

УДК 541.64:532(77+72)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ И ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИБУТАДИЕНОВ

*A. E. Чалых, Л. В. Титкова, А. Я. Малкин,
В. Е. Древаль, И. С. Пронин*

Изучена концентрационная зависимость вязкости и коэффициентов взаимо- и самодиффузии растворов монодисперсных полибутадиенов в плохом и хорошем растворителях во всем диапазоне составов при разных температурах. С помощью учета концентрационной зависимости активности растворителя установлена связь между коэффициентами само- и взаимодиффузии. Определены микровязкость и мономерные коэффициенты трения для полибутадиенов в растворе. Изучена зависимость микровязкости от молекулярного веса полимера. Установлена корреляция между мономерным коэффициентом трения и размером дифундирующей молекулы.

Изучение процессов переноса в растворах полимеров представляет общий интерес, поскольку дает важную информацию об их структуре и структурных превращениях, сегментальной подвижности полимерных цепей и движения макромолекул в целом. Практический интерес к этой проблеме связан с многообразием применения растворов полимеров в технологии и ролью процессов переноса в кинетике различных физико-химических и химических процессов. Хотя опубликовано несколько работ [1–5], посвященных исследованию диффузии и вязкости в системах полимер – растворитель, тем не менее в этой области еще многое остается неясным. Так, дальнейшего исследования требует вопрос о влиянии неоднородности молекулярно-весового состава полимера, природы растворителя и его концентрации на соотношение между диффузионными и реологическими характеристиками.

Цель данной работы – изучение диффузии растворителей в полибутадиенах (ПБ) с узкими МВР (условно «монодисперсным») и различными средними молекулярными весами и сопоставление результатов этого исследования с результатами измерения вязкости этих растворов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили образцы ПБ, молекулярные веса которых составляли $3 \cdot 10^3$; $8,7 \cdot 10^3$; $2,0 \cdot 10^4$; $3,8 \cdot 10^4$; $1,56 \cdot 10^5$; $2,4 \cdot 10^5$. МВР, характеризуемое величиной отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n , составляло для низкомолекулярных образцов 1,22, а для всех остальных $< 1,10$. Все образцы получали методом анионной полимеризации на бутиллитиевом катализаторе. Их микроструктура характеризуется следующими показателями: содержанием звеньев в *цис*- и *транс*-положениях по 45% и в 1,2-положении – 10% *.

В качестве растворителей использовали метилнафталин (МН) и дигептилфталат (ДГФ). Реологические свойства растворов ПБ в этих растворителях подробно описаны в работе [5].

Диффузионные свойства растворов ПБ характеризовали двумя величинами: бинарным коэффициентом диффузии D_b и коэффициентом самодиффузии растворителя

* Авторы благодарят В. П. Шалганову и В. П. Шаталова из Воронежского филиала ВНИИСК за предоставление образцов для выполнения настоящей работы.

D^* . Под коэффициентом взаимодиффузии или бинарным коэффициентом диффузии понимали коэффициент, определяющий скорость переноса компонентов через выбранное * сечение при единичном градиенте концентрации, выраженной в объемных долях. Подвижность молекул растворителя под действием сил броуновского движения в отсутствие градиента концентрации характеризуется коэффициентом самодиффузии D_v . В данной работе D^* и D_v определяли независимо друг от друга для систем различного состава.

Измерение D_v выполняли интерференционным микрометодом, позволяющим определять кривые распределения показателя преломления по расстоянию и их изменение во времени в области взаиморастворения полимера и растворителя. Методика проведения опытов, обработки интерферограмм и построения кривых распределения концентрации не отличались от описанных ранее [6, 7]. Связь между показателем преломления n и концентрацией находили, измеряя n с ошибкой не более 10^{-4} раствором ПБ различного состава на стандартном рефрактометре. Для изученных систем зависимость n от объемной доли полимера φ_2 линейна. Расчет коэффициентов взаимодиффузии по кривым распределения концентрации по расстоянию проводили методом Матано – Больцмана [8]. Ошибка при определении D_v в крайних областях φ_2 не превышала 10% и в основном была не выше 7%. Измерения выполнены в интервале температур $20\text{--}90^\circ$ и в области $\varphi_2 = 0,05\text{--}0,95$.

Для измерения D^* метилнафталина и дигептилфталата в растворах различной концентрации с ПБ использовали метод спин-эхо на ядрах H^1 растворителя, измеряя изменение амплитуды A эхо-сигнала как функцию градиента магнитного поля G до $\approx 7 \text{ Гс/см}$ при постоянном интервале τ ($40\text{--}60 \text{ мсек}$) между импульсами [9, 10]. При выборе с таким расчетом, чтобы при максимальном градиенте поля получить уменьшение амплитуды сигнала в 5–10 раз по сравнению с амплитудой при $G=0$. Неоднородность магнитного поля в пределах образца составляла менее $0,1 \text{ Гс/см}$ (использовали объемы $\approx 0,7 \text{ см}^3$). Для всех полученных образцов зависимости $A=f(G^2)$, построенные в полулогарифмическом масштабе, представляли прямые линии, по наклону которых находили D^*

$$D^* = \frac{\partial(\ln A)}{\partial(G^2)} \cdot \frac{3}{2\gamma^2\tau^3}, \quad (1)$$

где γ – гиromагнитное отношение для ядер H^1 .

Воспроизводимость результатов измерения была не ниже 95%. Эти измерения проводили при $20^\circ\pm0,5$, термостатируя образец непосредственно в ячейке. Определения D^* выполняли на растворах образцов с $M = 3,8 \cdot 10^{-4}$ и $1,56 \cdot 10^5$. Предварительными измерениями времени спин-спиновой релаксации T_2 для полимера без растворителя ($T_2=16 \text{ мсек}$) и его растворов с CCl_4 было установлено, что при выбранных значениях τ вкладом в амплитуду сигнала от протонов полимера можно пренебречь. Для выбранных значений молекулярных весов это естественно, поскольку самодиффузия полимера пренебрежимо мала по сравнению с самодиффузией растворителя.

Результаты и их обсуждение

Коэффициенты диффузии в растворах ПБ. Из рис. 1 видно, что в системах ПБ–МН и ПБ–ДГФ значения D^* изменяются по мере увеличения концентрации растворителя монотонно, тогда как D_v в системах ПБ–МН изменяются по кривой с максимумом, а в системе ПБ–ДГФ – по кривой с минимумом. При $\varphi_2 > 0,8$ $D_v \approx D^*$, при $\varphi_2 \rightarrow 0$ значения D_v экстраполируются в координатах $\lg D_v - \varphi_2$ (рис. 1, б) к величинам $D_{v0} \approx 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, близким по порядку величин к обычным значениям коэффициентов диффузии многих полимеров с $M > 10^4$ в предельно разбавленных растворах [11].

С повышением температуры значения коэффициентов D_v возрастают (рис. 2). Для системы ПБ–МН зависимость $\lg D_v$ от $1/T$ в интервале температур $20\text{--}70^\circ$ линейна, тогда как для системы ПБ–ДГФ линейность наблюдается лишь в области составов $\varphi_2 > 0,6$, а при $\varphi_2 < 0,5$ кривые оказываются выпуклыми. Рассчитанные по тангенсу угла наклона кривых $\lg D_v - 1/T$ температурные коэффициенты диффузии E_D , имеющие прямой смысл «энергии активации» только при линейности указанных зависимостей, также представлены на рис. 2. Для системы ПБ–МН E_D зависит от состава системы: чем больше содержание растворителя, тем меньше E_D . В системе ПБ–ДГФ E_D зависит также и от температуры, и на концентра-

* Было использовано объемно-фиксированное сечение, т. е. сечение по обе стороны которого объем систем одинаков и неизменен в течение всего процесса.

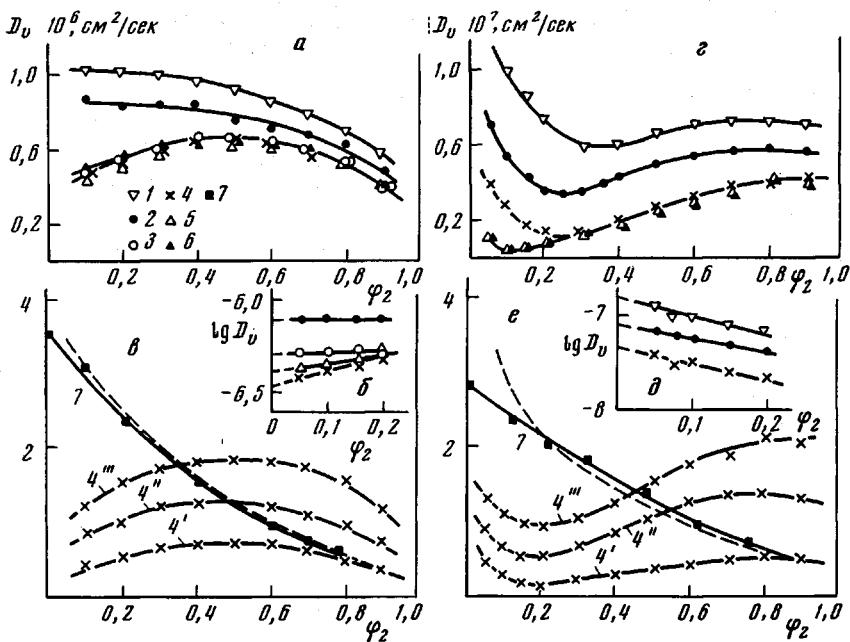


Рис. 1. Зависимость D_v (1–6) и D^* (7) от состава растворов ПБ в МН (a–e) и в ДГФ (e–e) с $M_{\text{ПБ}} \cdot 10^{-4} = 0,3$ (1); 0,87 (2); 2,03 (3); 3,8 (4, 7); 15 (5) и 24 (6) при 25 (1–7, 4'); 40 (4'') и 55° (4'''). Пунктирная кривая рассчитана по уравнению (5)

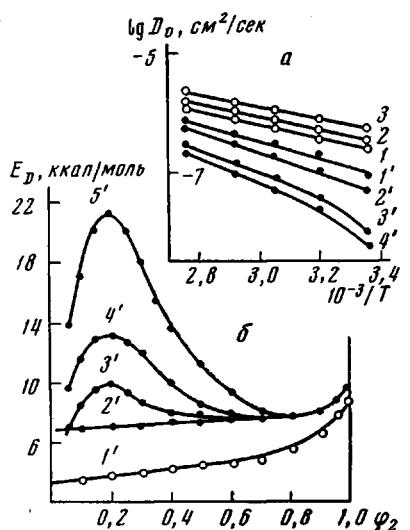


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость D_v от температуры (a) и E_D от состава растворов ПБ (б) в МН (1–3) и ДГФ (1'–5'):
 а — φ_2 , об. доли: 1, 1' — 0,9; 2, 2' — 0,7;
 3, 3' — 0,3; 4' — 0,2; 5 — T , °С: 1' — 25—
 70; 2' — 70; 3' — 55; 4' — 40; 5' — 25

Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы ПБ – ДГФ с $M_{\text{ПБ}} \cdot 10^{-4} = 3,8$ (1), 2,0 (2) и 0,87 (3)

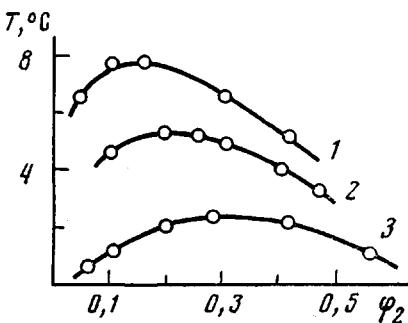


Рис. 3

ционной зависимости $E_D(\varphi_2)$ наблюдается ярко выраженный максимум, высота которого увеличивается по мере понижения температуры.

Изменение молекулярного веса полимера от $3,8 \cdot 10^4$ до $2,4 \cdot 10^5$ не сказывается на значениях D_v и D^* в концентрированных растворах. Однако в области $\varphi_2 < 0,1$, как видно из рис. 1, D_v становится тем больше, чем меньше молекулярный вес полимера. При $M < 2,4 \cdot 10^4$ роль молекулярного веса начинает проявляться во всей области составов, и D_v возрастает по мере уменьшения молекулярного веса ПБ. В системе ПБ – ДГФ с уменьшением

молекулярного веса ПБ минимум на кривых становится менее выраженным и его положение смещается к средней области составов.

Различия в характере концентрационной и температурной зависимостей коэффициентов D_v в растворах в МФ и ДГФ становятся понятными, если обратиться к термодинамическим характеристикам исследованных растворов. На рис. 3 представлены фазовые диаграммы растворов ПБ в ДГФ, полученные визуальным определением температур помутнения при охлаждении — нагревании. Верхняя критическая температура для растворов полимера с $M > 3,8 \cdot 10^4$ составляет $\approx 8^\circ$. Поэтому область, в которой проводили измерения для системы ПБ — ДГФ, значительно ближе к состоянию фазового расслоения, чем растворы в МН, которые термодинамически устойчивы во всей области температур, вплоть до температуры плавления растворителя. Действительно, по мере повышения температуры и удаления от критической расслоения зависимости $D_v(\varphi_2)$ для системы ПБ — ДГФ приближаются по форме к кривым ПБ — МН. При этом области минимума на кривых $D_v(\varphi_2)$ и максимума на зависимости $E_v(\varphi_2)$ совпадают по положению относительно оси φ_2 с максимумом бинодали на фазовой диаграмме.

Согласно [12, 13], величина коэффициента D_v определяется двумя факторами: индивидуальной подвижностью молекул растворителя, выражаемой D^* , т. е. микровязкостью системы, и степенью отклонения поведения системы от «идеального»

$$D_v = D^* \left(\frac{d \ln a_1}{d \ln \varphi_1} \right), \quad (2)$$

где a_1 — активность и φ_1 — объемная доля растворителя. Воспользовавшись для a_1 уравнением Флори — Хаггинса [14]

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2, \quad (3)$$

после его дифференцирования по φ_2 и подстановки в выражение (2), получаем

$$D_v = D^* \left[1 - \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_1 - 2\chi\varphi_2\varphi_1 \right], \quad (4)$$

где x — отношение парциальных объемов компонентов, χ — константа Хаггинса, характеризующая энергетическое взаимодействие в системе полимер — растворитель. Для больших M полимера, когда $x \gg 1$, а χ близко к нулю (атермические системы) уравнение (4) приобретает вид

$$D_v = D^* (1 - \varphi_1) = D^* \varphi_2 \quad (5)$$

Примером такой системы в нашем случае является система ПБ — МН. Действительно, как видно из рис. 1, где пунктиром нанесена кривая для $D_v(\varphi_2)$, рассчитанная по формуле (5), экспериментально наблюдаемое соотношение между D_v и D^* с высокой точностью описывается этой формулой. Очевидно, что формула (5) не будет выполняться для системы с $\chi \neq 0$ (в нашем случае для растворов в ДГФ). Учет χ позволяет сблизить рассчитанные и экспериментальные значения D^* , как это видно из рис. 1, где пунктиром построена зависимость $D_v(\varphi_2)$, рассчитанная для $\chi = 0,492$, наилучшим образом обеспечивающая выполнение соотношения (4).

Формула (4) позволяет также оценить роль M , которая становится заметной, когда значение x соизмеримо с единицей. В исследованном случае это отвечает значениям молекулярных весов, меньших 6000 (рис. 4). Роль молекулярного веса особенно отчетливо проявляется в области разбавленных растворов. В этом смысле интересно рассмотреть зависимости предельных значений D_{v_0} , отвечающих $\varphi_2 \rightarrow 0$, от молекулярного веса ПБ. Значения D_{v_0} , полученные экстраполяцией указанным на рис. 1, б методом, также

представлены на рис. 4 как функция молекулярного веса. Зависимость $D_{\infty}(M)$ описывается следующим аналитическим выражением:

$$D_{\infty} = K_D M^{-b}, \quad (6)$$

где K_D и b — постоянные для данной системы полимер — растворитель. Для системы ПБ — МН $K_D = 1,8 \cdot 10^{-6}$, $b = 0,42$, для системы ПБ — ДГФ $K_D = 2,0 \cdot 10^{-7}$ и $b = 0,51$. Интересно заметить, что значения D_{∞} для использо-

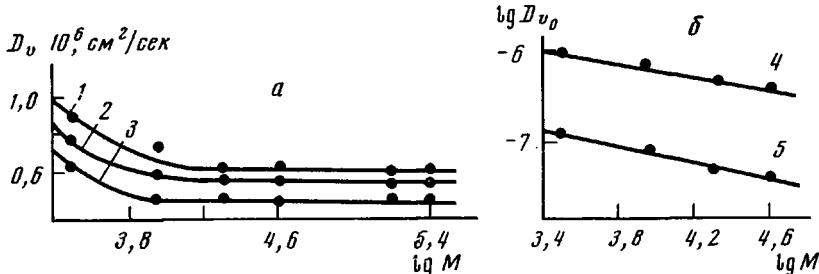


Рис. 4. Зависимость D_v (а) и D_{v0} (б) от молекулярного веса ПБ в растворах МН (1—4) и ДГФ (5) с $\varphi_2=0,9$ (1); 0,7 (2) и 0,5 (3)

Рис. 5. Зависимость χ от температуры для системы ПБ — ДГФ при $M_{\text{ПВ}}=3,8 \cdot 10^4$

Рис. 6. Зависимость η^* от состава системы ПБ — МН при $M_{\text{ПВ}} \cdot 10^{-4}=0,3$ (1); 0,87 (2); 2,0 (3); 3,8 (4); 15,7 (5) и 26 (6). Пунктирные части кривых достроены по значениям D^* , рассчитанным по уравнению (5)



Рис. 5

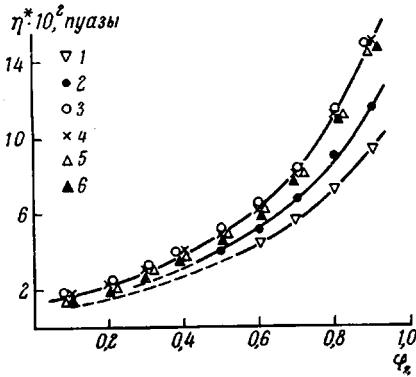


Рис. 6

вавшихся растворителей разнятся в той же мере, как и их вязкости (при мерно на десятичный порядок).

Экспериментальные данные по концентрационной зависимости $D^*(\varphi_2)$ для исследованных систем и по температурной зависимости D^* растворов в МН, где D^* рассчитывали как $D_{\varphi_2}^{-1}$, удовлетворительно описываются уравнением Фуджиты [15], следующим из представлений теории свободного объема.

$$\ln \frac{D^*}{D(0)} = \frac{B}{f(0)} \cdot \frac{\beta \varphi_1}{f(0) + \beta \varphi_1}, \quad (7)$$

где $f(0)$ — доля свободного объема полимера, β — постоянная, равная $\beta = f(1) - f(0)$, $f(1)$ — доля свободного объема растворителя, B — эмпирическая постоянная, $D(0)$ — экстраполированное в координатах

$$\frac{\varphi_1}{\lg D^* - \lg D(0)} = \varphi_1$$

значение коэффициента самодиффузии к $\varphi_1 \rightarrow 0$. Значения параметров этого уравнения с учетом величины $f(1)$, определенной независимым путем по температурной зависимости вязкости, представлены в табл. 1, где также даны литературные значения $f(0)$, рассчитанные при обычном предположении [14].

Поскольку $D^*(\varphi_2)$ описывается уравнением (7), независимо от того, насколько удалена система от фазового расслоения, это соотношение можно применять для расчета концентрационной зависимости $D^*(\varphi_2)$ при разных температурах. Это в свою очередь позволяет, зная экспериментальные значения D_0 и рассчитанные D^* , с помощью уравнения (4) определять зависимость χ от T , полагая, что для областей высоких значений φ_2 χ не зависит от T . Экстраполяция рассчитанных таким образом значе-

Таблица 1

Параметры уравнения (7)

Раство- ритель	$T, ^\circ\text{C}$	$f(0)$		β	B	$-\lg D(0),$ $\text{см}^2/\text{сек}$
		по урав- нению (7)	лит. данные			
МН	25	0,059	0,065	0,214	0,31	6,47
	40	0,070	0,077	0,237	0,35	6,25
ДГФ	55	0,082	0,090	0,244	0,38	6,12
	25	0,066	0,065	0,192	0,25	7,40

ний χ (рис. 5) в область низких температур дает значение $\chi \approx 0,5$ при $10-12^\circ$, что близко к верхней критической температуре смешения этой системы.

Вязкость растворов полибутадиена. Скорость переноса определяется значением микроповязкости η^* системы, которая, согласно уравнению Эйнштейна — Стокса, связана с коэффициентом самодиффузии D^* простым соотношением [6]

$$\eta^* = \frac{kT}{2\pi} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{D^*}, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана, N — число Авогадро, V — мольный объем растворителя.

Концентрационная зависимость η^* для растворов полимера различного молекулярного веса (рис. 6) аналитически описывается тем же уравнением Фуджиты (7). Значение молекулярного веса, до которого проявляется его влияние на η^* , зависит от концентрации. При высоких φ_2 это предельное значение M_c , выше которого рост молекулярного веса не сказывается на η^* , близко к 6000, т. е. к критическому молекулярному весу полимеромологического ряда ПБ, которое, согласно [16], составляет 5600.

Этот результат непосредственно указывает, что величина η^* характеризует сегментальную подвижность цепи. Естественно, что η^* не совпадает со значениями микроповязкости (или просто вязкости), измеренной обычными вискозиметрическими методами. Концентрационные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости η_0 всех исследованных растворов представлены на рис. 7 для ПБ различного молекулярного веса в МН (при построении этого рисунка частично использовали экспериментальные данные из [5]). Там же для сравнения приведены функции $\eta^*(\varphi_2)$ для образцов достаточно высоких молекулярных весов, когда η^* перестает зависеть от молекулярного веса. Из рис. 7 видно, что при изменении в системе ПБ — МН содержания полимера от 0,005 до 1,0 наибольшая ньютоновская вязкость меняется приблизительно на восемь десятичных порядков, тогда как микроповязкость меняется приблизительно в 30 раз. По мере увеличения содержания низкомолекулярного компонента в системе различие между микро- и макроповязкостью уменьшается. Очевидно, что при переходе к крайнему случаю — чистому растворителю η^* должно совпадать с вязкостью системы.

Характер концентрационной зависимости микро- и макровязкости во всей области составов, как видно из рис. 7, почти не меняется, несмотря на большие различия абсолютных значений η_0 и η^* . На рис. 8 представлены зависимости макро- и микровязкости от молекулярного веса для эквивалентных растворов. Зависимости макровязкости полимера от молекулярного веса имеют перегиб в области, отвечающей значению M_c критического молекулярного веса ПБ, отмеченного на оси абсцисс стрелкой.

Значения микровязкости в области высоких молекулярных весов постоянны, а при $M < M_c$ падают с уменьшением концентрации. Такой ха-

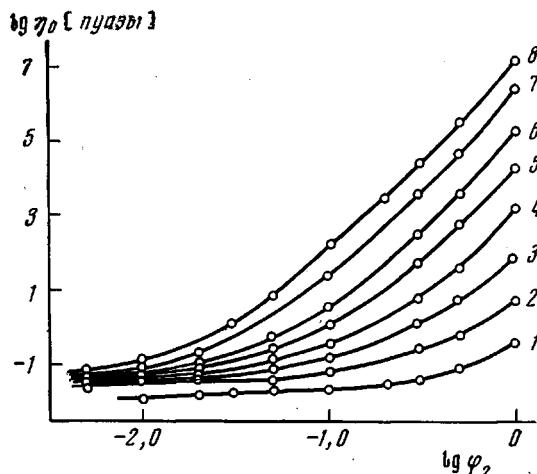


Рис. 7. Зависимость η^* (1) и η_0 (2-8) от состава системы ПБ – МН при 25° и $M_{\text{ПБ}} \cdot 10^{-4} = 0,3$ (2); 0,87 (3); 2,0 (4); 3,8 (5); 7,6 (6); 15 (7) и 24 (8)

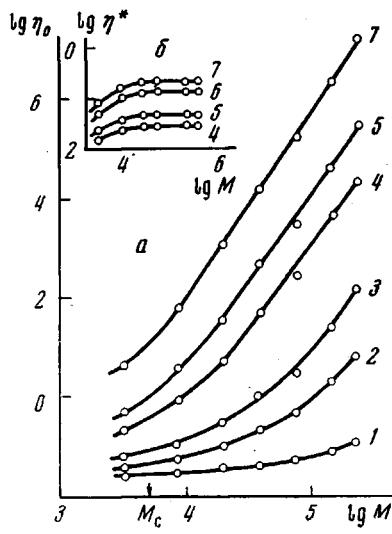


Рис. 8. Зависимость η_0 (а) и η^* (б) от молекулярного веса для эквивалентных растворов ПБ в МН при 25° и $\varphi_2 = 0,01$ (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,3 (4); 0,5 (5); 0,9 (6) и 1,0 (7)

рактер изменения микровязкости с молекулярным весом связан, вероятно, с возрастающим вкладом концов макромолекул при относительно низком молекулярном весе. Существенно отметить, что наблюдается корреляция значений M_c , определенных различными методами, которые связаны как с движением цепи в целом (по измерениям макровязкости), так и подвижности сегментов цепей (микровязкость).

В современных молекулярно-кинетических теориях вязкости [1] центральную роль играет понятие о «мономерном коэффициенте» трения ζ_0 , характеризующем сопротивление, испытываемое при перемещении сегмента цепи, пересчитанное на величину мономерного звена. Согласно [1]

$$\eta_0 = F(X) \cdot \zeta_0,$$

где $F(X)$ – функция, зависящая от молекулярного веса цепи и концентрации полимера в растворе. Для $\varphi_2 = 1$ вид зависимости $F(M)$ для ПБ с такой же микроструктурой, как и у исследованных образцов, таков

$$F(X) = 3,5 \cdot 10^8 \cdot (M/5600)^{3,4} \quad (9)$$

Отсюда по приведенным выше результатам измерения η_0 получаем, что для мономерного звена ПБ $\lg \zeta_0 = -7,0 \pm 0,2$. Значения ζ_0 по результатам диффузионных измерений определяются, как $\zeta_0 = kT/D(0)$, где $D(0)$ – значение коэффициента диффузии при $\varphi_2 = 1$. Полученные различными способами значения ζ_0 могут быть сопоставлены с величинами

ζ_0 , полученными из приведенных выше результатов измерения скорости диффузии молекул с различными молекулярными весами и дополнительными литературными данными. Такое сопоставление приведено в табл. 2,

Таблица 2

Мономерные коэффициенты трения для различных диффундирующих молекул

Растворитель	M_0	$lg \zeta_0$	Литера- турса
ДГФ	360	-6,09	*
Гексадекан	226	-6,68	[17]
1,1-Дифенилэтан	183	-6,73	[17]
МН	142	-6,78	*
Гексан	86	-7,12	[18]
Пентан	72	-7,19	[18]
Мономерное звено	54	-7,05	*

* Значения ζ_0 , полученные в данной работе.

причем интересно, что наблюдается корреляция изменений значений $\zeta_0 = -4,25 \cdot 10^{-8} \exp(M_0/122)$, рассчитанных различными способами и молекулярным весом M_0 диффундирующей молекулы.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 61, 1968.
2. J. E. Tanner, Macromolecules, 4, 748, 1971.
3. B. E. Древаль, А. Я. Малкин, А. А. Тагер, Г. В. Виноградов, Europ. Polymer J., 9, 85, 1973.
4. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 2091, 1966.
5. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. К. Блинова, С. И. Сергеенков, М. П. Забутина, Л. В. Титкова, Ю. Г. Яновский, Европ. Polymer J., 4, 944, 1973.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, сб. 30, 1965, стр. 300.
7. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1902, 1966.
8. С. Д. Герцикен, И. Я. Дехтар, Диффузия в металлах и сплавах, Физматгиз, 1960, стр. 33.
9. И. С. Пронин, Приборы и техника эксперимента, 1971, № 6, 111.
10. И. С. Пронин, А. А. Вашман, Ж. структ. химии, 11, 1115, 1970.
11. В. И. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 354.
12. R. J. Bearman, J. Phys. Chem., 65, 1961, 1961.
13. Р. М. Васенин, Ж. физ. химии, 43, 1201, 1969.
14. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 387.
15. H. Fujita, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 1, 1961.
16. J. T. Gruber, G. Kraus, J. Polymer Sci., 8, A-2, 797, 1970.
17. C. Wong, J. Schrag, J. Ferry, J. Polymer Sci., 8, A-2, 991, 1970.
18. M. Mozisec, J. of the IRI, 1971, № 2, 72.