

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1968

УДК 678.01:53

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев,  
М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская,  
Т. А. Чарикова*

В настоящем сообщении рассматривается влияние концентрации, природы растворителя и температуры на реологические свойства концентрированных растворов полимеров, различающихся гибкостью макромолекул в широком диапазоне напряжений и скоростей сдвига.

### Экспериментальная часть

Для исследования были использованы: гибкоцепный полимер — полизобутилен марки П-20 (ПИ), жесткоцепный полимер — ацетат целлюлозы (АЦ) с ацетильным числом 52,3% и полимер, имеющий промежуточную гибкость цепи — атактический полистирол (ПС). ПС и АЦ представляли собой нефракционированные продукты, ПИ переосаждали метанолом из раствора в толуоле.

Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически: ПИ — в циклогексане ( $[\eta] = 2,76 \cdot 10^{-4} M^{0,69}$ , 30°), ПС — в бензole ( $[\eta] = 2,7 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$ , 25°) и АЦ — в ацетоне ( $[\eta] = 1,49 \cdot 10^{-4} M^{0,82}$ , 25°) [1].

Мол. вес полимеров составлял: ПИ —  $1,2 \cdot 10^5$ ; ПС —  $2,2 \cdot 10^5$  и АЦ —  $6,5 \cdot 10^4$ , т. е. образцы ПИ и ПС имели одинаковую степень полимеризации  $n = 2100$ ; АЦ имел значительно меньшую степень полимеризации  $n = 270$ , и для сравнения в некоторых опытах был использован образец ПИ со степенью полимеризации  $n = 550$ .

Перечень использованных растворителей и их основные характеристики приведены в табл. 1. Все растворители были тщательно очищены согласно принятой методике [2].

О термодинамическом взаимодействии полимера и растворителя судили по величинам второго вириального коэффициента  $A_2$ , определенного методом светорассеяния\*, по значениям разности химических потенциалов растворителя  $\Delta\mu_1$  [3], а также по величине константы Хаггинаса  $k'$ , определенной вискозиметрически. Из табл. 1 следует, что между указанными параметрами наблюдается удовлетворительная корреляция, а именно: чем меньше  $A_2$ , тем больше величина  $k'$ . Поэтому в тех случаях, когда значения  $A_2$  не были определены, оценку качества растворителя проводили по величине  $k'$ , значения которой свидетельствуют об ухудшении свойств раствора: раствора: а) к ПИ в ряду декалин — изооктан — бутилпропионат \*\*; б) к ПС в рядах бензол — циклогексан — циклогексан и а-метилнафталин — тетралин — декалин; в) к АЦ в ряду диметилформамид — диоксан — циклогексанон.

Концентрированные растворы полимеров готовили по методике, описанной ранее [4—6]. Измерение реологических характеристик растворов проводили с помощью капиллярных вискозиметров МВ-2 и АКВ-5 [6], а также на специально сконструированном газовом вискозиметре постоянных давлений, который существенно не отличался от вискозиметра постоянных давлений, описанного в работе [7]. Некоторые измерения были произведены на ротационном вискозиметре типа Шведова [8]. Экспе-

\* Вторые вириальные коэффициенты были определены В. М. Андреевой, за что авторы выражают ей благодарность.

\*\* Бутилпропионат является очень плохим растворителем ПИ и при комнатных температурах наблюдается только ограниченное набухание полимера до концентрации, равной 50%.

риментальные данные, полученные на разных приборах, хорошо коррелировали между собой. В случае капиллярных вискозиметров применяли капилляры с отношением длины к радиусу  $L/r$ , от 50 и выше. В этих условиях входовая поправка, определяемая по методу двух капилляров, была настолько малой по сравнению с длиной капилляра, что ею можно было пренебречь.

Измерения реологических свойств растворов проводили в интервале напряжения сдвига  $\sigma_t$  от  $3 \cdot 10^1$  до  $3 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> и скоростей сдвига  $D$  от  $10^{-5}$  до  $10^6$  сек<sup>-1</sup>. Рас-

Таблица 1  
Характеристика растворителей и растворов

Растворитель	Вязкость растворителя, см <sup>2</sup> /с, 25°	Характеристическая вязкость, 25°	Константа Хагганса, 25°	Второй виральный коэффициент $A_2$ , 26,4°	$\Delta\mu_1, \text{ка} \cdot \text{моль}/\text{моль}$ при $\Phi_2 = 0,6$ [3]
<b>Полизобутилен</b>					
Декалин *	1,870	0,84	0,430	—	—
Изооктан	0,450	0,57	0,455	—	100
Бутилпропионат	0,685	—	—	—	50
<b>Полистирол</b>					
<i>α</i> -Метилнафталин	2,160	1,08	0,246	—	—
Бензол	0,603	0,95	0,412	5,0	—
Этилбензол	0,637	0,86	0,472	4,8	—
Тетралин	2,003	0,79	0,481	4,0	—
Циклогексен	0,620	0,62	0,496	—	—
Циклогексан	0,898	0,42**	0,968**	—	—
Декалин *	1,870	0,34	1,382	—	—
Этилацетат	0,426	—	—	2,2	—
<b>Ацетат целлюлозы</b>					
Диметилформамид	0,84	1,62	0,72	—	—
Диоксан	1,18	1,44	1,00	—	—
Циклогексанон	2,00	1,40	1,20	—	—

\* Декалин представлял собой смесь транс- (84%) и цис- (16%) изомеров. \*\* При 35°.

чет данных, полученных на капиллярных вискозиметрах, проводили согласно [9]. Измерения вязкости проводили в диапазоне температур от 10 до ~120°.

### Результаты и их обсуждение

Влияние природы растворителя на реологическое поведение концентрированных растворов полимеров. На рис. 1, 2 представлены кривые течения эквиконцентрированных растворов ПИ и ПС с объемной долей полимера  $\Phi_2 = 0,573$  и растворов АЦ с  $\Phi_2 = 0,25$ , характер которых зависит от природы растворителя и полимера.

Так, кривые течения растворов гибкоцепного полимера — ПИ в любых растворителях характеризуются отсутствием третьего участка, отвечающего наименьшей ньютоновской вязкости. Вязкости эквиконцентрированных растворов очень близки и их различия в основном обусловлены различием вязкости растворителей.

Для растворов жесткоцепного полимера — АЦ во всех растворителях реализуются полные кривые течения, имеющие три участка, отвечающие течению с наибольшей ( $\eta_{\max}$ ) и наименьшей ( $\eta_{\min}$ ) ньютоновскими вязкостями в области малых и высоких напряжений сдвига и эффективной вязкостью ( $\eta_{\text{эфф}}$ ), зависящей от величины приложенного напряжения. Абсолютные значения вязкости эквиконцентрированных растворов в очень сильной степени зависят от природы растворителя, увеличиваясь по мере уменьшения его термодинамического сродства к полимеру. Так, например, наибольшие ньютоновские вязкости растворов АЦ данной концентрации отличаются на четыре порядка при различии вязкости растворителей в 6 раз.

Растворы ПС занимают промежуточное положение для растворов ПС в хороших растворителях (этилбензоле, бензole,  $\alpha$ -метилнафталине, тетралине), наблюдаются неполные кривые течения. По мере ухудшения качества растворителя на кривых течения появляется точка перегиба и затем участок течения, отвечающий  $\eta_{\text{мин}}$ . Особенно наглядно это следует

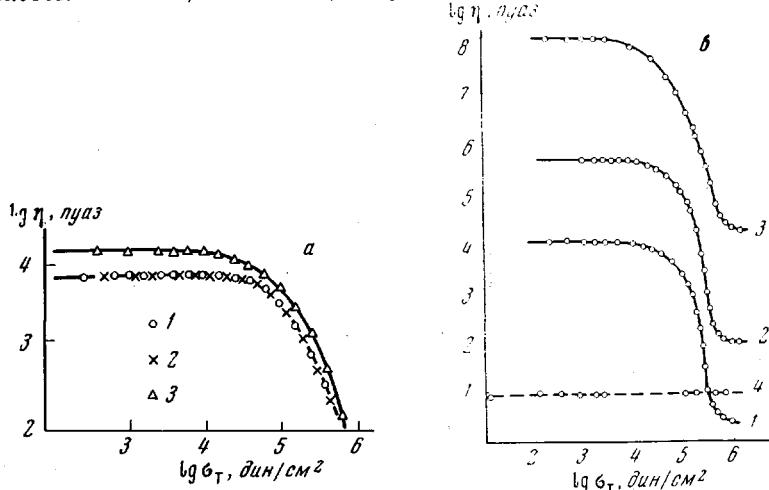


Рис. 1. Кривые течения растворов при 25°:

*a* — ПИ в изооктане (1), бутилпропионате (2) и декалине (3) при  $\Phi_2 = 0,573$ ;  
*б* — АЦ в диметилформамиде (1), диоксане (2) и циклогексаноне (3); ПИ ( $M = 3,1 \cdot 10^4$ ) в декалине (4) при  $\Phi_2 = 0,25$

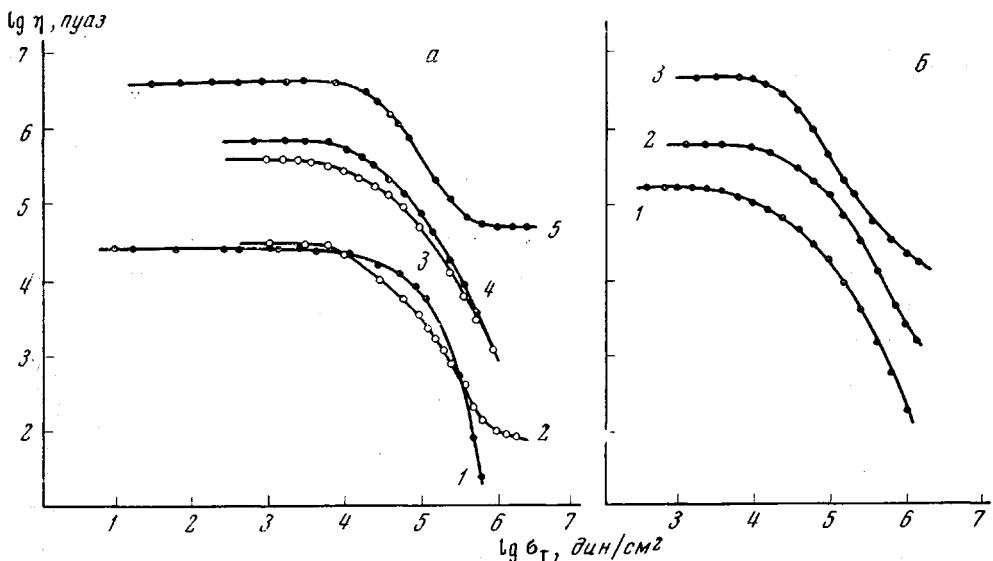


Рис. 2. Кривые течения растворов ПС при  $\Phi_2 = 0,573$  и 25°:

*a* — в этилбензоле (1), этилацетате (2), тетралине (3),  $\alpha$ -метилнафталине (4) и декалине (5); *б* — в бензole (1), циклогексене (2), циклогексане (3)

из рис. 3, на котором показаны кривые течения растворов ПС в смешанном растворителе: при добавлении хорошего растворителя — этилбензола к декалину третий участок на кривых течения исчезает.

Абсолютные значения вязкости растворов ПС зависят от вязкости растворителя и его термодинамического сродства к полимеру [4, 5]. Так, в ряду бензол — циклогексен — циклогексан вязкость растворителей незначительно возрастает и резко ухудшается сродство жидкостей к ПС (табл. 1). Оба фактора действуют в одном направлении, что приводит к закономер-

кому возрастанию как наибольшей ньютоновской, так и эффективной вязкости растворов.

В ряду  $\alpha$ -метилнафталин — тетралин — декалин вязкость и сродство растворителей к ПС уменьшаются, особенно резко ухудшается сродство при переходе к декалину. Оба фактора действуют в противоположных направлениях, и поэтому вязкость раствора ПС в тетралине несколько меньше, чем в  $\alpha$ -метилнафталине и очень высока в растворах ПС в декалине.

Вязкость этилацетата меньше вязкости этилбензола, но и сродство к ПС у первого меньше, чем у второго. По-видимому, оба фактора взаимно компенсируют друг друга, вследствие чего вязкости растворов ПС в этих растворителях очень близки. При близком термодинамическом сродстве компонентов, но большой разнице в размерах молекул и, следовательно, вязкости самого растворителя, последняя определяет вязкость раствора, которая всегда больше в более вязком растворителе (бензол и  $\alpha$ -метилнафталин).

Наибольшие различия в вязкостях эквиконцентрированных растворов ПС наблюдаются в тех случаях, когда растворители сильно отличаются друг от друга и по термодинамическому сродству к полимеру и по вязкости (этилбензол и декалин.) Для растворов ПС характерно возрастание влияния природы растворителя при переходе к большим напряжениям сдвига, в то время как для растворов АЦ отношение  $\eta_{\text{макс}}/\eta_{\text{мин}}$ , характеризующее аномалию вязкости, не зависит от природы растворителя и для растворов данной концентрации составляет  $10^4$ . Не влияет природа растворителя во всех случаях и на величину  $\sigma_t$ , при котором происходит переход от наибольшей ньютоновской к эффективной вязкости.

Из сравнения кривых рис. 1, а и 2, а следует, что при равной степени полимеризации полимера и близких значениях вязкости растворителей вязкости эквиконцентрированных растворов ПИ и ПС в хороших растворителях примерно одинаковы, и различия в них возрастают по мере уменьшения термодинамического сродства растворителя к ПС. Растворы АЦ при значительно меньшей степени полимеризации ( $n = 270$ ) полимера и более низкой концентрации отличаются чрезвычайно высокими вязкостями и огромными значениями аномалии вязкости, что обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием. Из рис. 1, б видно, что эквиконцентрированные растворы ПИ с близкой степенью полимеризации ( $n = 550$ ) имеют ничтожно малую вязкость и не обладают аномалией вязкости.

**Влияние концентрации на реологическое поведение растворов полимеров.** Были изучены растворы ПИ и ПС, содержащие разное количество полимера — от  $\varphi_2 = 0,085$  до  $\varphi_2 = 0,573$  и растворы АЦ от  $\varphi_2 = 0,085$  до  $\varphi_2 = 0,38$ . Эти данные, представленные на рис. 4, показывают переход от умеренно-концентрированных растворов к концентрированным и к самому полимеру, а также влияние природы полимера на реологическое поведение раствора.

Так, для растворов АЦ во всех изученных растворителях и для раство-

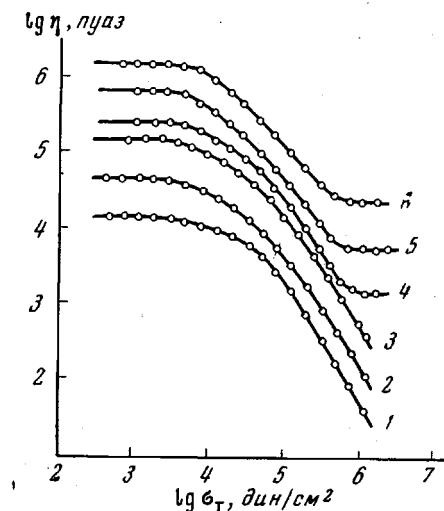


Рис. 3. Кривые течения растворов ПС в смесях этилбензола и декалина,  $\varphi_2 = 0,544$ ,  $25^\circ$

Объемная доля декалина в смеси: 1 — 0%; 2 — 25%; 3 — 50%; 4 — 67%; 5 — 95% и 6 — 100%

ров ПС в плохом растворителе — декалине полные кривые течения наблюдаются при всех концентрациях. Для растворов ПИ и ПС в хороших растворителях полные кривые течения реализуются при умеренных концентрациях, что совпадает с литературными данными [11—12]. По мере увеличения концентрации третий участок, соответствующий  $\eta_{\text{мин}}$ , исчезает. Для растворов ПИ при  $\varphi_2 = 0,290$  и  $\varphi_2 = 0,380$  на кривых тече-

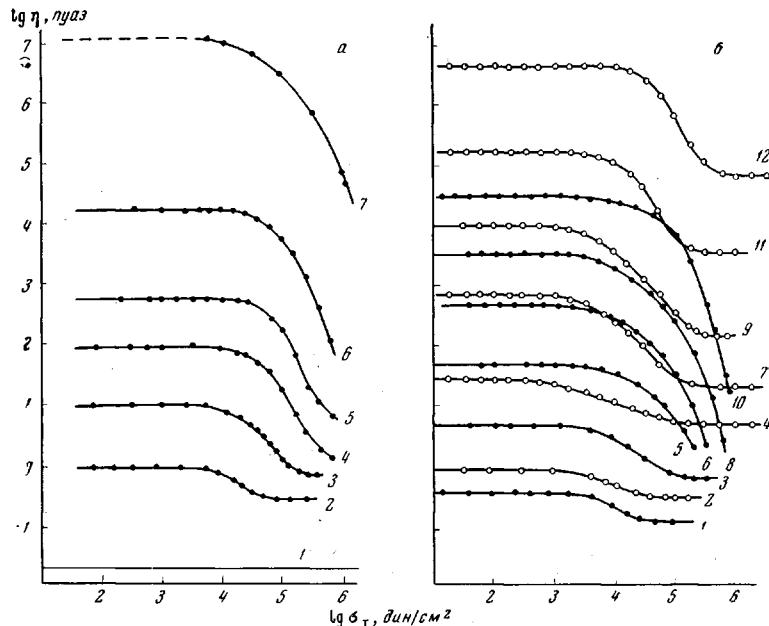
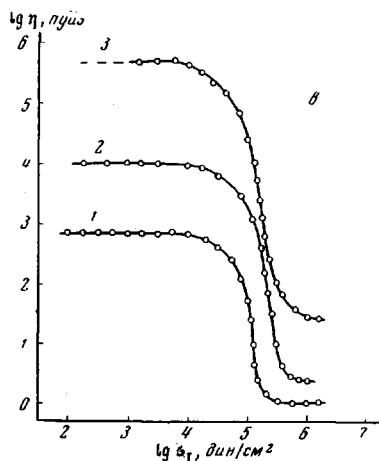


Рис. 4. Кривые течения растворов при 25°: а — ПИ в декалине, б — ПС в этилбензоле (●) и декалине (○); в — АЦ в диметилформамиде. Кривая  $\varphi_2 = 1$  построена по данным [10]. Концентрация полимера в объемных долях:

а: 1 — 0; 2 — 0,085; 3 — 0,184;  
4 — 0,29; 5 — 0,38; 6 — 0,573;  
7 — 1,0; б: 1, 2 — 0,075; 3, 4 —  
0,184; 5, 7 — 0,29; 6, 9 — 0,38;  
8, 11 — 0,466; 10, 12 — 0,573;  
в: 1 — 0,17; 2 — 0,25; 3 — 0,38



ния имеются точки перегиба, также исчезающие при больших концентрациях. Отчетливо видно, что с ростом концентрации полимера в растворе наблюдается закономерное смещение начала третьего участка и точек перегиба в сторону больших напряжений сдвига. Это означает, что течение с наименьшей ньютоновской вязкостью для более концентрированных растворов и для самого полимера должно наступить при более высоких напряжениях сдвига, величину которых можно оценить из анализа полученных кривых течения.

Так как структурные ветви на кривых течения растворов ПИ и ПС при  $\varphi_2 \leq 0,184$  симметричны относительно точек перегиба, то согласно [13] логарифм вязкости раствора в точке перегиба в точности равен по-

лусумме логарифмов наибольшей и наименьшей ньютоновских вязкостей. Данные расчета представлены в табл. 2. Если предположить, что кривые течения растворов ПИ в декалине при  $\varphi_2 = 0,290$  и  $0,380$  также симметричны относительно точек перегиба, то можно показать, что течение с минимальной ньютоновской вязкостью может быть реализовано при напряжении сдвига порядка  $10^{6.5} - 10^7$  дин/ $\text{см}^2$ . Для более концентрированных растворов, а тем более для самих полимеров значения  $\sigma_t$ , при которых вязкость может стать независимой от напряжения сдвига, должны быть еще больше. При таких больших значениях напряжения сдвига измерения

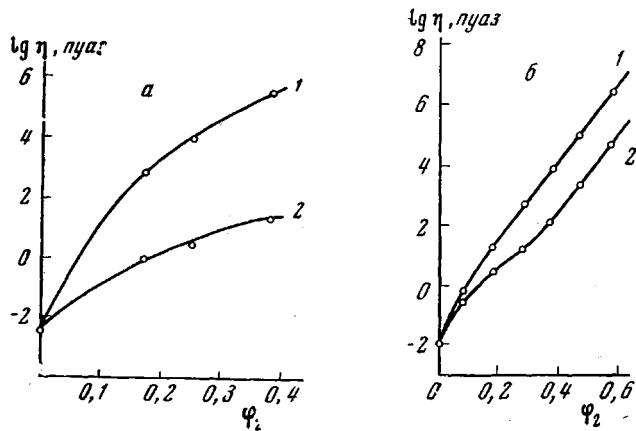


Рис. 5. Зависимость  $\lg \eta_{\max}$  (1) и  $\lg \eta_{\min}$  (2) от концентрации полимеров АЦ в диметилформамиде (а) и ПС в декалине (б) при  $25^\circ$

вязкости становятся практически невозможными, вследствие проявления таких эффектов как эластическая турбулентность [14], тепловыделение [15] и др.

На рис. 5 представлена концентрационная зависимость вязкости для растворов ПС в декалине и АЦ в диметилформамиде (аналогичный вид

Таблица 2  
Значения эффективных вязкостей в точках перегиба

Концентрация раствора, $\varphi_2$	$\lg \eta$ в точке перегиба	$0,5(\lg \eta_{\max} + \lg \eta_{\min})$
<b>ПС — этилбензол</b>		
0,085	-0,67	-0,67
0,184	0,22	0,22
<b>ПИ — декалин</b>		
0,085	-0,32	-0,32
0,184	0,37	0,37

Таблица 3  
Значения аномалии вязкости растворов АЦ при  $\varphi_2 = 0,25$

T, °C	$\lg(\eta_{\max}/\eta_{\min})$		
	диметилформамид	диоксан	циклогексанон
10	3,97	3,97	—
25	3,65	3,65	3,80
40	3,32	3,50	3,75
55	3,20	3,40	3,70
70	2,95	3,20	3,25
90	—	—	2,95

этой зависимости имеет и для других изученных растворов АЦ). Эти данные свидетельствуют о резком возрастании как наибольшей, так и наименьшей вязкости с увеличением концентрации полимеров. При этом аномалия вязкости (отношение  $\eta_{\max}/\eta_{\min}$ ) для растворов ПС главным образом возрастает в области больших разбавлений, что совпадает с работой [16]; для растворов АЦ аномалия вязкости возрастает с концентрацией непрерывно.

Влияние температуры на реологическое поведение растворов. На рис. 6 представлены кривые течения некоторых из

исследованных систем, полученные при разных температурах. Эти данные указывают, что во всем изученном диапазоне температур для растворов ПИ сохраняются неполные, а для растворов АЦ (во всех растворителях) — полные кривые течения. Для растворов ПС в декалине полные кривые течения наблюдаются до  $\sim 50^\circ$ ; при дальнейшем повышении температуры третий участок на кривой течения исчезает, т. е. растворы в плохих растворителях начинают вести себя так же, как в хороших.

При повышении температуры  $\eta_{\text{ макс}}$  растворов АЦ изменяется значительно резче, чем  $\eta_{\text{ мин}}$ , т. е. аномалия вязкости уменьшается, что отчетливо видно из рис. 6, б и табл. 3.

Для растворов ПИ в декалине зависимость  $\lg \eta = f(1/T)$  линейна во всем диапазоне изученных температур и напряжений сдвига, при этом

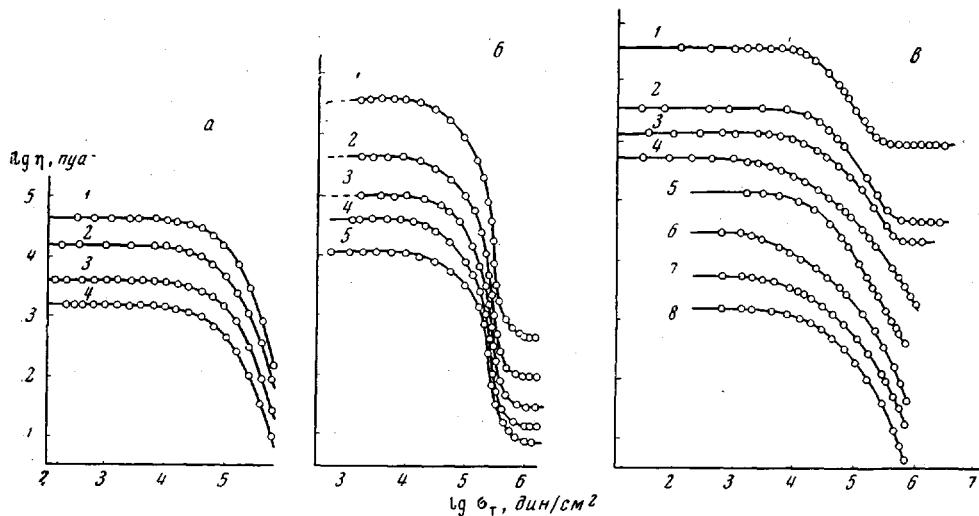


Рис. 6. Кривые течения растворов при различных температурах:

а — ПИ в декалине,  $\varphi_2 = 0,573$ ; 1 — 10, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 75°; б — АЦ — в диоксане,  $\varphi_2 = 0,25$ ; 1 — 10; 2 — 25; 3 — 40; 4 — 55; 5 — 70°; в — ПС в декалине,  $\varphi_2 = 0,573$ ; 1 — 15, 2 — 25, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 75, 7 — 100, 8 — 120°

прямые параллельны друг другу. Можно утверждать, что такая зависимость  $\lg \eta = f(1/T)$  является характерной для растворов ПИ в любых растворителях (хороших и плохих), так как их реологические кривые имеют одинаковый вид и даже накладываются друг на друга (рис. 1, а).

Для растворов ПС и АЦ в плохих растворителях (соответственно декалине и циклогексаноне) зависимость  $\lg \eta = f(1/T)$  нелинейна во всем диапазоне температур и напряжений сдвига; для растворов АЦ в более хорошем растворителе — деметилформамиде — при малых значениях  $\sigma_t$  эта зависимость нелинейна, а при больших — линейна.

На основании этих данных были рассчитаны кажущиеся теплоты активации вязкого течения  $\Delta H_{\text{вязк}}$ , зависимость которых от температуры и напряжения сдвига представлена на рис. 7 и 8. Из рис. 7 видно, что изменение  $\Delta H_{\text{вязк}}$  с температурой зависит от природы полимера (гибкости цепи), природы растворителя и величины приложенного напряжения сдвига.

Так,  $\Delta H_{\text{вязк}}$  растворов гибкоцепного полимера ПИ во всем диапазоне температур и напряжений сдвига от температуры не зависит. То же самое наблюдается для растворов ПС в хорошем растворителе — этилбензоле и для растворов жесткоцепного полимера АЦ в более хорошем растворителе — диметилформамиде при больших напряжениях сдвига. Для всех остальных растворов постоянство  $\Delta H_{\text{вязк}}$  наблюдается только при более высоких температурах. В области более низких температур  $\Delta H_{\text{вязк}}$  с по-

нижением температуры возрастает тем более резко, чем хуже растворитель и чем ниже напряжение сдвига (растворы АЦ в диметилформамиде) и чем выше напряжение сдвига (растворы ПС в декалине и АЦ в циклогексаноне).

Из рис. 8 следует, что теплота активации течения растворов ПИ во всем диапазоне напряжений не зависит от величины приложенного напряжения сдвига. Для растворов АЦ во всех растворителях и для растворов ПС в плохом растворителе в области малых и больших напряжений сдвига  $\Delta H_{вязк}$  постоянно. Но существует область напряжений сдвига, в которой теплота активации растворов АЦ с возрастанием  $\sigma_t$  уменьшается, а растворов ПС — увеличивается. При прочих равных условиях величины кажущихся теплот активации течения тем больше, чем хуже растворитель.

Обращает на себя внимание различный характер спада  $\Delta H_{вязк}$  с напряжением при разных температурах. При более низкой температуре ( $30^\circ$ ) (рис. 8, б)  $\Delta H_{вязк}$  раствора АЦ в самом плохом растворителе не изменяется с напряжением сдвига и наибольшие изменения  $\Delta H_{вязк}$  наблюдаются для раствора АЦ в диметилформамиде (наиболее хороший растворитель). При температуре  $65^\circ$  (рис. 8, в) больше всего с напряжением сдвига изменяется  $\Delta H_{вязк}$  раствора АЦ в плохом растворителе — циклогексаноне, и меньше всего — раствора АЦ в хорошем растворителе — диметилформамиде. В промежуточной области температур спад  $\Delta H_{вязк}$  с напряжением сдвига для всех растворов примерно одинаков.

Наблюденные нами закономерности не случайны, они согласуются с немногими, имеющимися в этом направлении, работами. Так, независимость величин  $\Delta H_{вязк}$  от напряжения сдвига показана для растворов и расплавов ПИ и бутадиенстирольного каучука [17]. Для растворов жесткоцепных полимеров отмечается уменьшение  $\Delta H_{вязк}$  с ростом напряжения сдвига [18], для растворов ПС в диэтилфталате с ростом  $\sigma_t$  теплота активации течения возрастает [16].

Изложенные результаты подтверждают высказанное одним из нас [19] положение относительно того, что влияние природы растворителя должно по-разному проявляться в растворах гибко- и жесткоцепных полимеров. Там же было высказано предположение о том, что характер теплового движения (гибкость цепи) и взаимодействие полимера с растворителем должны сказываться на степени ассоциации, размере и форме ассоциатов, т. е. на структурообразовании в растворе. Отсутствие структур, очевидно, возможно только для бесконечно разбавленных растворов.

Структурные представления в химии и физике полимеров и, в частности, о структурообразовании в растворах возникли свыше 40 лет назад [20], но с течением времени претерпели изменения в соответствии с новыми экспериментальными фактами. Вместо представлений о мицеллах, перепутанных молекулярных цепях, возникло предположение о высокой упорядоченности полимеров даже в аморфном состоянии. В настоящее время уже ясно, что многообразные надмолекулярные структуры, наблюдающиеся в блоке полимера, закладываются до образования полимерного тела в расплавах и в растворах, из которых формируется полимер. Недавно электронографическим методом был обнаружен высокий порядок в расплаве полимеров [21]; с помощью электронной микроскопии было показано, что в разбавленных растворах полимеров в плохих растворителях при концентрациях свыше 0,5—1% наблюдаются надмолекулярные структуры, ассоциаты [22]. Об ассоциации в разбавленных растворах полимеров свидетельствуют их исследования другими методами [23]. Естественно, что роль структурообразования возрастает при переходе к концентрированным растворам, где, однако, методы прямого структурного анализа бессильны.

Одним из мощных методов информации о структурообразовании в концентрированных растворах полимеров является реологический метод, с помощью которого можно оценить свойства раствора с неразрушенной

структурой и проследить за ее разрушением. В согласии с существующими представлениями, наибольшая ньютоновская вязкость  $\eta_{\text{макс}}$  отражает поведение системы с неразрушенной структурой (это означает, что незначительные разрушения структуры, которые происходят под влиянием малых напряжений сдвига, т. е. при малых скоростях деформации, успевают восстановиться тепловым движением) [24]. Уменьшение вяз-

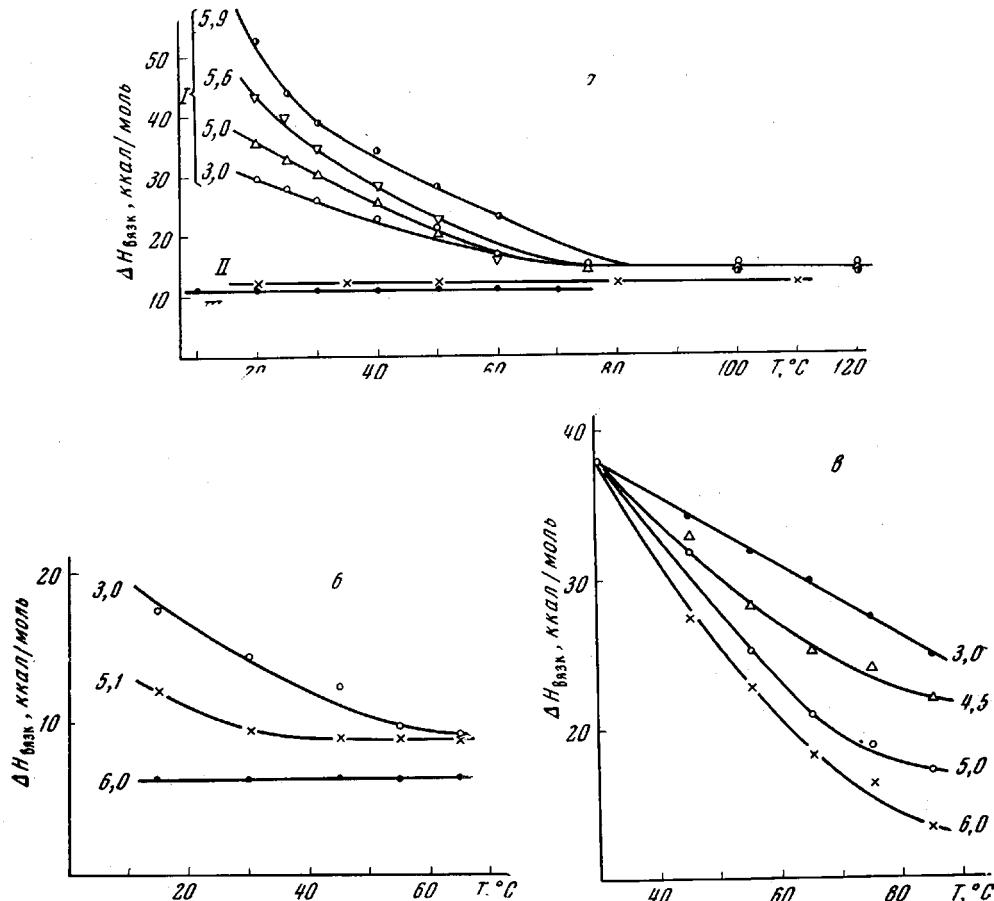


Рис. 7. Зависимость теплоты активации вязкого течения растворов полимеров от температуры

а: I — ПС в декалине,  $\varphi_2 = 0,573$ , II — ПС — в этилбензоле,  $\varphi_2 = 0,573$ , III — ПИ в декалине,  $\varphi_2 = 0,573$ ; б — АЦ в диметилформамиде,  $\varphi_2 = 0,25$ ; в — АЦ в циклогексаноне,  $\varphi_2 = 0,25$ . Цифры у кривых — логарифм напряжения сдвига

кости структурированных систем, происходящее под влиянием более высоких напряжений сдвига, обычно связывают с процессами разрушения структур и ориентацией элементов разрушенной структуры [24, 25]. Течение с наименьшей ньютоновской вязкостью отвечает перемещениям элементов структуры, не разрушающихся под влиянием механических воздействий [6].

С изложенной точки зрения становится понятным различный характер кривых течения растворов полимеров, имеющих разную гибкость цепи. Это обусловлено различием в структурообразовании в растворе, в прочности структур самих полимеров. Так, в одних системах напряжение сдвига полностью разрушает все имеющиеся структурные образования, что приводит к непрерывному снижению вязкости с ростом  $\sigma_t$ , т. е. к отсутствию третьего участка на кривых течения. Это наблюдается для раство-

ров ПИ во всех растворителях и для растворов ПС в хороших растворителях. Полные кривые течения свидетельствуют о существовании в растворе двух типов структур: менее прочных, разрушающихся под влиянием сдвиговых напряжений, и более прочных, которые последние не в состоянии разрушить. Это наблюдается при изучении растворов жесткоцепного полимера АЦ во всех растворителях и растворов ПС в плохих

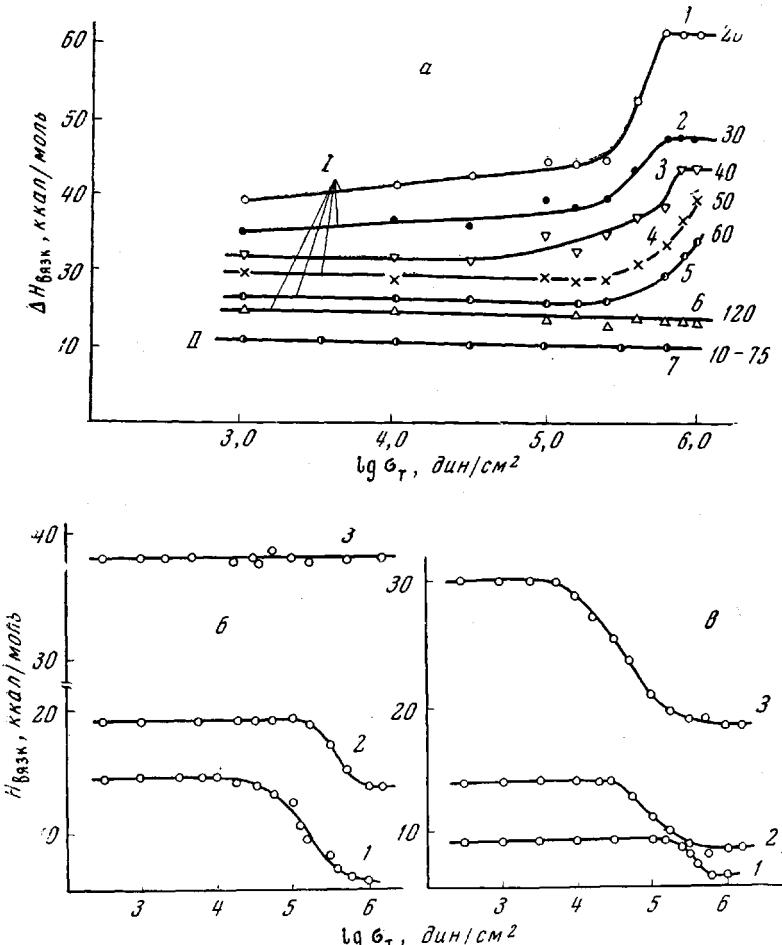


Рис. 8. Зависимость теплоты активации вязкого течения растворов полимеров от напряжения сдвига:

а — ПС (I) и ПИ (II) в декалине при: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40, 4 — 50, 5 — 60, 6 — 120, 7 — 10—75°,  $\varphi_2 = 0,573$ ; б, в — растворы АЦ при  $\varphi_2 = 0,25$  и 30° (б) и 0,25 и 65° (в) в диметилформамиде (1), диоксане (2) и циклогексаноне (3)

растворителях, т. е. тогда, когда эти структуры не разрушены растворителем.

В соответствии с имеющимися данными по структуре самих изученных полимеров можно предположить, что более прочными структурами являются первичные структуры самого полимера — пачки, а менее прочными — вторичные структуры, образованные пачками. Возможно, что эти вторичные структуры носят характер флюктуационных пространственных сеток \*.

\* Представления о флюктуационных пространственных сетках в растворах полимеров впервые встречаются в работах Лоджа [26] и затем С. Я. Френкеля [27], которые полагают, что сетки образованы единичными макромолекулами.

Прочность структурных образований определяется природой полимера. Об этом свидетельствует постоянство отношения  $\eta_{\text{макс}}/\eta_{\text{мин}}$  для растворов одного и того же полимера в различных растворителях, а также отличия абсолютных значений вязкости растворов полимеров различной природы. Наименее прочными, по-видимому, являются так называемые «полосатые» структуры эластичных полимеров [28], гибкость которых облегчает их разрушение под влиянием температуры, растворителя и внешнего механического поля. Наиболее прочными являются структуры вторичного АЦ, это обусловлено взаимодействием дипольных групп и в особенности наличием водородных связей, возникающих при взаимодействии гидроксильных групп. Поэтому особенно велико значение  $\eta_{\text{макс}}$  и аномалии вязкости растворов АЦ, несмотря на сравнительно низкий молекулярный вес полимера. Пачки полистирола разрушаются под влиянием одних и не разрушаются под влиянием других растворителей.

Такое объяснение реологического поведения растворов полимеров совпадает с объяснением Бартенева для полных кривых течения дисперсных коллоидных систем [25]. Однако в отличие от последних, в растворах полимеров сами пачки имеют флюктуационный характер и способны ступенчато и обратимо распадаться на более мелкие структурные единицы при разбавлении и нагревании.

В растворах ПИ и ПС, вследствие сравнительно небольшой прочности структурных образований, такой распад при разбавлении происходит полностью до молекул, что следует из одинаковых значений молекулярного веса ПС, определенного для его растворов в бензоле, циклогексане и декалине [29].

Распад пачек в растворах ПС происходит также при добавлении к плохому растворителю достаточного количества хорошего растворителя (рис. 3), а также при повышении температуры выше 50°. При этом третий участок на кривой течения исчезает. Эти результаты, наряду с результатами изучения ПС методом ЯМР [30] и другими методами [31], свидетельствуют о том, что при 50° происходит изменение ряда свойств ПС. Превращения, происходящие с ПС при этой температуре, получили название 50°-превращений или  $\beta$ -превращений. Авторы объясняют эти превращения как бы «плавлением» устойчивых упорядоченных участков ПС выше этой температуры. Они полагают, что эти устойчивые структуры образованы за счет сильного взаимодействия фенильных колец [30].

Первичные надмолекулярные структуры изученных растворов АЦ, не распадающиеся полностью ни при нагревании, ни при взаимодействии с хорошими растворителями, по-видимому, не распадаются полностью и при разбавлении [32].

Таким образом, характер кривых течения, абсолютные значения  $\eta_{\text{макс}}$ ,  $\eta_{\text{мин}}$ , их отношение  $\eta_{\text{макс}}/\eta_{\text{мин}}$  являются показателями структурообразования растворов полимеров. Но особенно чувствительным параметром по отношению к структурообразованию в растворах является величина кажущейся теплоты активации течения  $\Delta H_{\text{вязк}}$ .

Физический смысл энергии и теплоты активации процессов для твердых тел и жидкостей подвергался дискуссии [33, 34]. Нам представляются справедливыми указания В. И. Архарова [34] о том, что температурные изменения величины  $\Delta H_{\text{вязк}}$ , определяемой из наклона кривых  $\lg \eta = f(1/T)$ , должны отражать структурные изменения, происходящие в телах. Высокие значения  $\Delta H_{\text{вязк}}$  связаны с кооперативными процессами, т. е. с подвижностью не отдельных макромолекул, а структурных образований. Поэтому теплота активации вязкого течения зависит от всех факторов, которые оказывают влияние на эти структурные образования, т. е. от природы растворителя, температуры и напряжения сдвига. Эти факторы не независимы, а могут накладываться друг на друга. Так, для растворов ПИ во всех растворителях и для ПС в хорошем растворителе

при  $\varphi_2 = 0,573$   $\Delta H_{\text{вязк}} = 12 \text{ ккал/моль}$  и не зависит от температуры и напряжения сдвига (рис. 7, а и 8, а).

При не очень высоких температурах ( $\sim 30^\circ$ ) и плохом растворителе, когда структурные образования АЦ почти не разрушены, раствор ( $\varphi_2 = 0,25$ ) сильно структурирован и этому отвечают высокие значения  $\Delta H_{\text{вязк}}$  порядка 40  $\text{kкал/моль}$ , которые также не зависят от величины напряжения сдвига (рис. 8, б). Последнее способно снизить величину  $\Delta H_{\text{вязк}}$  только в том случае, если структурные образования предварительно разупорядочены тепловым движением (рис. 8, в). В таких сильно структурированных растворах для снижения  $\Delta H_{\text{вязк}}$  необходимо одновременное воздействие температуры и напряжения сдвига: из рис. 7, а видно, что  $\Delta H_{\text{вязк}}$  наиболее интенсивно снижается с температурой при наибольшем значении  $\sigma_t$ .

Роль напряжения и температуры значительно лучше выполняет растворитель. Чем лучше он взаимодействует с полимером, тем больше он разрывает структуру, проникая уже не только между, но и внутрь пачек. Это отражается в резком снижении  $\Delta H_{\text{вязк}}$ , значения которых при комнатных температурах для раствора АЦ в диметилформамиде  $\approx 14 \text{ ккал/моль}$  (при  $\lg \sigma_t = 2-4$ ). Естественно, при таких значениях  $\Delta H_{\text{вязк}}$  на долю теплового движения и напряжения остаются слишком малые значения энергии. Поэтому при  $30^\circ$  напряжение способно снизить  $\Delta H_{\text{вязк}}$  этих растворов на 8  $\text{kкал/моль}$ , а при  $65^\circ$  только на 3  $\text{kкал/моль}$ .

При одновременном благоприятном воздействии всех факторов (хороший растворитель, высокие температура и напряжение сдвига), т. е. когда структуры разрушаются, можно снизить величину  $\Delta H_{\text{вязк}}$  до значения 6–8  $\text{kкал/моль}$ , т. е. до разумных значений, близких к теплотам активации вязкого течения низкомолекулярных жидкостей.

Весь приведенный экспериментальный материал наглядно показывает, что реологическое поведение растворов полимеров зависит от ряда факторов: концентрации, температуры, напряжения сдвига, природы полимера и растворителя. Без учета всех этих факторов невозможно говорить о какой-либо единой закономерности. В частности вопрос о зависимости или независимости величины  $\Delta H_{\text{вязк}}$  от температуры и напряжения сдвига нельзя решать, отвлекаясь от условий проведения опыта и объектов исследования. Так, чем более гибкой цепью обладает полимер, тем меньше оказывается влияние природы растворителя и температуры; по мере уменьшения гибкости цепи полимера увеличивается прочность структурных образований, и реологические свойства все больше и больше зависят от природы растворителя, который по-разному эти структуры разрушает. При этом различия в поведении растворов в разных растворителях с увеличением концентрации возрастают, что не согласуется с работой [35].

Независимость  $\Delta H_{\text{вязк}}$  от температуры или от напряжения сдвига наблюдается в двух случаях:

1) когда первичные надмолекулярные структуры, если не полностью, то значительно разрушены (при условии очень гибких макромолекул или хороших растворителей и достаточно высокой температуры);

2) когда первичные надмолекулярные структуры не разрушены (у полимеров с жесткими цепями при низких температурах и плохих растворителях).

В промежуточных случаях наблюдается зависимость  $\Delta H_{\text{вязк}}$  от температуры и напряжения сдвига, при этом производные  $d\Delta H/dT$  и  $d\Delta H/d\sigma_t$  являются чувствительными характеристиками разрушения структурных образований.

С этой точки зрения не совсем понятно увеличение  $\Delta H_{\text{вязк}}$  с возрастанием  $\sigma_t$  в растворах ПС в плохих растворителях, которое следует из рис. 8, а из работы [16]. По-видимому, оно связано с ориентацией элементов разрушенных структур. Результаты исследования течения полизобутилена [36] и некоторых полимерных растворов [37] показали, что

ориентация приводит к увеличению продольной вязкости. Имеются указания на увеличение сдвиговой вязкости растворов полимеров при увеличении напряжения сдвига [38]. Возможно, что это должно приводить и к увеличению теплоты активации течения.

### Выводы

Показано, что реологические свойства концентрированных растворов полимеров, изученные в широком диапазоне температур и напряжений сдвига, определяются природой растворителя и гибкостью цепи полимера. Для растворов гибкоцепного полимера полизобутилена независимо от природы растворителя наблюдаются неполные кривые течения с участками, отвечающими наибольшей ньютоновской и структурной вязкостям; абсолютные значения вязкостей растворов определяются в основном вязкостью растворителя; теплота активации вязкого течения постоянна во всем исследованном интервале температур и напряжений сдвига.

Для растворов жесткоцепного полимера ацетата целлюлозы реализуются полные кривые течения как в плохих, так и в хороших растворителях; абсолютные значения вязкостей растворов очень сильно зависят от природы растворителя, теплота активации течения меняется в определенных диапазонах температур и напряжений сдвига.

Для растворов полистирола в хороших растворителях наблюдаются неполные, а для растворов в плохих растворителях — полные кривые течения; абсолютные значения вязкости растворов зависят от природы растворителя; теплота активации течения растворов в хороших растворителях не зависит от температуры, но изменяется с температурой и напряжением сдвига для растворов в плохих растворителях.

Различия в реологическом поведении концентрированных растворов объясняются различной степенью структурообразования и разной прочностью структур, зависящей от гибкости цепей растворенного полимера. Чувствительной характеристикой структурообразования является теплота активации и ее производная по температуре и напряжению сдвига.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
6 IX 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рафиков, С. А. Павлов, И. Т. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
2. А. Вайсбергер, Э. Проскаузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
3. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, В. Е. Древаль, О. В. Нечаева, Высокомолек. соед., 5, 94, 1963.
4. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
5. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963.
6. В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, А. А. Тагер, В. К. Постников, О. С. Хватова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., А9, 345, 1967. В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, Г. В. Виноградов, J. Polymer Sci., C23, 181, 1968.
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. W. Philippoff, F. H. Gaskins, J. Polymer Sci., 21, 205, 1956.
10. Н. В. Прозоровская, Диссертация, 1965.
11. E. Passaglia, J. Yang, N. Wegemer, J. Polymer Sci., 47, 333, 1960.
12. U. Lohmander, Makromolek. Chem., 72, 159, 1964.
13. W. A. Wright, W. W. Crouse, ASLE/ASME Lubrication Conference, Washington, October 1964, Preprint N 64, LC-11.
14. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, А. И. Леонов, Kolloid-Z., 191, 25, 1963.
15. J. R. Van Waser, J. W. Lyons, K. Y. Kirn, R. E. Colwell, Viscosity and Flow Measurement, New York, London, 1963.
16. Sh. Shishido, Y. Ito, J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. sect.), 84, 889, 1963.
- 17a. A. B. Bestul, H. V. Belcher, J. Appl. Phys., 24, 696, 1953.
176. Г. М. Бартенева, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., 6, 751, 1964.

- 17в. R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Polymer Sci.*, C15, 365, 1966.  
 18. Э. А. Пакшвер, А. И. Игнатова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 7, 1964, 1965.  
 19. А. А. Тагер, Успехи химии, 27, 481, 1958.  
 20. В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 1615, 1967.  
 21. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Г. С. Маркова, Ю. К. Овчинников, Высокомолек. соед., 8, 1283, 1966.  
 22. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.  
 23. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967.  
 24. П. А. Ребиндер, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1966.  
 25. Г. М. Бартенев, Н. В. Ермилова, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1966, стр. 379.  
 26. A. S. Lodge, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 120, 1956.  
 27. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.  
 28. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.  
 29. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964; А. А. Тагер, В. М. Андреева, *J. Polymer Sci.*, C16, 1145, 1967.  
 30. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966, стр. 260.  
 31. B. Wunderlich, D. Bodily, *J. Appl. Phys.*, 35, 103, 1964.  
 32. В. И. Кленин, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 51.  
 33. Н. И. Шипкин, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.  
 34. В. И. Архаров, Ж. техн. физики, 24, 375, 1954.  
 35. Sh. Onogi, Sh. Kimura, T. Kato, T. Masuda, N. Miyanaga, *J. Polymer Sci.*, C16, 381, 1966.  
 36. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.  
 37. С. Я. Френкель, В. Г. Барапов, Ю. Н. Панов, С. Я. Агранова, В. Г. Алдошин, А. Н. Коржавин, Т. И. Самсонова, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 22.  
 38. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. А. Андрющенко, Коллоидн. ж., 21, 598, 1959.

---

### EFFECT OF NATURE OF POLYMER AND SOLVENT ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR AND STRUCTURE RISING IN CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS

*A. A. Tager, V. E. Dreval, M. S. Kurhanaliev, M. S. Lutskii,  
 N. E. Berkovits, I. M. Granovskaya, T. A. Charikova*

#### Summary

Rheological behavior of concentrated polymer solutions is determined by nature of solvent and polymer chain flexibility, as shown in wide interval of temperatures and shear stresses. Solutions of flexible polymers (polyisobutene) are characterized with uncomplete flow curves with segments of maximum Newtonian and structure, viscosities regardless solvent nature, their absolute viscosities is mainly determined by solvent viscosity. Activation energy of viscous flow, are constant at all studies temperatures and stresses. Solutions of rigid-chain polymer (acetylcellulose) are characterized with complete flow curves both in good and in poor solvents, absolute viscosities strongly depend on solvent nature, viscous flow activation energy is also varied. For polystyrene solutions in correspondingly good and poor solvents uncomplete and complete curves are observed. Differences in rheological behavior of concentrated solutions are explained with different structure rising and their stability depending on chain rigidity of the dissolved polymer. Heat of activation and its derivatives on temperatures and shear stress are sensible characteristics of structure rising.