

УДК 541(64-8):542.61:539.55

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НЬЮТОНОВСКУЮ
ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ПРОДУКТОВ ЕГО
ОМЫЛЕНИЯ**

Ю. П. Смирнова, В. Е. Древаль, А. Д. Азанова, А. А. Тагер

Свойства и структура сформованного полимерного изделия закладываются в растворе, из которого он формуется, и зависят, в частности, от природы растворителя. Влияние природы растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров проявляется по-разному в зависимости от природы растворенного полимера [1]. Это влияние оказывается тем сильнее, чем больше межмолекулярное взаимодействие полимера.

В этой связи нам представлялось интересным изучение влияния природы растворителя на вязкость концентрированных растворов поливинилакетата (ПВА) и продуктов его омыления, содержащих группу OCOCH_3 и OH в разных соотношениях, т. е. систематически отличающихся энергией межмолекулярного взаимодействия.

Полимеры. Объектами исследования служили: промышенный ПВА бисерной полимеризации и три продукта, полученные его щелочным омылением. Омыляли 7,5%-ные растворы ПВА в метаноле аммиаком (1,8 н.) при 25°. Для получения образцов с заданным содержанием ацетильных групп процесс омыления прерывали через различные промежутки времени и осаждали из раствора добавлением большого количества воды. Осадок промывали водой и сушили сначала на воздухе, а затем в вакууме до постоянного веса. Общее время омыления до образования продукта с содержанием ацетильных групп 20% составляло 60 час. Были получены три продукта омыления (ПВА-II, ПВА-III, ПВА-IV), четвертым образом служил ПВА-I, переосажденный из метанольных растворов водой и высущенный в аналогичных условиях.

Таблица 1
Характеристики полимеров

Полимер	$[\eta]$ в ДМСО, 25°	M_n	Степень полимери- зации	Содержание ацетиль- ных групп		T_c , °C	δ , (кал/см²) ^{1/2}
				ацетиль- ное число %	число молей ацетильных групп в звене полимера, %		
ПВА-I	0,86	$2,0 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^3$	68,0	97,0	28	9,4
ПВА-II	1,0	—	—	57,5	72,0	28	10,3
ПВА-III	1,1	—	—	44,3	49,6	33	10,9—11,6
ПВА-IV	1,1	$1,15 \cdot 10^5$	$2,15 \cdot 10^3$	25,2	23,0	60	12,1—13,2
ПИВ						-70	7,85
ПС						100	8,95

Для всех образцов были определены ацетильные числа [2], числа молей ацетильных групп в звене полимера *, а также рассчитаны параметры растворимости δ , т. е. корни квадратные из плотности энергии когезии [3]. Последние, как известно, являются мерой энергии межмолекулярного взаимодействия и возрастают при ее увеличении. Кроме того, для ПВА и наиболее омыленного продукта были определены средневязкостные молекулярные веса. Указанные параметры, а также характеристические вязкости в диметилсульфоксиде (ДМСО) при 25° и температуры стеклования T_g [2] приведены в табл. 1. Там же для сравнения даны температуры стеклования и параметры растворимости полизобутилена (ПИБ) и полистирола (ПС) [2, 4].

Таблица 2

Значения $[\eta]$ и k' растворов ПВА в разных растворителях при 25°

Система	$[\eta]$	k'	Система	$[\eta]$	k'
ПВА-I — ДМФ	0,97	0,41	ПВА-II — ДЭТА	0,89	0,45
ПВА-I — ЦГ	0,93	0,27	ПВА-II — ЦГ	0,74	0,65
ПВА-I — ДМСО	0,86	0,48	ПВА-III — ДМСО	1,10	0,41
ПВА-I — ДЭТА	0,61	0,47	ПВА-III — ДМФ	1,10	0,40
ПВА-I — толуол	0,60	0,47	ПВА-III — ДЭТА	1,07	0,38
ПВА-II — ДМСО	1,00	0,35	ПВА-IV — ДМСО	1,08	0,30
ПВА-II — ДМФ	0,98	0,45	ПВА-IV — ДЭТА	1,06	0,40

Из табл. 1 следует, что мы располагали продуктами, значительно отличающимися по содержанию ацетильных групп и энергии межмолекулярного взаимодействия. Близкие величины характеристических вязкостей в ДМСО, а также степеней полимеризации ПВА-I и ПВА-IV позволяют считать, что различия в длинах цепей полимеров были незначительны.

Измерения вязкости. Вязкость растворов в зависимости от концентрации менялась от 10^{-2} до 10^9 пас. В связи с этим для ее измерения применяли различные вискозиметры: стеклянные вискозиметры типа Оствальда, ротационный вискозиметр Шведова и сдвиговый пластометр. Методики и возможные диапазоны измерения вязкости с помощью этих приборов приведены ранее [5]. Все измерения проводили в диапазоне напряжений сдвига σ от 10^4 до 10^5 дин/см². При этих условиях в большинстве случаев величина вязкости исследованных растворов не зависела от приложенного напряжения сдвига, т. е. мы имели дело с наибольшей ньютоновской вязкостью $\eta_{\text{нд}}$. В тех немногих случаях, когда с увеличением напряжения сдвига вязкость растворов уменьшалась, значения $\eta_{\text{нд}}$ находили путем экстраполяции прямых зависимости $\lg \eta = \sigma$ к нулевому значению от [6]. Исследования проводили в диапазоне температур от 25 до 70°.

Растворители и приготовление растворов. Наиболее сложной задачей работы явилось отыскание общих растворителей для всех четырех образцов полимеров, так как сильно омыленные продукты, как правило, не растворялись в растворителях ПВА-I и вообще имели узкий круг растворителей. Нам удалось подобрать только две жидкости — ДМСО и диэтилентриамин (ДЭТА), в которых растворялись все продукты. Кроме них были использованы диметилформамид (ДМФ), растворяющий три первых полимера, циклогексанон (ЦГ), растворяющий ПВА-I и ПВА-II, и толуол, в котором растворяется только ПВА-I.

Более разбавленные растворы (до объемной доли полимера в растворе $\varphi_2 \leq 0,1$) готовили при комнатной температуре; приготовление концентрированных растворов ускоряли нагреванием в течение 4–10 час. при 60–100°. Контрольными опытами было установлено отсутствие заметной деструкции полимеров.

В табл. 2 приведены значения характеристических вязкостей $[\eta]$ и констант Хаггинса k' , рассчитанных из наклона прямых зависимости $\eta_{\text{нд}} / c$ от c для всех исследованных систем. Эти данные свидетельствуют об отсутствии корреляции между $[\eta]$ и k' , что согласуется с данными многих исследователей для растворов ПВА [7], а также эфиров целлюлозы [8, 9].

* Связь между числом ацетильных групп (x) и ацетильным числом выражали формулой

$$\text{Ацетильное число, \%} = \frac{5900x}{27 + 17(1 - x) + 59x}$$

Согласно Муру [7], величина $[\eta]$ является лучшей оценкой качества растворителей ПВА, чем k' . Если допустить, что это положение справедливо и для продуктов омыления ПВА, то из данных табл. 2 можно сделать вывод в том, что наилучшим растворителем ПВА-I является ДМФ (наибольшее значение $[\eta]$), а наихудшими — ДЭТА и толуол (минимальные величины $[\eta]$). Для ПВА-II наилучший растворитель — ДМСО и ДМФ, а наихудший — ЦГ. В случае ПВА-III и ПВА-IV все растворители обладали близким сродством к полимеру.

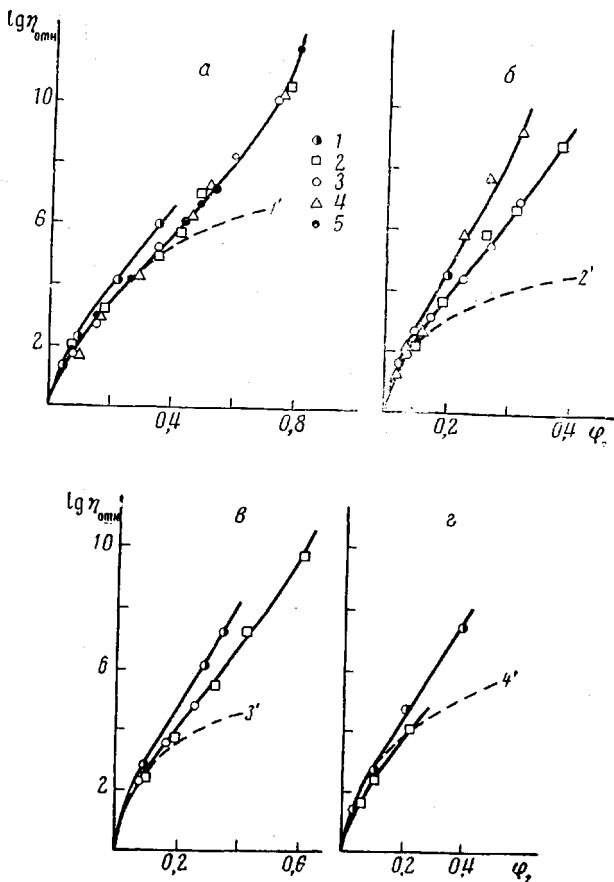


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости ($\eta_{\text{фн}}$) растворов сополимеров ПВА-I (a), ПВА-II (b), ПВА-III (c) и ПВА-IV (d) от концентрации полимера (φ_2) при 25°:

1 — ДЭТА, 2 — ДМСО, 3 — ДМФ, 4 — ЦГ, 5 — толуол; 1' — ПВА-I — ДМФ, 2' — ПВА-II — ДМСО, 3' — ПВА-III — ДЭТА, 4' — ПВА-IV — ДЭТА; пунктир — кривые, рассчитанные по уравнению (2)

Вид приведенных на рис. 1 кривых типичен для зависимости $\lg \eta_{\text{фн}}$ от φ_2 полимерных растворов при температуре ниже T_c растворенного полимера [10]. Если пока не принимать во внимание растворы всех полимеров в ДЭТА, то на основании приведенных результатов можно прийти к следующему заключению.

Относительная вязкость концентрированных растворов ПВА-I во всех растворителях практически одинакова, что согласуется с данными других авторов [11—13]. В этом отношении растворы ПВА сходны с растворами ПИБ и отличаются от растворов ПС, вязкость растворов которого сильно зависит от природы растворителя [10]. В то же время при сравнении энергий межмолекулярного взаимодействия этих полимеров наблюдается

обратная картина: параметр растворимости δ ПВА-I близок к его величине для ПС и больше δ для полизобутилена (табл. 1). Такое противоречие, вероятно, связано с тем, что на вязкость полимерного раствора, помимо межмолекулярного взаимодействия, большое влияние оказывает температура. Ранее было найдено, что увеличение температуры опыта и, в частности приближение ее к температуре стеклования растворенного полимера, значительно уменьшает различие вязкостей растворов в разных растворителях [14]. В данном случае температура опыта была близка к T_c ПВА-I (28°). Это, очевидно, и привело к значительному понижению степени структурирования раствора и нивелировало влияние природы разных растворителей на вязкость.

Увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия при переходе от ПВА-I к ПВА-II приводит к значительному различию вязкостей растворов в разных растворителях, достигающему двух с половиной десятичных порядков (рис. 1, б) и практически не меняет T_c полимера (табл. 1). Из рис. 1, б также видно, что наибольшей вязкостью обладают растворы в наиболее плохом растворителе — ЦГ. Таким образом, для растворов ПВА-II наблюдаются те же закономерности, что и для концентрированных растворов ПС и ацетата целлюлозы [1].

Однако дальнейшее увеличение степени омыления ПВА приводит к нивелированию различия вязкостей растворов в разных растворителях (растворы ПВА-III, рис. 1, в). Этот факт по-видимому, связан с тем, что при больших степенях омыления полученные продукты образуют стабильные при комнатной температуре концентрированные растворы только в нескольких хороших растворителях, к которым относятся ДМСО и ДМФ.

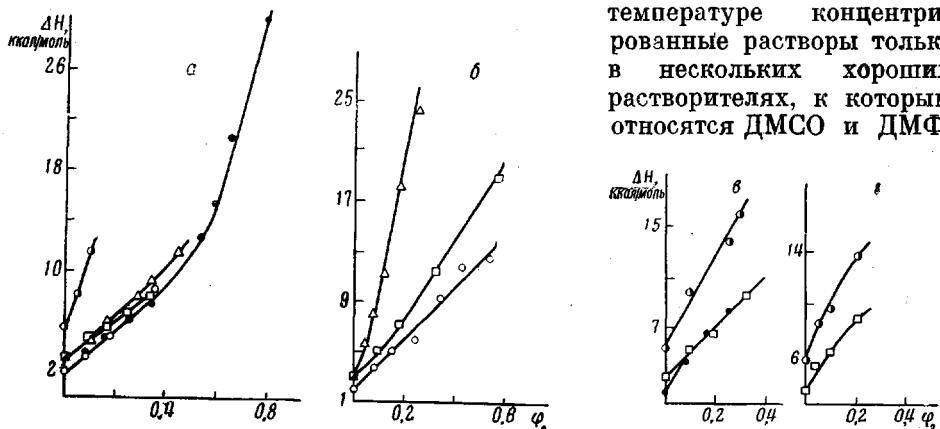


Рис. 2. Зависимость теплот активации вязкого течения от концентрации ПВА-I (а), ПВА-II (б), ПВА-III (в) и ПВА-IV (г). Условные обозначения те же, что и на рис. 1

Оба эти растворителя имеют близкое сродство к ПВА-III, поэтому естественно, вязкости их растворов совпадают.

Сравнение вязкостей растворов всех сополимеров в ДМСО, а также первых трех в ДМФ обнаруживает их близость или практическое совпадение. Это также обусловлено высоким и близким по величине сродством этих растворителей ко всем изученным продуктам, о чем свидетельствуют большие и близкие величины параметров $[\eta]$ (табл. 2). С молекулярной точки зрения оба растворителя способны разрушать водородные связи, а также ослаблять диполь-дипольное взаимодействие ацетильных групп полимера. Разрушение структурной сетки прочных межмолекулярных связей должно приводить к падению вязкости, что ранее было показано также в работах Френкеля с сотр. [15] на примере модельных систем.

В этой связи обращает на себя внимание аномальное поведение растворов всех продуктов в ДЭТА. Судя по величинам $[\eta]$, этот растворитель обладает разным сродством к изученным продуктам. Однако вязкости

растворов всех сополимеров в нем близки или равны и значительно больше вязкостей растворов в других растворителях. Такое поведение растворов в ДЭТА может быть объяснено только особенностью его химического строения. В отличие от других использованных растворителей, ДЭТА содержит три аминогруппы, способные образовывать водородные связи как с ацетильными, так и с гидроксильными группами исследуемых полимеров. Благодаря такому строению молекулы ДЭТА могут играть роль флюктуационных «спивок», образуя до трех связей с цепями полимера, что должно вызывать увеличение вязкости его растворов. Очевидно, эти сетки имеют одинаковую густоту для растворов всех использованных полимеров, следствием чего является близость или совпадение их вязкостей.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что при использовании растворителей, растворяющих все или большинство из изученных образцов ПВА, вязкость раствора не зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия полимера. При этом вязкости растворов могут быть как велики (растворы в ДЭТА), так и относительно малы (растворы в ДМСО и ДМФ).

Полученные результаты подтверждаются данными по теплотам активации вязкого течения, которые являются чувствительным параметром по отношению к структурообразованию. Теплоты активации течения рассчитывали как обычно. Для большинства систем в исследованном интервале температур 25–75° зависимости логарифма вязкости от обратной температуры были линейны. Исключение составляли растворы ПВА-I и ПВА-II в ЦГ. На рис. 2 представлена концентрационная зависимость теплот активации течения всех исследованных систем (кривые для растворов ПВА-I и ПВА-II в ЦГ относятся к температуре 40°).

Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что большие значения теплот активации приводят к большим значениям вязкости растворов. Это также подтверждает ранее сделанные выводы для растворов ПИБ и ПС [10]. Для большинства систем теплоты активации течения растворов в разных растворителях отличаются на теплоту активации течения самих растворителей. Для растворов всех полимеров в ДЭТА и ПВА-II в ЦГ наблюдается резкое возрастание теплот активации течения с концентрацией. Большие величины теплот активации являются показателями сильного структурообразования в растворах полимеров в ДЭТА и в растворах ПВА-II в ЦГ.

Представляет интерес проверить применимость к полученным результатам существующих теоретических соотношений между вязкостью и концентрацией полимерного раствора. Условно их можно разделить на две группы: 1) соотношения, основанные на идеи об изменении числа «зажеплений» и свободного объема раствора при введении растворителя и 2) уравнения, учитывающие изменение конформации полимерной цепи с изменением концентрации и природы растворителя. В первой группе наиболее обоснованной и опробованной является формула Бикки [16], которая для случая концентрации и молекулярных весов, допускающих обрат-

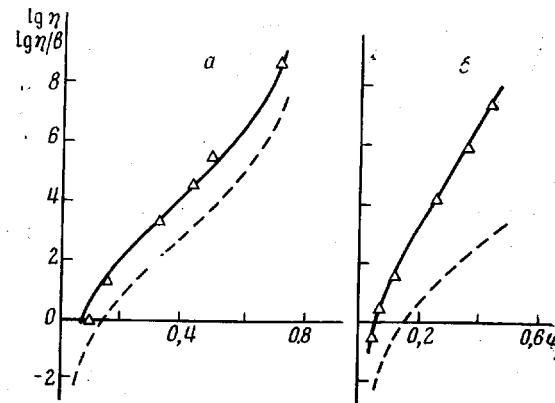


Рис. 3. Зависимость вязкости от концентрации ПВА-I – ЦГ (а) и ПВА-II – ЦГ (б) при 25°, пунктир – кривые, рассчитанные по уравнению (1)

зование зацеплений имеет вид

$$\lg \frac{\eta}{B} = 4 \lg c + 0,434 \{ [0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c)] \varphi_2 + \\ + [0,025 + a_s (T - T_c')] (1 - \varphi_2) \}^{-1}, \quad (1)$$

где c — концентрация раствора, $\text{г}/\text{см}^3$; T_c и T_c' — температуры стеклования полимера и растворителя, причем $T_c' = 0,65 \cdot T_{\text{пл}} \text{°К}$ [17]; $a_s \approx 10^{-3}$ — разница термических коэффициентов объемного расширения растворителя выше и ниже T_c' ; B — постоянная, зависящая от молекулярного веса полимера.

Что касается второй группы, то недавно было предложено уравнение Будтова [18]

$$\eta_{\text{отн}} = D_0 / D \{ 1 + c \gamma [\eta] \}^{1/\gamma}, \quad (2)$$

где D_0 — коэффициент самодиффузии растворителя; D — коэффициент диффузии растворителя в растворе; $\gamma = 1 - 2k'$ (k' — константа Хаггинаса).

На рис. 3 в качестве примера приведены результаты расчета по формуле Бикки для растворов ПВА-I и ПВА-II в ЦГ. Видно, что в случае растворов системы ПВА-I — ЦГ экспериментальная и расчетная кривые идут параллельно. Аналогичная картина наблюдается и для растворов других полимеров в разных растворителях за исключением раствора ПВА-II — ЦГ и растворов всех полимеров в ДЭТА. Таким образом уравнение (1) хорошо описывает концентрационную зависимость вязкости большинства изученных растворов с точностью до параметра B . Однако величины B для разных систем оказываются зависимыми от природы растворителя, изменяясь примерно от 3 до 100. Следовательно, это уравнение лишь частично позволяет учесть влияние на вязкость концентрационных полимерных растворов природы растворителя. Частично это может быть связано с некоторой неопределенностью в выборе величин T_c и a_s . В то же время уравнение (1) оказывается неприменимым к сильно структурированным растворам типа ПВА-II — ЦГ и растворам всех сополимеров в ДЭТА. Для них теоретические и экспериментальные кривые располагаются не параллельно и расхождение между ними возрастает с увеличением концентрации раствора. По-видимому, это связано с тем, что для таких систем предположение Бикки об аддитивности свободного объема полимера и растворителя, лежащее в основе вывода уравнения (1), становится несправедливым.

Применимость уравнения (2) к полученным данным была проверена на примере тринадцати систем. Так как $D(c)$ слабо зависит от концентрации (в области составов $\varphi_2 = 0,2 - 0,6$ D изменяется в 2—3 раза [18]), то в первом приближении предполагалось $\lg(D_0/D) \approx 0$. Было найдено, что во всех случаях уравнение (2) хорошо описывает экспериментальные результаты при концентрациях $\varphi_2 < 0,1 - 0,15$ (рис. 1). Для отдельных систем (ПВА-I — ДМФ) эта область составов простирается до $\varphi_2 \sim 0,4$. Однако в остальных случаях наблюдалось значительное расхождение экспериментальных и теоретических кривых. Следует также отметить, что уравнение Будтова применимо лишь при $\gamma > 0$, т. е. при $k' = 0,5$. Однако, как вытекает из данной работы и ряда других [1, 7], величина k' может быть значительно больше 0,5, особенно для растворов нефракционированных полимеров и полимеров с жесткими цепями в плохих растворителях. Таким образом, теория [18] также нуждается в дальнейшем уточнении и совершенствовании.

Выходы

- Изучено влияние природы растворителя, концентрации и температуры на наибольшую ньютоновскую вязкость концентрированных растворов поливинилацетата (ПВА) и продуктов его омыления с близкой длиной цепи и различным содержанием ацетильных и гидроксильных групп. Рас-

считаны теплоты активации вязкого течения. Полученные данные сопоставлены со значениями измеренных характеристических вязкостей тех же систем.

2. Показано, что природа растворителя оказывает наибольшее влияние на вязкость и теплоты активации вязкого течения концентрированных растворов сополимера, содержащего 72 мол. % ацетильных групп. При этом наибольшей вязкостью обладают растворы в плохом растворителе.

3. Установлено, что изменение межмолекулярного взаимодействия при переходе от ПВА к его наиболее омыленным производным не влияет на вязкость их растворов в растворителях, растворяющих все эти полимеры.

4. Проверена применимость к полученным результатам существующих теорий вязкости полимерных растворов.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
12 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. К. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., A10, 2044, 1968.
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, 2, изд-во «Наука», 1968.
3. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N. Y., 1965, p. 833.
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
5. А. А. Тагер, А. И. Суворова, В. Е. Древаль, Н. П. Гакова, С. П. Луцкая, Высокомолек. соед., A10, 2278, 1968.
6. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 2155, 1964.
7. W. R. Moog I, M. Migray, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
8. А. Б. Пакшвер, Р. И. Долинин, Ж. прикл. химии, 23, 775, 1950; А. Н. Выков, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 15, 321, 1953.
9. P. Howard, R. S. Ragikh, J. Polymer Sci., 6, A-1, 537, 1968.
10. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Успехи химии, 36, 888, 1967.
11. J. D. Ferry, E. J. Foster, J. V. Browning, W. M. Sawyer, J. Colloid. Sci., 6, 378, 1954.
12. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968.
13. В. Л. Триано, В. В. Консетов, С. С. Мнацаканов, М. Э. Розенберг, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 42, 1825, 1969.
14. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, М. С. Луцкий, В. К. Постников, О. С. Хватова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 8, 1871, 1966.
15. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 87.
16. F. N. Kelleu, F. Vieche, J. Polymer Sci., 50, 549, 1961.
17. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
18. В. П. Будто, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970.

EFFECT OF THE SOLVENT NATURE ON THE NEWTONIAN VISCOSITY OF DILUTED AND CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLY(VINYL ACETATE) AND ITS SAPONIFICATION PRODUCTS

Yu. P. Smirnova, L. E. Dreval', A. D. Azanova, A. A. Tager

Summary

The influence of the solvent nature on the initial Newtonian viscosity of poly(vinyl acetate) and its saponification products containing up to 23 mole % of hydroxyl groups in the range of polymer concentrations from 0 to 70% at 25-75° was investigated. It was shown that when solvents dissolving all the polymers are used the viscosity of the solutions does not depend on the degree of saponification of the polymers. In the case of solvents dissolving poly(vinyl acetate) and only part of the products of its saponification, the influence of the solvent nature upon the viscosity increases with increasing energy of intermolecular interaction of the polymer. The applicability of some theories of viscous flow of polymer solutions to the obtained data is considered.