

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 7

УДК 541.64:539.55:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

*В. Н. Бутов, Ю. Б. Монаков, Н. В. Дувакина,
Б. Э. Геллер*

Исследована вязкость растворов смесей полимергомологов и несовместимых смесей полимеров двух групп. Для первой группы полимеров, так же как и для полимергомологов, соблюдается выполнение закона аддитивности, для второй — наблюдаются положительные и отрицательные отклонения экспериментальных значений характеристической вязкости от рассчитанных. Результаты эксперимента хорошо согласуются с теоретическим анализом вязкости растворов смесей полимергомологов и полимеров первой группы. Для растворов смесей полимеров второй группы аномалии в зависимости вязкости от состава смеси связываются с образованием надмолекулярных структур, имеющих различную устойчивость к изменениям температуры.

Изучение вязкости смесей полимеров привлекает внимание исследователей с целью решения вопросов как прикладного, так и теоретического характера (например, оценка межмолекулярного термодинамического взаимодействия совместимости [1—6]). Для качественной информации о совместимости полимеров предложено изучать концентрационную зависимость вязкости растворов от состава смеси полимеров [1].

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + bc + \dots, \quad (1)$$

где η , η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно; c — общая концентрация полимеров.

Для характеристической вязкости смеси полимеров $[\eta]_c$ считается [7] справедливым соотношение

$$[\eta]_c = \sum x_i [\eta]_i, \quad (2)$$

где x_i , $[\eta]_i$ — весовая доля и характеристическая вязкость i -го компонента в смеси соответственно. Это соотношение применимо только для невзаимодействующих полимеров. В растворах смесей полимеров, способных в очень разбавленных растворах к межмолекулярному взаимодействию (например, смеси стереоизомеров [8]), это соотношение не выполняется.

В работе [1] допускается, что для совместимых полимеров величина b в соотношении (1) равна

$$b_p = (\sum x_i \sqrt{b_i})^2, \quad (3)$$

где $b_i = K_i [\eta]_i^2$; K_i — константа Хаггинса i -го компонента, характеризующая гидродинамическое и термодинамическое взаимодействие макромолекул в растворе [9—11]. По отклонению экспериментального значения b от рассчитанного b_p было предложено оценивать совместимость полимеров. Однако не было аргументировано, какие отклонения b от b_p ($b > b_p$ или $b < b_p$) свидетельствуют о несовместимости полимеров, что в некоторо-

рых случаях [1, 6] может приводить к нечетким выводам. При получении соотношения (3) считалось, что межмолекулярные гидродинамические взаимодействия в растворах смесей полимеров аналогичны гидродинамическим взаимодействиям в растворе одного сорта макромолекул и при смешивании совместимых полимеров (например, смеси фракций) не происходит изменений их размеров.

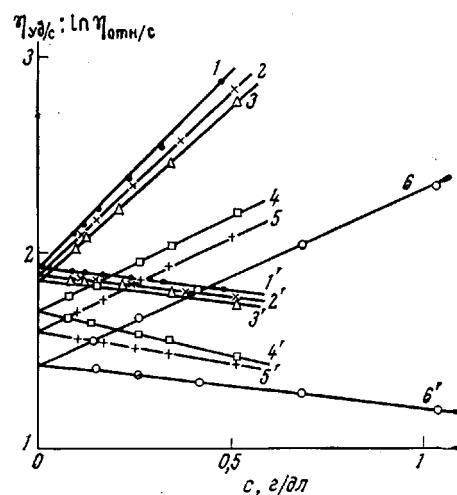


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/c$ (1–6) и $\ln \eta_{отн}/c$ (1'–6') от концентрации для растворов смеси ПС-3-ПВА-2 при соотношениях компонентов в смеси, равных 1,00 : 0,00 (1); 0,75 : 0,25 (2); 0,85 : 0,15 (3); 0,50 : 0,50 (4); 0,25 : 0,75 (5); 0,00 : 1,00 (6) в МЭК

реализации этих процессов увеличивается при ухудшении качества растворителя [20].

Таким образом, необходимо экспериментально и теоретически рассмотреть вопрос о вязкости разбавленных растворов для смеси совместимых (например, смесь полимер-гомологов), а также несовместимых полимеров.

Экспериментальная часть *

В качестве объектов исследования использовали фракции полистирола (ПС-1 с $M_w=1,2 \cdot 10^5$, ПС-2 с $M_w=2,7 \cdot 10^5$ и ПС-3 с $M_w=2,8 \cdot 10^6$), полиметилметакрилата (ПММА с $M_w=3,1 \cdot 10^5$), поливинилацетата (ПВА-1 с $M_w=5,9 \cdot 10^4$ и ПВА-2 с $M_w=4,8 \cdot 10^5$), поливинилового спирта (ПВС с $M_w=5,3 \cdot 10^4$), полиэтиленоксида (ПЭО с $M_w=1,2 \cdot 10^4$) и поликарилонитрила (ПАН с $M_w=5,7 \cdot 10^4$). Исследовали смеси полимер-гомологов (ПВА-1 – ПВА-2 – метилэтилкетон (МЭК), ПС-1 – ПС-2 – МЭК – этилкетон), а также смеси ПС-1 – ПММА в толуоле и в МЭК, ПВА-1 – ПС-1 в МЭК, ПВС – ПАН в 55%-ном водном NaCNS, ПВА – ПЭО в уксусной кислоте.

Общие растворители каждой пары полимеров являлись «хорошими» для компонентов смеси в отдельности (значения констант Хаггинса полимеров в данном растворителе были ниже 0,5, а экспоненты a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка выше 0,5). Все системы, кроме ПВА-1 – ПВА-2 и ПС-1 – ПС-2, были несовместимыми, так как концентрированные (5–10%-ные) растворы постепенно расслаивались с преимущественным содержанием одного полимерного компонента в каждой фазе [5].

Растворы для вискозиметрических исследований (1,5–0,5 г/дл) готовили совместным растворением навесок полимеров, взятых в необходимых соотношениях, в общем растворителе непосредственно в калиброванном пикнометре. Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре при 20°. Вязкости смесей ПЭО – ПВА измеряли также при 30, 40°, ПВС – ПАН при 30, 45 и 60°. Время истечения растворителя во всех случаях превышало 100 сек. Фракции выбирали такого молекулярного веса, чтобы не наблюдалась зависимость вязкости от градиента скорости.

* В экспериментальной части принимала участие Э. С. Эдуард.

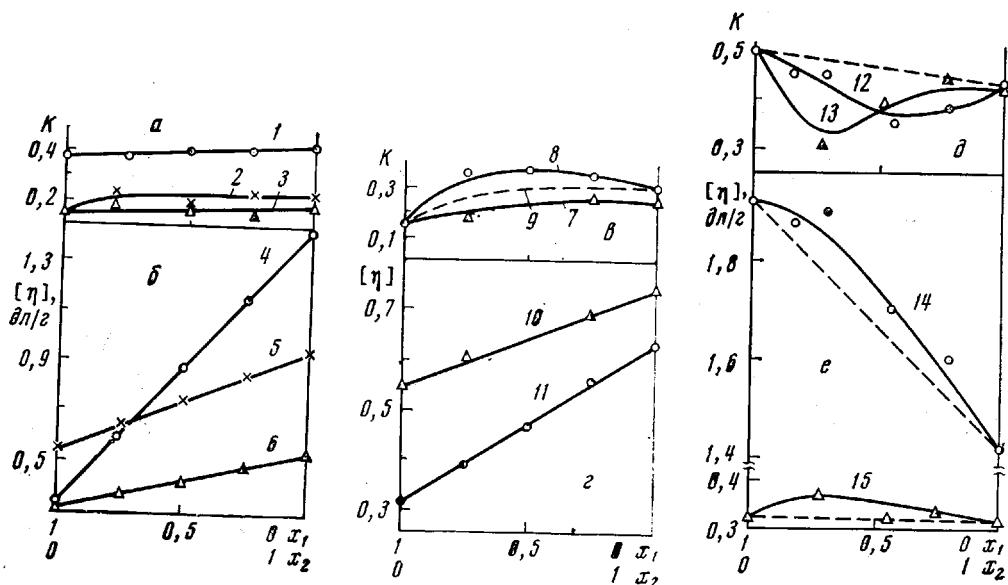


Рис. 2. Зависимость K (a, δ, ϑ) и $[\eta]$ (δ, ε, e) от состава смеси ($x_1 : x_2$) для ПВА-1–ПВА-2 (1, 4); ПС-1–ПС-2 (2, 3, 5, 6); ПС-1–ПММА (7, 8, 10, 11); ПС-3–ПВА-2 (12, 14) и ПС-1–ПВА-1 (13, 15) в МЭК (1, 3, 4, 6, 8, 11, 12–15) и в толуоле (2, 5, 7, 10); 9 – теоретическая зависимость $K(x)$, рассчитанная по формуле (7)

Значения $[\eta]$ и констант Хаггинаса K определяли из зависимостей $\eta_{\text{сп}}/c$ и $\ln \eta_{\text{отн}}/c$ от концентрации c (рис. 1). Полученные данные усредняли. Погрешность в определении $[\eta]$ $\sim (1-3)\%$, для величины $K \sim (10-20)\%$.

Из рис. 2, a, b видно, что для смеси полимер-гомологов наблюдается линейная зависимость $[\eta]$ и K от состава смеси. Для смеси ПС-1–ПММА (рис. 2, ε, ϑ) также наблюдается выполнение соотношения (2) для $[\eta]$, однако величины K (рис. 2, кривые 7, 8) значительно больше величин, рассчитанных на основе закона аддитивности. Для смесей ПС–ПВА, ПВС–ПАН, ПВА–ПЭО (рис. 2, 3) не наблюдается выполнение закона аддитивности $[\eta]$, а для величин K наблюдаются значительные отрицательные отклонения экспериментальных K от рассчитанных по закону аддитивности. Причем для смеси ПВА–ПЭО отклонения $[\eta]$ от аддитивных значений (рис. 3, ε) не изменяются с ростом температуры, для смеси ПВС–ПАН (рис. 3, a) в области большой концентрации ПВС наблюдаются отклонения $[\eta]$ от теоретических, мало зависящие от температуры, в области больших концентраций ПАН в смеси эти отклонения уменьшаются с ростом температуры и при 60° изменяется даже знак отклонения экспериментальных значений $[\eta]$ от теоретических.

Таким образом, проведенное исследование позволяет разделить несовместимые смеси полимеров на две группы. Первая группа, где смешивание разнородных полимеров незначительно влияет на вязкость растворов и наблюдается выполнение соотношения (2) для $[\eta]$. Для второй группы смесей полимеров наблюдаются отклонения $[\eta]$ от рассчитанных значений по формуле (2).

Результаты и их обсуждение

В работах [6, 11] показано, что концентрационная зависимость вязкости раствора $[\eta]$ определяется межмолекулярными гидродинамическими и термодинамическими взаимодействиями. В области малых концентраций вязкость раствора равна

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + \frac{1 - \gamma}{2} c [\eta]^2 + \dots, \quad (4)$$

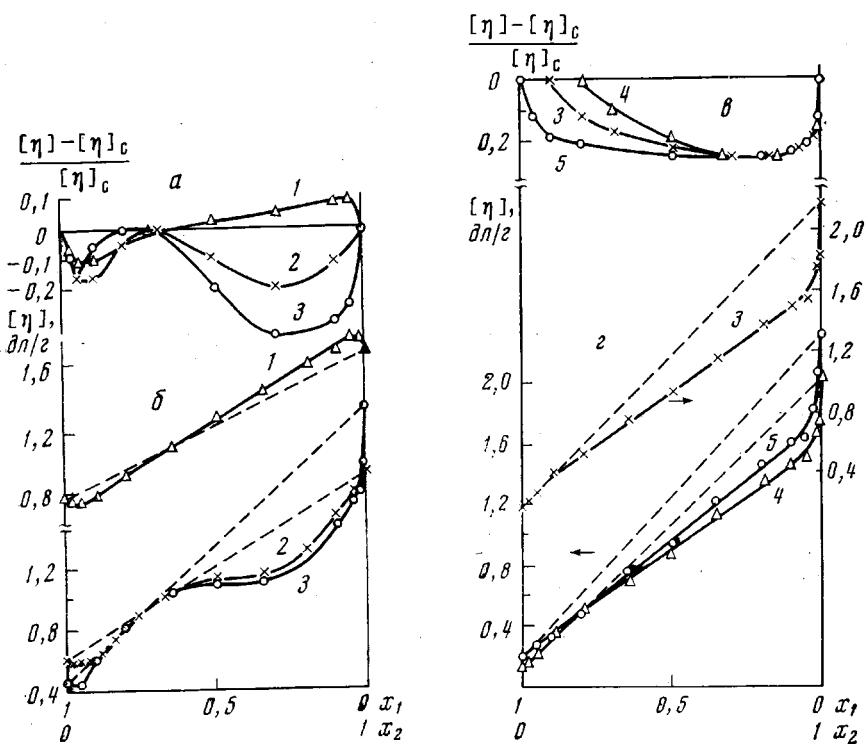


Рис. 3. Зависимость $([\eta] - [\eta]_c)/[\eta]_c$ (а, в) и $[\eta]$ (б, г) от состава ($x_1 : x_2$) смесей ПВС-ПАН в водном 55%-ном растворе NaCNS (а, б) и ПЭО-ПВА в уксусной кислоте (в, г) при 60° (1), 45° (2), 30° (3), 40° (4) и 20° (5)

где γ — параметр, характеризующий межмолекулярное термодинамическое взаимодействие. Для θ -растворителя $\gamma=0$, с улучшением качества растворителя γ растет с тенденцией к насыщению. Величина γ связана с «исключенным объемом» и макромолекулами [9, 11]

$$\gamma = 0,5 \frac{u}{v} L(u),$$

где v — объем макромолекулы, $L(u)$ — некоторая функция u [9].

Для количественного решения вопроса о вязкости смеси полимеров будем считать, что межмолекулярные гидродинамические взаимодействия не зависят от природы полимера и аналогичны гидродинамическим взаимодействиям в растворах одного полимера [16].

Таким образом, все дальнейшие теоретические соотношения и окончательные результаты применимы только для смесей макромолекул без специфических взаимодействий.

Рассмотрим поведение первой группы смесей несовместимых полимеров. Для вязкости смесей полимеров на основе соотношения (4) и закона аддитивности для вязкости компонентов смеси получаем

$$\eta_{\text{отн}} = \sum x_i \eta_{\text{отн}} = 1 + c \sum x_i [\eta]_i \times \\ \times \left(1 + c \sum x_j \frac{1 - \gamma_{ij}}{2} [\eta]_j + \dots \right) = 1 + c [\eta]_c + c^2 [\eta]_c^2 (K_c + \delta) + \dots \quad (5)$$

Для константы Хаггинса K_c получаем

$$K_c [\eta]_c^2 = [\eta]_c \sum x_i [\eta]_i K_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} x_i x_j [\eta]_i [\eta]_j (\sqrt{1 - 2K_i} - \sqrt{1 - 2K_j})^2 \quad (6)$$

Поскольку второе слагаемое в соотношении (6) значительно меньше, для константы Хаггинса смеси совместимых полимеров справедливо следующее соотношение:

$$K_c = \frac{\sum x_i [\eta]_i K_i}{[\eta]_c} \quad (7)$$

Это соотношение дает метод вычисления K_c , близкий к методу, предложенному в работе [1] (соотношение (3)) (рис. 2, кривая 9).

Параметр δ , характеризующий отклонение в поведении системы от аддитивности, равен

$$\delta = [\eta]_c^{-2} \sum_{i \neq j} x_i x_j [\eta]_i [\eta]_j (\sqrt{\gamma_i \gamma_j} - \gamma_{ij}) \quad (8)$$

Определяя экспериментально величины δ , $[\eta]_c$, $[\eta]_i$, γ_i , можно оценить и γ_{ij} , которое характеризует термодинамическое взаимодействие разнородных полимеров.

Строгое решение зависимости величин γ от взаимодействия разнородных макромолекул представляет большие трудности. Однако получение этой зависимости значительно упрощается, если на основе общирного экспериментального материала [16] принять, что $\gamma \sim u$ в «плохих» растворителях и γ практически не зависит от u в «хороших» растворителях.

В работе [21] рассмотрена зависимость «исключенного объема» u_t для тройной смеси двух полимеров от состава смеси. При условии равенства парциальных объемов полимеров получено

$$u_t = x_1^2 u_{11} + 2x_1 x_2 u_{12} + x_2^2 u_{22}, \quad (9)$$

где u_{ii} — «исключенные объемы» компонент, а

$$u_{12} = 2 \frac{\bar{v}^2}{v_0} (1 - \chi_{10} - \chi_{20} + \chi_{12}) m_1 m_2 F \quad (10)$$

Здесь v_0 — мольный объем растворителя; \bar{v} — парциальный объем полимера; m_1 , m_2 — масса макромолекул; χ_{ik} — параметры Флори — Хаггинса, характеризующие долю химического потенциала растворителя, зависящую от межмолекулярных взаимодействий; F — сложная функция размеров, молекулярного веса и χ_{ik} (для θ -растворителя $F=1$).

Для цепей с близкой термодинамической гибкостью при не очень большом различии молекулярных весов компонентов смеси получаем

$$u_{12} \cong \sqrt{u_{11} u_{22}} \frac{1 - \chi_{10} - \chi_{20} + \chi_{12}}{\sqrt{(1 - 2\chi_{10})(1 - 2\chi_{20})}} \quad (11)$$

Для смеси полимер-гомологов $\chi_{12}=0$ и $u_{12} \cong \sqrt{u_{11} u_{22}}$, а для несовместимых полимеров $u_{12} < \sqrt{u_{11} u_{22}}$ и может быть даже отрицательным [22, 23].

Используя соотношения (11), получаем для γ_{12}

$$\gamma_{12} = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \frac{1 - \chi_{10} - \chi_{20} - \chi_{12}}{\sqrt{(1 - 2\chi_{10})(1 - 2\chi_{20})}} \quad (12)$$

Для смеси полимер-гомологов $\gamma_{12} = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$ и $\delta=0$, а для несовместимых полимеров $\gamma_{12} < \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$, так как $u_{12} < \sqrt{u_{11} u_{22}}$. Следовательно $\delta > 0$, т. е. вязкость смеси таких полимеров больше вязкости смеси полимергомологов такого же молекулярного веса.

Для величин характеристической вязкости растворов смесей полимергомологов справедлив закон аддитивности (формула (2)), а константа Хаггинса вычисляется по формуле (7).

Теоретические данные количественно согласуются с экспериментальными (рис. 2, а, б).

Для растворов смесей несовместимых полимеров первого типа характерно выполнение закона аддитивности для величин характеристической вязкости (рис. 2, в, г, ПС-1 — ПММА в МЭК и толуоле). Из этого следует, что в области очень малых концентраций ($c \rightarrow 0$) макромолекулы разных полимеров ведут себя как изолированные гауссовые цепочки. В то же время для величин K в растворах ПС — ПММА в МЭК наблюдаются положительные отклонения от значений, рассчитанных по формуле (7). Эти отклонения позволяют рассчитать величину δ , а следовательно, и $\sqrt{\gamma_1\gamma_2 - \gamma_{12}}$.

Величина $\sqrt{\gamma_1\gamma_2 - \gamma_{12}}$ равна 0,39 для системы ПС — ПММА — МЭК, причем в пределах погрешности опыта не зависит от c . Величина $\gamma_{12}/\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = -0,25$, что соответствует теоретическим оценкам для таких растворов несовместимых полимеров. Экспериментальные величины b больше теоретических b_p .

Для смесей несовместимых полимеров второго ряда (ПВА — ПС, ПВА — ПЭО, ПВС — ПАН) наблюдаются отклонения экспериментальных значений $[\eta]$ от рассчитанных по соотношению (2). Для этих же систем наблюдаются и резкие изменения величин K . Аналогичные экспериментальные результаты для других систем приведены в работах [1—6]. Подобные зависимости $[\eta](x)$ и $K(x)$ характеризуют прямые или косвенные межмолекулярные контакты в этих растворах даже в области очень малых концентраций. Вероятно, при этом возможно возникновение лабильных структур. Интересно отметить, что структуры, образованные в растворах ПВА и ПВС с небольшой добавкой ПЭО и ПАН, являются термостабильными, а структуры, образованные в растворах ПЭО и ПАН с добавкой ПВА и ПВС, являются неустойчивыми к изменению температуры (рис. 3). Так, например, в растворах ПЭО с добавкой ПВА с ростом температуры структуры разрушаются, а в растворах ПАН с добавкой ПВС наблюдаются такие изменения структур, что величина $[\eta] - [\eta]_c$ из отрицательной становится положительной. Для детализации структуры этих образований необходимо привлечение других методов физико-химии полимеров.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Krigbaum, F. Wall, J. Polymer Sci., 5, 505, 1950.
2. Н. В. Михайлов, С. З. Зеликман, Коллоидн. ж., 19, 465, 1957.
3. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, С. Ф. Пряхина, Коллоидн. ж., 21, 174, 1959.
4. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Высокомолек. соед., 1, 1593, 1959.
5. Ю. В. Монаков, Диссертация, 1970.
6. B. Bohmer, D. Berek, S. Florian, Europ. Polymer J., 6, 471, 1970.
7. W. Philippoff, Вег., 70, 827, 1937.
8. A. Liquori, J. Polymer Sci., 134, 943, 1966.
9. H. Jamakawa, J. Chem. Phys., 34, 1360, 1961.
10. J. Peterson, M. Fixman, J. Chem. Phys., 39, 2516, 1963.
11. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A9, 1511, 1967.
12. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
13. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
14. S. Weissberg, R. Simha, S. Rodhman, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 298, 1951.
15. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A9, 2681, 1967.
16. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970.
17. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Коллоидн. ж., 31, 929, 1969.
18. В. Е. Эскин, А. Н. Несторов, Коллоидн. ж., 28, 904, 1966.
19. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
20. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Е. Панов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
21. W. Krigbaum, P. Flory, J. Appl. Phys., 20, 873, 1952.
22. W. Kuhn, H. Cantow, Makromolek. Chem., 122, 65, 1969.
23. G. Allen, G. Gee, J. Nicholson, Polymer, 1, 56, 1960.