

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XII

№ 6

1970

УДК 541.64:620.183:539.55

ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИБКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

B. P. Бутов

Концентрированные растворы полимеров являются промежуточным звеном между разбавленными растворами полимеров, свойства которых достаточно хорошо изучены [1], и полимерами в блоке, свойства которых определяют широкое распространение высокомолекулярных соединений. Свойства концентрированных растворов полимеров играют также большую роль в переработке полимерных материалов. Поэтому изучение вязкости концентрированных растворов полимеров представляет важную задачу для прикладной и теоретической физико-химии полимеров.

Построение теории вязкости концентрированных растворов полимеров связано с необходимостью решения вопроса о структуре и гидродинамических взаимодействиях макромолекул в растворе. Несмотря на знание законов, управляющих движением макрочастиц в вязкой среде (уравнение Навье — Стокса), строгое решение задачи о поведении макрочастиц в концентрированных растворах невозможно [2—4]. Таким образом, стоит вопрос о физически четком моделировании гидродинамических свойств концентрированных растворов, которое бы позволило построить теорию вязкости концентрированных растворов полимеров.

Предлагаемое ниже теоретическое выражение для вязкости растворов гибких полимерных цепей основано на следующих предположениях.

1. Тепловое (бронновское) движение молекул растворителя описывается коэффициентом самодиффузии D_0 (коэффициентом вязкости η_0). В концентрированных растворах полимеров подвижность молекул растворителя, на фоне которого разворачивается движение макромолекул, определяется коэффициентом самодиффузии D (или коэффициентом «локальной» вязкости η^*) в покоящемся полимерном растворе.

2. Гидродинамические взаимодействия макромолекул, вращающихся под действием сдвиговых напряжений, сводятся к тому, что полимерная цепочка движется в среде с вязкостью η , а не η^* . Такое предположение учитывает гидродинамические взаимодействия усредненным образом, как если бы полимерные цепочки были равномерно размазаны по объему [5, 6] (модель сильного гидродинамического взаимодействия). Это предположение не учитывает деформацию и ориентацию макромолекул (т. е. градиентную зависимость вязкости), а также образование и разрушение сетки и структур в растворах полимеров [7].

3. Свойства полимерных растворов определяются размерами полимерных цепей, которые зависят от молекулярного веса, скелетной жесткости и термодинамических взаимодействий полимер — растворитель. Термодинамические взаимодействия между сегментами одной и той же полимерной цепи приводят к увеличению размеров цепи, в то время как взаимодействие между сегментами разных полимерных цепей приводит к «сжатию», уменьшению размеров макромолекулы [8]. Расчеты, проведенные в работах [9—11], показали, что сжатие полимерных цепей определяется параметром:

$$\gamma = \frac{A_2 M}{[\eta]} L, \quad (1)$$

где A_2 — второй вириальный коэффициент, M — молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, L — функция «исключенного объема» в полимерных растворах.

На основе высказанных предположений можно получить для вязкости растворов гибких полимерных цепей [6, 12]

$$\eta = \eta_0 \frac{D_0}{D} (1 + \gamma c [\eta])^{1/\gamma} \quad (2)$$

Вычисление «кажущейся» теплоты активации вязкого течения можно произвести, зная температурные зависимости D , γ , $[\eta]$. Для ΔH (разность теплот активации

ции раствора и растворителя) получаем

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{2T\theta}{T-\theta} \frac{1}{\gamma} \left[\beta \ln(1 + \gamma c[\eta]) - \left(\beta + \frac{\kappa}{2} \right) \frac{\gamma c[\eta]}{1 + \gamma c[\eta]} \right] + \frac{3}{2} T^2 \frac{d \ln h^2}{dT} (1 + \kappa) \frac{c[\eta]}{1 + \gamma c[\eta]} + \frac{\Delta U}{R}, \quad (3)$$

где ΔU — разность теплот активации процессов самодиффузии молекул растворителя в растворах и чистом растворителе. Коэффициенты β и κ определяются из выражений

$$\frac{d \ln [\eta]}{d(1/T)} = - \frac{T\theta}{T-\theta} \kappa + \frac{3}{2} T^2 \frac{d \ln h^2}{dT} (1 + \kappa)$$

$$\frac{d \ln \gamma}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{2T\theta}{T-\theta} \beta$$

Вблизи θ -точки («идеальный» растворитель) $\beta = 1$, $\kappa = \alpha^3 - 1$ [13]. С улучшением качества растворителя β и κ уменьшаются. Для плохих растворителей зависимость $\Delta H(c)$ описывается кривой с минимумом. Характерные точки этой кривой $H(c)$: $\Delta H(c_0) = 0$, $\Delta H(c_{\min})$ можно получить из уравнений:

$$1 - \frac{\gamma c_0[\eta]}{(1 + \gamma c_0[\eta]) \ln(1 + \gamma c_0[\eta])} = \frac{\kappa}{\beta + \kappa}$$

$$\gamma c_{\min}[\eta] = \frac{\kappa}{2\beta}$$

$$\frac{\Delta H_{\min}}{R} = \frac{2T\theta}{T-\theta} \left[\frac{\kappa}{2} - \beta \ln \left(1 + \frac{\kappa}{2\beta} \right) \right]$$

В области малых концентраций для плохих растворителей приведенные соотношения значительно упрощаются

$$\gamma c_0[\eta] = \frac{\alpha^3 - 1}{2} \quad (4)$$

$$2c_{\min} = c_0 \quad (5)$$

$$\frac{\Delta H_{\min}}{R} = \frac{c_0[\eta]}{8} \frac{T\theta}{T-\theta} (\alpha^3 - 1) \left[1 - \frac{1}{3} \gamma c_0[\eta] + \dots \right] =$$

$$= \frac{d \ln [\eta]}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \cdot \frac{c_0[\eta]}{4} \left[1 - \frac{1}{3} \gamma c_0[\eta] + \dots \right] \quad (6)$$

Слагаемые в соотношении (3) для ΔH , содержащие β , характеризуют ту часть ΔH , которая связана с межмолекулярным термодинамическим взаимодействием. Слагаемые, содержащие κ и $d \ln h^2/dT$, характеризуют ту часть ΔH , которая связана с внутримолекулярными термодинамическими взаимодействиями. Величина ΔU практически составляет 0,5–1 ккал/моль при $c = 60$ –70% [14, 15], и поэтому дает очень малый вклад в общую величину ΔH (значения ΔH при $c = 60$ –80%, 10–15 ккал/моль [16–18]).

В работах [6, 12, 13] было проведено исследование соотношений (2), (4)–(6) (без учета множителя $D_0 D^{-1}$, характеризующего изменение молекулярного движения растворителя в концентрированных растворах полимеров). Для малых концентраций ($c[\eta] < 1$) действительно $D_0 D^{-1}$ практически не отличается от единицы [19, 20].

Из соотношения (2) следует, что константа Хаггинса равна $k_x = \frac{1-\gamma}{2}$ [6].

В «идеальном» растворителе $\gamma = 0$ и наблюдаемое значение $k_x = 0,5$. При улучшении качества растворителя и увеличении молекулярного веса величины k_x уменьшалась, а величина γ изменялась от 0 до 0,4 в согласии с теоретическими результатами.

Было также показано [13], что с ростом с кажущаяся теплота активации вязкого течения для растворов полистирола (ПС) в циклогексане (40°) описывается кривой с минимумом, что также находится в количественном согласии с теорией. Таким образом, концентрационная зависимость вязкости и теплоты активации вязкого движения для области малых концентраций хорошо описывается соотношениями (1), (2).

Обсуждение результатов

Область разбавленных растворов. Основное сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными в области разбавленных растворов проводилось в работах [6, 13].

Дополним приведенные ранее данные данными работ по исследованию вязкости и второго вириального коэффициента для растворов поливинил-ацетата в ацетоне [21], полиметилметакрилата (ПММА) в бензоле [22], поликарбоната в метилхлориде [23], ПС в толуоле и декалине [24], ПММА в этилапе-тате [25]. Вычисление величины γ проводили по формуле:

$$\gamma = 1 - 2 k_x$$

Надо отметить, что для надежного определения k_x необходимо проводить измерения вязкости в области $\eta_{\text{отн}} = 1,2-1,6$. Величину L определяли из данных по γ и A_2 . На рис. 1 приведены зависимости γ и L от $a_{\eta}^3 = [\eta] \cdot [\eta]_0^{-1}$ ($[\eta]_0$ — характеристическая вязкость в идеальном растворителе). Для хороших растворителей наблюдается большой разброс в значениях γ и L между данными разных авторов (30%), что связано с трудностью более точного определения k_x , а также с влиянием полидисперсности при вычислении L . На этом же рисунке приведены теоретические зависимости γ и L [10]. Видно, что теоретические кривые хорошо описывают экспериментальные данные.

Из приведенных данных видно, что основные изменения γ при изменении качества растворителя и молекулярного веса наблюдаются в области плохих растворителей, вблизи θ -точки. Для хороших растворителей γ практически не зависит от качества растворителя и молекулярного веса полимера.

На рис. 2 приведены данные [26] по теплотам активации вязкого течения растворов ПС в декалине. На этом же рисунке приведены теоретические кривые, рассчитанные по формуле (11) работы [12]. Необходимые данные были взяты в оригинальной работе [26]. Были получены следующие значения γ для разных функций 0,04; 0,05; 0,07, 0,06, которые и нанесены на рис. 1, а.

Область больших концентраций. Соотношение (2) показывает, что вязкость растворов должна описываться параметрами γ и $\gamma c[\eta]$, так как $D_0 D^{-1}$ меняется примерно на порядок при изменении c от 0 до 50%. Кажется удивительным, что значение характеристической вязкости $[\eta]$ определяет величину вязкости концентрированного раствора. Принято считать, что $[\eta]$ пропорциональна эффективному гидродинамическому или геометрическому объему, во много раз превышающим объем сухого полимера. Такая трактовка, естественно, применима только в области разбавленных растворов, когда можно говорить об индивидуальной макромолекуле. Однако, если ввести объем статистического сегмента v_A с массой m_A , то окажется,

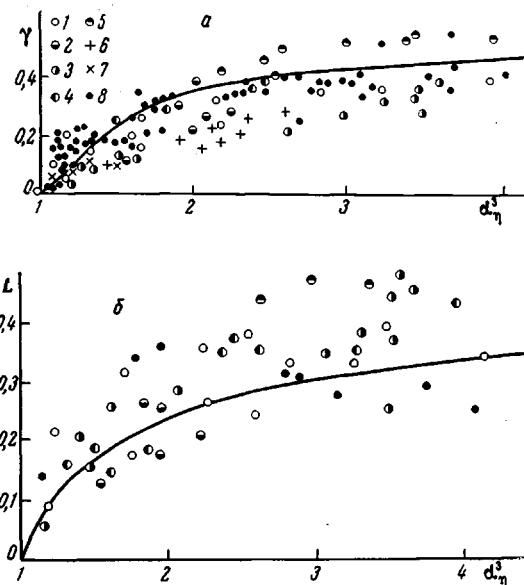


Рис. 1. Зависимость величины γ (а) и L (б) от a_{η}^3 . Точки получены по данным работ: 1 — [24]; 2 — [23]; 3 — [21]; 4 — [22]; 5 — [25]; 6 — [16, 17]; 7 — [26]; 8 — [6]

что $[\eta] = N^{1/2} \frac{v_A}{m_A}$, где N — число сегментов в полимерной цепи. Таким образом, величина $[\eta]$ пропорциональна молекулярному весу и удельному объему сегмента. Удельный объем сегмента имеет значение как в области разбавленных, так и в области концентрированных растворов.

Интересно рассмотреть связь γ и $\gamma c[\eta]$ с «исключенным» объемом полимерной цепи $v_{иск}$ [8, 27]. Величина $\gamma = L \frac{v_{иск}}{v}$, где v — объем полимерного клубка. В хороших растворителях L практически не зависит от молекулярного веса и качества растворителя (рис. 1, б). Значение L в области хороших растворителей равно [11] 0,265. Тогда $\gamma = 0,3 v_{иск} / v$, а $\gamma c[\eta] = 0,3 n_0 v_{иск}$. Таким образом, согласно соотношению (2), вязкость концентрированных растворов в основном (кроме множителя $D_0 D^{-1}$) должна определяться $v_{иск}$ и отношением $v_{иск}$ к объему полимерной цепи.

Многочисленные исследования концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров привели к выводу, что зависимость $\eta(c)$ действительно описывается параметром $c [\eta]$ [5, 28—32]. Для определенных систем полимер — растворитель оказалось возможным подобрать приведенные кривые $\eta = f(c)$, не зависящие от молекулярного веса [29—32]. Параметр приведения выбирали в виде

Рис. 2. Зависимость ΔH от c для растворов фракции ПС в декалине. Экспериментальные кривые — сплошные [26], теоретические — пунктирные

$c^\alpha M^\beta$, причем величины α и β зависели от качества растворителя. В работах [30—32] показано, что α и β становятся постоянными (не зависящими от c) только при больших концентрациях и достаточно больших молекулярных весах ($M > 10^4$), при $M < 10^4$ начинает сказываться частичная

Параметры уравнений $[\eta] = KM^\alpha$ и $\eta = Ac^\alpha M^\beta$ (по данным работ [30, 31, 34])

Полимер	Растворитель	α	β/α	α	β
Полистирол	Циклогексан (34°)	0,5	0,47		
	Декалин (15°)	0,5	0,5	6,8	3,4
	Декалин (40°)	0,58	0,6	5,5	3,4
	Толуол	0,72	0,64	5,3	3,4
Полизобутилен		0,72	4,6	3,4	
	Бензол	0,5	0,47		
	Изооктан	0,58	0,65	5,3	3,5
	Ксиол	0,64	0,68	5,2	3,5
		0,63			
	Декалин	0,65	0,68	5,1	3,4
Поливинилацетат	Циклогексан	0,72	0,64		
	Этилбутилкетон	0,5	0,55	6,0	3,3
Полидиметилсилоксан	Метилэтилкетон	0,71	0,64	5,4	3,5
	Олигомер	0,65	0,68	5,3	3,6
Поливинилхлорид	Циклогексанон	0,77	0,65	5,4	3,5
Поливиниловый спирт	Вода	0,64	0,69	4,8	3,3
Этилцеллюлоза	Толуол + этанол	1	0,73		
Ацетат целлюлозы	Ацетон	1	0,88	4,1	3,6
Трибутират целлюлозы	Трихлорпропан		0,73		

протекаемость полимерных цепей и меняется картина гидродинамических взаимодействий в растворах полимеров.

Действительно, если рассмотреть выражение (2) в области больших $c[\eta]$ (вернее $\gamma c[\eta] > 1$), то

$$\eta \cong \eta_0 \frac{D_0}{D} \gamma^{1/\nu} (c[\eta])^{1/\nu} \quad (7)$$

Поскольку $D(c)$ слабо зависит от c (в области $c = 20-60\%$ $D(c)$ изменяется в 2-3 раза [14, 19, 20]) и $D(c)$ не зависит от M [20], а также γ не изменяется с молекулярным весом в хороших растворителях, то основная зависимость η от c и M будет даваться соотношением

$$\eta \cong A c^{1/\nu} M^{a/\nu}, \quad (8)$$

где a — коэффициент в соотношении $[\eta] = KM^a$. Это соотношение объясняет метод «редуцирования», предложенный в работах [29-31]. Согласно (8), отношение β/a должно равняться a . В таблице (по данным работ [30, 31]) сведены данные для всех изученных систем полимер — растворитель. Видно, что в пределах погрешности опыта $\beta/a = a$, величина $a \cong 3,5-6$. Это дает значение $\gamma \cong 0,15-0,3$, что также соответствует значениям γ , определенным в области разбавленных растворов (рис. 1, a).

Значение γ можно определять по данным η в области больших концентраций (без учета множителя $D_0 D^{-1}$)

$$\gamma_\eta = \frac{\left(\frac{\partial \ln}{\partial c} \eta_{\text{отн}} \right)^{-1} - [\eta]^{-1}}{c}$$

что дает несколько заниженные значения γ (при $c \sim 30-50\%$ истинное значение γ будет выше на 0,05-0,1, чем γ_η). На рис. 1, a приведены эти значения γ_η для растворов полизобутилена ПБ и ПС в разных растворителях [21-23]. Видно, что зависимость γ_η от a_η^3 такая же, что и γ , определенных из области малых концентраций, и действительно $\gamma_\eta < \gamma$.

Для строго количественного сопоставления теоретического выражения (формула (2)) и экспериментальных данных необходимо знать значение $D_0 D^{-1}$. Поскольку строгой теории, описывающей зависимость $D(c)$ не существует, мы провели прямые измерения коэффициента самодиффузии толуола, циклогексана и декалина в растворах ПИБ методом «спинового эха» [20]. На рис. 3 приведены экспериментальные данные о вязкости растворов указанных систем [16], а также теоретические кривые, полученные при известных $[\eta]$, γ , $D(c)$ *.

Видно, что теоретические кривые описывают экспериментальные данные вплоть до 60-70% (для хороших растворителей) и до 30% (для плохих). Отсутствие данных по $D(c)$ для других систем не позволяет проводить количественного сравнения имеющихся экспериментальных данных с теоретическими.

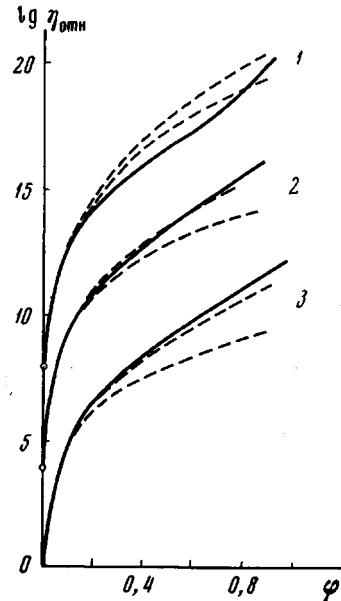


Рис. 3. Зависимость $\lg \eta_{\text{отн}}$ от объемной доли ПИБ в растворах декалина (1), циклогексана (2) и толуола (3). Экспериментальные кривые — сплошные [16], теоретические — пунктирные (по формуле (2)). Нижняя кривая без множителя $D_0 D^{-1}$

* Величины $[\eta]$, γ , полученные по экспериментальным данным вязкости разбавленных растворов, любезно представлены нам А. А. Тагер, за что мы ей очень признательны.

Интересно рассмотреть также теплоты активации вязкого течения в области больших c

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{\Delta U}{R} + \frac{2T\theta}{T-\theta} \beta \ln \eta_{\text{отн}} + K',$$

где K' — объединяет слагаемые ΔH , не зависящие от c . Поскольку $\Delta U(c)$ практически не меняется с c до 60—70% [14, 15], то

$$\frac{\Delta H}{R} = - \frac{d \ln \gamma}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \ln \eta_{\text{отн}} + K', \quad (9)$$

т. е. должна наблюдаться линейная связь между ΔH и $\ln \eta_{\text{отн}}$. На рис. 4 приведены соотношения между H и $\lg \eta_{\text{отн}}$ для пяти систем полимер —

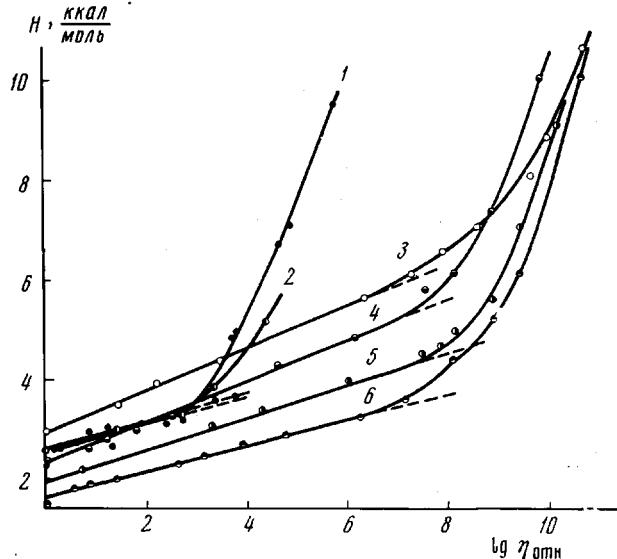


Рис. 4. Зависимость H от $\lg \eta_{\text{отн}}$ для растворов полимеров:

1 — ПС в стироле; 2 — ПС в бензole; 3 — ПИБ в циклогексане;
4 — ПИБ в CCl_4 ; 5 — ПИБ в изооктане; 6 — ПИБ в толуоле по
данным работ [16—18]

растворитель [16—18]. Действительно, при $c \leqslant 30\%$ наблюдается прямая пропорциональность между H и $\lg \eta_{\text{отн}}$. Величина наклона

$$\frac{2T\theta}{T-\theta} \beta = - \frac{d \ln \gamma}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

равна 0,13; 0,175; 0,18; 0,14; 0,13; 0,13 для рас-

творов полизобутилена в толуоле, циклогексане, четыреххлористом углероде, изооктане, ПС в бензоле и стироле соответственно. По этим данным можно рассчитать и величину $\partial \ln \gamma / \partial T$. Она равна $10^6 \partial \ln \gamma / \partial T = 0,145$; 0,19; 0,2; 0,155; 0,145 соответственно, в то время как величина $\partial \ln a / \partial T \cong 10^{-3}$.

Интересно отметить, что если в хороших растворителях отклонение теоретической кривой $\eta(c)$ от экспериментальных данных начинается только при $c \sim 50—60\%$, то отклонение теоретического значения H от экспериментального начинается уже при 35—40%. Это свидетельствует о большей чувствительности H к изменению структуры (появление надмолекулярных образований), чем η . Вклад надмолекулярных структур в величину η пропорционален числу и удельному объему этих образований и в зависимости

от вида этих структур, величина вязкости может не только увеличиваться, но и уменьшаться [33]. Теплота активации, как величина дифференциальная, более чувствительна к появлению структур в растворе. Действительно, на рис. 4 наблюдается очень резкий (практически излом) рост H выше 40%, в то время как экспериментальные и теоретические значения η совпадают для этих же систем вплоть до 60—70%.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что соотношение (2) и (3) описывает вязкость и теплоту активации вязкого течения растворов полимеров в области концентрации от 0 до 50—60% (хороший растворитель) и 0—30% (плохой растворитель).

Выводы

1. При определенных предположениях о термодинамических и гидродинамических взаимодействиях полимерных цепей в растворе, а также о молекулярном движении растворителя в полимерных растворах получено выражение для вязкости концентрированных растворов гибких полимерных цепей:

$$\eta = \eta_0 D_0 D^{-1} (1 + \gamma c [\eta])^{\frac{1}{\gamma}}$$

2. Полученное выражение описывает имеющийся экспериментальный материал вплоть до $c = 60\%$ («хороший» растворитель) и $c = 30—40\%$ («плохой» растворитель). Это выражение объясняет также метод «редуцирования», предложенный в работах [29—31].

3. Получено выражение для «кажущейся» теплоты активации H вязкого течения растворов полимеров. Теоретическая зависимость $H(c)$ описывает имеющий экспериментальный материал: сложная кривая $H(c)$ с минимумом в области малых концентраций в плохих растворителях и пропорциональность между H и $\ln \eta_{\text{отн}}$ в области больших концентраций (до $c = 30\%$).

4. Показано, что значения вязкости менее чувствительны к образованию структур в растворе, чем значения теплоты активации H .

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
28 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. J. Burger, Proc. Ned. Acad. Wet., 44, 1045, 1077, 1941; 45, 9126, 1942.
3. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 4, 78, 1969.
4. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 16, 58, 1969.
5. Г. Л. Фриш, Р. Симха, Сб. Реология, под ред. Ф. Эйриха. Изд-во иностр. лит., 1962.
6. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A9, 765, 1967.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
8. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
9. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
10. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 34, 1360, 1961.
11. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
12. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A9, 1511, 1967.
13. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A9, 2681, 1967.
14. R. Mooge, J. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 2699, 1962.
15. В. М. Васенин, А. Е. Чалых. Высокомолек. соед., 8, 2041, 1966.
16. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Р. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
17. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., 6, 1593, 1964.
18. Y. Nishimura, J. Polymer Sci., 3, 237, 1965.
19. B. Bass, E. Steiskal, J. Ferry, J. Phys. Chem., 71, 1501, 1967.
20. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фокинов, Тезисы конференции НИИПП, Ленинград, 1968.
21. W. Mooge, R. Migray, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
22. W. Mooge, R. Fort, J. Polymer Sci., A1, 929, 1963.

23. G. Berry, H. Nomura, K. Mayhan, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
 24. G. Berry, J. Chem. Phys., 46, 1338, 1967.
 25. K. Karunaharan, M. Santappa, Makromolek. Chem., 111, 20, 1968.
 26. P. Kada, H. Tanzawa, J. Polymer Sci., A3, 4294, 1965.
 27. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371, 1959.
 28. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров. Изд-во иностр. лит., 1963.
 29. M. Johnson, J. Ferry, J. Colloid. Sci., 7, 498, 1952.
 30. R. Simha, L. Uttrachi, J. Polymer Sci., 5, A-2, 853, 1967.
 31. S. Onogi, T. Masuda, N. Miyanagan, Y. Kimura, J. Polymer Sci., 5, A-2, 999, 1967.
 32. S. Onogi, S. Kimura, T. Kato, T. Masuda, N. Miyanagan, J. Polymer Sci., C15, 381, 1966.
 33. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967, стр. 311.
 34. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-2, 973, 1967.
-

THEORY OF VISCOSITY OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF FLEXIBLE POLYMER CHAINS

V. P. Budtov

Summary

Expression for concentration dependence of viscosity has been derived $\eta = \eta_0 D_0 D^{-1} (1 + \gamma \cdot c[\eta])^{1/\gamma}$ where D , D_0 are coefficients of selfdiffusion of solvent molecules in polymer solutions at $c \neq 0$ and $c = 0$, γ is parameter of thermodynamic affinity of macromolecules. The relationship enables to obtain dependence of apparent activation energy of viscous flow (H) on polymer concentration. The derived expressions for η and H describe the experimental data to $c = 30-70\%$.
