

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 539.541.(64+8):532.77

АНАЛИЗ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИПОЛЬНО-СЕГМЕНТАЛЬНЫХ И ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ *

В. П. Будтов, А. М. Лобанов

Получены соотношения для концентрационной зависимости времени дипольно-сегментальной релаксации, «энергии активации» дипольно-сегментальной релаксации и самодиффузии растворителя в растворах полимеров, а также для «энергии активации» вязкого течения, которые описывают экспериментальные данные. Показано, что коэффициенты в соотношениях совпадают с теоретическими в случае равенства кинетических единиц цепных молекул и растворителя. В общем случае, необходимо учитывать структурное несоответствие элементарных участков полимерных цепей и растворителя.

Исследование процессов молекулярной релаксации в растворах полимеров представляет интерес как для изучения кинетических свойств и структуры полимерных цепей, так и для многих явлений в прикладной физико-химии полимеров. Эти процессы определяются скоростью молекулярных перегруппировок небольших участков цепных молекул, что в свою очередь характеризует «локальную вязкость» в концентрированных растворах. Последняя играет большую роль при рассмотрении кинетики полимеризации при больших степенях превращения. Изменение локальной вязкости в зависимости от концентрации полимера необходимо также учитывать и при интерпретации вязкости концентрированных растворов [1].

В работе проведен анализ и получены соотношения для концентрационной зависимости наивероятнейшего времени и «кажущейся» энергии активации дипольно-сегментальных потерь, самодиффузии растворителей и вязкого течения растворов полимеров в широкой области концентраций.

Растворы полимеров представляют большой особый класс жидкостей, в котором играют определенную роль явления, характерные для низкомолекулярных жидкостей. «Дырочная» теория Френкеля качественно объясняет широкий круг кинетических явлений в жидкости. Вероятность перехода молекулы из одного состояния в другое определяется образованием достаточно большой «дырки» [2]. Расчеты методом молекулярной динамики [2, 3] для системы из твердых невзаимодействующих шаров дали совпадающие результаты.

Хотя само по себе понятие «дырка», «критическая полость», «свободный объем» не являются четко определенными, тем не менее расчеты на основе концепции «свободного объема» позволили описать температурные зависимости вязкости и других кинетических величин для низкомолекулярных жидкостей [4, 5] и полимеров [6, 7]. Экспериментальные исследования [8–10] показали качественное и в некоторых случаях количественное совпадение с теоретическими результатами для концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии D растворителей в полимерах. В рамках теории свободного объема несоответствие кинетических единиц растворителя и полимера учитывается введением локального объема или другими коэффициентами,

* Работа была доложена на конференции по исследованию релаксационных свойств полимеров (Баку, 1971 г.) и Симпозиуме по реологии полимеров (Москва, 1972 г.).

определенными экспериментально [10]. В то же время функциональная связь между D и φ_2 (φ_2 — объемная доля полимера в растворе) описывается правильно.

Используя соотношение [10] для вероятности молекулярных перегруппировок в растворах полимеров

$$P = \exp \left\{ - \frac{B \left[1 + \varphi_2 \zeta \left(\frac{V_2^*}{V_1^*} - 1 \right) \right]}{f_1 \varphi_1 + f_2 \varphi_2 + \varphi_2 \delta} \right\}, \quad (1)$$

где V_2^* , V_1^* — объемы критической полости для кинетической единицы полимерной цепи и растворителя, B — отношение V_1^* к собственному объему молекулы, f_1 , f_2 и φ_1 , φ_2 — доли свободных объемов и объемные доли растворителя и полимера, величины ζ и δ характеризуют кооперативность движения и «локальный свободный объем». Была получена связь между временем релаксации τ дипольно-сегментальных потерь и концентрацией

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{B^* \beta^* \varphi_2}{f_1 (f_1 - \beta^* \varphi_2)} \quad (2)$$

$$\ln \frac{\tau_1}{\tau} = \frac{B^* \beta^* \varphi_1}{f_2 (f_2 + \beta^* \varphi_1)}, \quad (3)$$

где τ_1 , τ_0 — τ при $\varphi_2=1$ и $\varphi_2=0$. Величины B^* и β^* могут быть определены из соотношения (1). Однако необходимо учитывать тот факт, что релаксирующая группа соединена с полимерной цепью и, следовательно, параметры B^* и β^* могут отличаться от величин, предсказываемых теоретически.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные $\tau(\varphi_2)$ для поливинилхлорида (ПВХ) в трикрезилфосфате (ТКФ) [11] и полибутилметакрилата (ПБМА) в толуоле [12]. Наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных зависимостей $\tau(\varphi_2)$. В табл. 1 приведены значения

Таблица 1

Некоторые параметры, характеризующие дипольно-сегментальную релаксацию

$T, ^\circ K$	f_1	f_2	β^*	$\beta^* \beta^{-1}$	B^*
П Б М А — т о л у о л					
400	0,44	0,053	0,125	0,32	0,65
333	0,36	0,034	0,116	0,35	0,63
316	0,35	0,03	0,109	0,34	0,62
286	0,315	0,021	0,095	0,33	0,60
250	0,278	0,011	0,090	0,40	0,53
П В Х — Т К Ф					
417	0,33	0,11	0,155	6,7	0,84
400	0,3	0,088	0,116	0,55	0,98
371	0,25	0,05	0,104	0,5	0,96

B^*/f_1 , β^*/f_1 , а также значения $f_1=\alpha_1(T-T_{01})$, $f_2=\alpha_2(T-T_{02})$, где α_1 , α_2 — коэффициенты объемного расширения растворителя и полимера; T_{01} , T_{02} — экспериментально определяемые температуры, при которых замораживается молекулярное движение. Для ПВХ $\alpha_2=1,26 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, $T_{02}=330^\circ K$, для ПБМА $\alpha_2=2,8 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$; $T_{02}=210^\circ K$ (получены из зависимости $\tau(T)$). Для толуола $\alpha_1=1,1 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, $T_{01}=80^\circ K$ — по зависимости плотности от T , для ТКФ $\alpha_1=1,6 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, $T_{01}=220^\circ K$ по зависимости вязкости $\eta(T)$. В табл. 1 приведены отношения $\beta^*(f_1-f_2)^{-1}$: для ПБМА 0,3—0,4; для ПВХ — 0,5—0,7. Это свидетельствует о том, что хотя соотношения (2), (3) описывают правильно функциональную связь между τ и φ_2 , величины β^* являются структурно чувствительными параметрами и могут отличаться от f_1-f_2 .

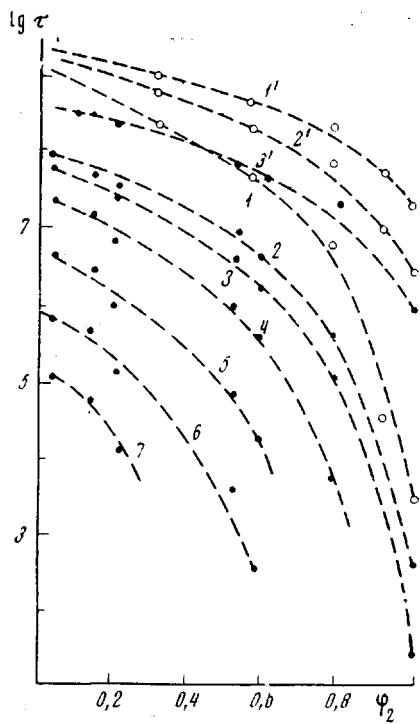


Рис. 1

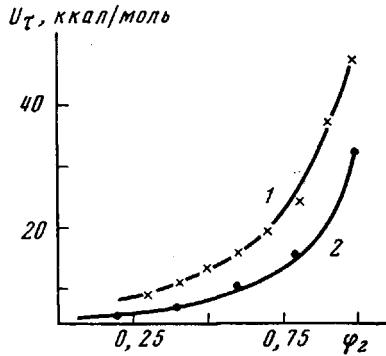


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость τ от φ_2 для ПБМА-толуол (1-7) и ПВХ-ТКФ (1'-3'). Температура, $^{\circ}\text{К}$: 400 (1, 2'), 333 (2), 316 (3), 286 (4), 250 (5), 220 (6), 200 (7), 417 (1'), 371 (3')

Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) зависимости U_r от φ_2 для ПВХ-ТКФ (1) и ПБМА-толуол (2) при 400 (1) и 316 $^{\circ}\text{К}$ (2)

Рис. 3. Зависимость H от φ_2 для ПИБ с толуолом (1), циклогексаном (2) и изооктаном (3)

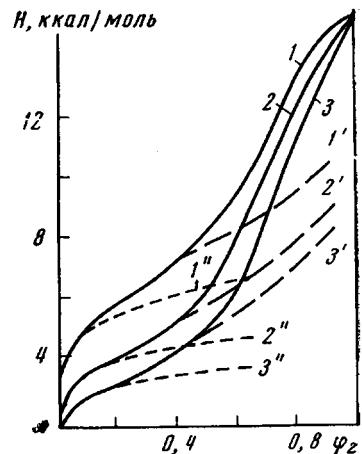


Рис. 3

Поскольку теоретические отношения $\tau(\varphi_2)$ (или $D(\varphi_2)$) достаточно хорошо описывают функциональную связь между τ (или D) и φ_2 , можно надеяться, что полученные соотношения (2), (3) должны также правильно отражать функциональную связь между энергиями активации и φ_2 . Для энергии активации U_r дипольно-сегментальных потерь можно получить соотношения

$$U_r = U_{r0} + RT^2 \left[\frac{\alpha_1}{f_1} + \frac{\alpha_2 f_1 - \alpha_1 f_2}{f_1(f_1 - f_2)} \frac{\ln(\tau/\tau_0)}{\left(\frac{d \ln \tau / \tau_0}{d \varphi_2} \right)_{\varphi_2 \rightarrow 0}} \right] \ln(\tau/\tau_0) \quad (4)$$

$$U_r = U_{r1} + RT^2 \left[\frac{\alpha_2}{f_2} + \frac{\alpha_1 f_1 - \alpha_2 f_2}{f_2(f_1 - f_2)} \frac{\ln(\tau_1/\tau)}{\left(\frac{d \ln \tau_1 / \tau}{d \varphi_1} \right)_{\varphi_1 \rightarrow 0}} \right] \ln(\tau_1/\tau), \quad (5)$$

где U_{r0} , U_{r1} — энергии активации дипольно-сегментальных процессов при $\varphi_2=0$ и 1.

Таблица 2

Параметры A и a по данным самодиффузии растворителей
[8—10, 15], 25°

Полимер	Растворитель	A	a	Полимер	Растворитель	A	a
Полизобутилен	Толуол	2,3	0,46	Натуральный каучук	Толуол	2,5	0,43
	Бензол	2,4	0,48		Гексадекан	1,6	0,43
	Бензол *	2,1	0,47		Дифенилэтан	1,9	0,41
	Циклогексан	3,1	0,32		Полиметилметакрилат	2,8	0,36
	Декалин	3,1	0,44		Полистирол	»	2,6
	Дифенилэтан	1,8	0,35		Поливиниловый спирт	2,8	0,39
	Гептан	3,0	0,39		Вода	2,8	0,26
	Декан	2,8	0,48		Полиметакриловая кислота	»	2,5
	Придекан	2,3	0,68		Этилцеллюлоза	2,8	0,42
	Гексадекан	2,9	0,64		Диметилформамид	2,8	0,11
					Дифенилцеллюлоза	»	3,7
							0,11

* Температура 70°.

Для энергии активации U_D процесса самодиффузии растворителей в полимерной матрице также можно получить аналогичные соотношения заменой τ/τ_0 на D_0/D , τ_1/τ на D/D_1 .

Записанные в таком виде соотношения (4) не должны зависеть от эмпирических коэффициентов B^* и B' . Однако для расчетов U_τ и U_D необходимо иметь экспериментальные зависимости $\tau(\phi_2)$ и $D(\phi_2)$. Поскольку такие зависимости известны только для ограниченного числа полимеров, то величины U_τ и U_D можно рассчитать, делая предположения о величинах B^* и B' , которые входят в соотношения для $\tau(\phi_2)$ или $D(\phi_2)$.

Для обсуждаемых систем ПБМА — толуол, ПВХ — ТКФ связь между экспериментальными величинами соответствует соотношениям (4). На рис. 2 видно хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими кривыми зависимости U_τ от ϕ_2 для этих систем. Для диффузионных процессов выводы аналогичны [8].

Надо отметить, что такое хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных наблюдается не всегда. Для системы полиметакрилат — ТКФ [13] подобное соответствие кривых наблюдается только в области малых концентраций ТКФ ($\phi_1 < 0,1$). Это, вероятно, связано с плохой совместимостью компонент.

При равенстве кинетических единиц полимерной цепи при течении дипольной релаксации и растворителя можно получить для вязкости соотношение

$$\eta = \eta_0 (1 + \gamma c[\eta])^{1/\gamma} \exp\left(\frac{A\phi_2}{1-a\phi_2}\right), \quad (6)$$

где $A = B^* \beta^*/f_1^2$, а $a = \beta^*/f_1$ (см. соотношения (2), (3)). Величины A и a для различных систем полимер — растворитель приведены в табл. 2. В случае системы полимер — растворитель, для которой не известны экспериментальные значения A и a , их можно оценить по соотношениям

$$A \simeq \frac{f_1 - f_2}{f_1^2}, \quad a \simeq \frac{f_1 - f_2}{f_1} \quad (7)$$

В области больших концентраций ($\phi_2 > 0,05$) для энергии активации вязкого течения H можно получить отношение

$$H = U_0 + RT^2 \frac{d \ln \gamma}{dT} \ln \eta_{\text{отн}} + \Delta U, \quad (8)$$

где U_0 — энергия активации вязкого растворителя, ΔU — энергия активации локальной вязкости. Первые два слагаемые описывают зависимость H от ϕ_2 до $\phi_2 < 0,3$. Учитывая связь между локальной вязкостью и самодиффузией растворителя (или временем дипольно-сегментальных потерь), можно считать, что $\Delta U \approx \Delta U_D = U_D - U_{D_0}$ или $\Delta U \approx \Delta U_r = U_r - U_{r_0}$. Знак равенства следует принять только в случае равенства кинетических единиц полимерной цепи и растворителя.

Для системы, состоящей из ПИБ с толуолом, циклогексаном или октаном, имеются экспериментальные данные по $D(\phi_2)$ [10], а также и по $H(\phi_2)$ [14]. Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (штриховые) зависимости $H(\phi_2)$ приведены на рис. 3. Величины $10^{-3} RT^2 \frac{d \ln \gamma}{dT} = 0,1; 0,14; 0,1$ для ПИБ в толуоле, циклогексане и изооктана [1]. Кривые 1'', 2'' и 3'' построены с учетом первых двух слагаемых соотношения (8), кривые 1', 2' и 3' — с учетом третьего слагаемого, рассчитанного по соотношениям (8) и (6). Видно, что полный учет всех слагаемых в H позволяет описать концентрационную зависимость энергии активации вязкого течения до $\phi_2 < 0,5$. При $\phi_2 > 0,5$ наблюдаемые отклонения теоретических и экспериментальных кривых $H(\phi_2)$, а также и $\eta(\phi_2)$ [1] связаны с тем, что соотношения (5) и (7) получены при рассмотрении свойств индивидуальных макромолекул в разбавленных растворах. Вероятно, некоторые предположения, положенные в основу расчетов (учет межмолекулярного термодинамического взаимодействия), справедливы только в ограниченной области концентраций.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
10 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А9, 765, 1511, 2681, 1967; А12, 1355, 1970.
2. М. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959; 52, 3038, 1970.
3. B. Adler, T. Wainright, Phys. Rev., 18, 988, 1967; J. Phys. Soc. Japan, 26, 267, 1969.
4. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1031, 1471, 1951; 23, 236, 418, 1952.
5. D. Hogenboom, W. Werb, J. Dixon, J. Chem. Phys., 46, 2586, 1967.
6. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Yada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1997, 1968.
8. R. Moogge, J. Fergg, J. Phys. Chem., 66, 2699, 1962.
9. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 209, 1908, 1966.
10. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. А. Николаев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., А13, 877, 1971.
11. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., 8, 1351, 1966.
12. Д. М. Миркамилов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., А11, 1017, 1969.
13. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., А10, 862, 1968.
14. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Р. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
15. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. А. Николаев, А. Д. Павлов, В. П. Фоканов, Вестник ЛГУ, 1970, № 22, 59; Сб. ЯМР-4, Изд-во ЛГУ, 1971, стр. 90.