4 видно, что несмотря на изменение качества растворителя (изменение  $a_\eta$  от 1 до 1,6)  $k_x + 1/2\gamma$  остается постоянной и равной 0,5 в пределах погрешности опыта.

Рассмотрение данных для растворов двух фракций ( $M = 360 \cdot 10^3$  и  $10 \cdot 10^3$  в циклогексане  $t = 34^\circ$ ) свидетельствует о том, что в пределах экспериментальных ошибок в растворителе  $\theta$  не происходит сжатие клубка с ростом концентрации.

Для растворов ПС константа Хаггинса  $k_x$  в растворителе  $\theta$  равна  $0,52 \pm 0,05$ . Более точные данные, полученные Ибрагимом [10], дают значение  $k_x = 0,49 \pm 0,01$ .

Совпадение теоретического и экспериментального значений в идеальном растворителе говорит о правильном учете гидродинамического взаимодействия в полимерных растворах (формулы 3, 4). Это совпадение экспериментальных и теоретических выводов позволяет: во-первых, экспериментально определять коэффициент взаимного сжатия, во-вторых, исследовать закон концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров.

На рис. 5 представлены графики зависимости константы взаимного сжатия  $\gamma$ , вычисленной по данным этой и других работ [5, 10, 11] как функция  $a_\eta^3(c \rightarrow 0)$ . Видно, что определение  $\gamma$  первым и вторым методами, предложенными в этой работе, дает согласующиеся данные (в работе [10] определяли  $\gamma$  только по  $k_x$ , а в работах [5, 11] — по второму методу). Кроме этого на рис. 5 приведены данные для ПММА в бромоформе.

Таким образом, для растворов разных полимеров (полиизобутилен, ПС, ПММА) в разных растворителях и для растворов разных фракций в пределах 30% разброса получается единая зависимая  $\gamma = f(a)$ .

Согласно [2, 3], величины коэффициента взаимного сжатия равны

$$\gamma = \frac{A_2 M}{[\eta]} L(a), \quad (12)$$

где  $A_2$  — второй вириальный коэффициент, являющийся функцией  $\alpha$  [13, 14],  $L$  — также функция  $\alpha$ , она равна  $0,68 (\alpha^2 - 1)$  [2–3] при  $\alpha \sim 1$ . Использовав экспериментальные данные для растворов ПС в то-

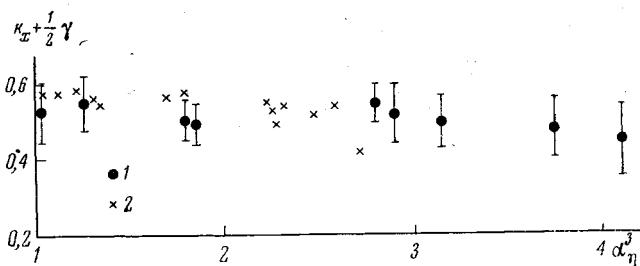


Рис. 4. Зависимость  $k_x + \gamma^{1/2}$  от  $\alpha$

1 — для растворов ПС в толуоле и циклогексане; 2 — данные работы [14]

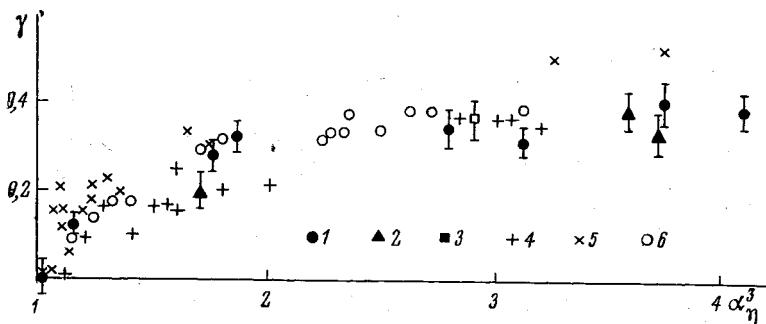


Рис. 5. Зависимость  $\gamma$  от  $\alpha$

1 — для растворов ПС в толуоле и циклогексане; 2 — для растворов ПММА в бромоформе; 3 — растворов смеси ПС + ПММА; [4, 5, 6] — данные работы [10, 11, 5], соответственно

луоле для  $A_2 M / [\eta]$  [13], можно определить зависимость  $L(\alpha)$  для изученных растворов (рис. 6). На рис. 6 нанесены также и теоретические кривые [2, 3]. Кривые 1–3 взяты из работы [3] и даны для различных приближенных теорий «объемных эффектов» [12, 13, 15].

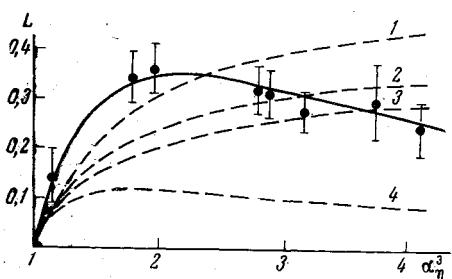


Рис. 6. Зависимость  $L$  от  $\alpha$  для растворов ПС в толуоле и циклогексане. Теоретические кривые:

1 — работ [3, 14]; 2 — работ [3, 15]; 3 — работ [3, 12]; 4 — работы [2]

2. Предполагая, что полимерная цепочка в растворе движется в среде с вязкостью  $\eta$ , а не  $\eta_0$ , и с ростом концентрации происходит уменьшение объема клубков, получено 2 метода определения сжатия полимерных клубков в растворе при изменении концентрации.

Экспериментальные точки лежат ближе к теоретической кривой, полученной в работах [3, 15], однако ход кривой  $L(\alpha)$  (достигается максимальное значение при  $\alpha \approx 1,2 \div 1,3$ ) свидетельствует в пользу теории, развитой Эйзнером [2].

## Выходы

1. Проведено экспериментальное исследование концентрационной зависимости вязкости растворов семи фракций полистирола в толуоле (при 21°) и циклогексане (50 и 34°) от 0 до 13 с  $[\eta]$ .

3. На основании полученных данных, а также данных других авторов, проведена проверка выдвинутых предположений и получено согласие теории с экспериментом в пределах экспериментальной погрешности.

а. В идеальных растворителях константа Хаггинса  $k_x = 0,5$  и не происходит сжатия полимерных цепей с ростом концентрации. Величина  $k_x = 0,5$  в растворителе  $\theta$  свидетельствует о правильности учета гидродинамического взаимодействия.

б. Убывание  $k_x$  с улучшением растворителя связано с увеличением коэффициента взаимного сжатия клубков  $\gamma$ .

в. С улучшением качества растворителя и с ростом молекулярного веса  $\gamma$  увеличивается от 0 ( $a = 1$ ) до 0,4 ( $a = 1,6$ ).

4. Полученная зависимость  $\gamma$  от  $a$  находится в качественном согласии с теорией Эйзнера, Ямакавы.

Ленинградский Государственный  
университет  
им. А. Н. Жданова

Поступила в редакцию  
10 I 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд. «Наука», 1964.
2. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
3. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 34, 1360, 1961.
4. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
5. S. Wissberg, R. Simha, S. Rothamann, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 293, 1951.
6. A. Einstein, Ann. Phys., 34, 591, 1911.
7. Реология, под. ред. Р. Эйриха, Изд. иностр. лит., 1962.
8. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, Н. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов, Изд. АН СССР, 1963.
10. F. Ibrahim, J. Polymer Sci., A3, 469, 1965.
11. J. Sfrechter, R. Boyer, Industr. and Engng. Chem., 43, 1790, 1951.
12. W. Stockmayer, Makromolek. Chem., 35, 54, 1960.
13. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
14. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371, 1959.
15. E. Cassasa, H. Markovitz, Makromolec. Chem., 35, 54, 1960.

#### CONCENTRATION DEPENDENCE OF DILUTED POLYMER SOLUTIONS VISCOSITY. COMPRESSION OF POLYMER CHAINS

V. P. Budtov

#### Summary

Concentration dependence of diluted polymer solutions viscosity can be explained assuming that polymer chain in solution moves in medium with viscosity and coil volume is decreased with increase of concentration. Experimental results on seven fractions of polystyrene in tolueene and cyclohexane and the data of the other authors are in accord with the theory and enable to estimate compression of the chains.