

УДК 541.64:536.7:539.55

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВА  
ПОЛИСТИРОЛОВ С ИЗМЕНЕННОЙ СТРУКТУРОЙ**

**Привалко В. П., Андрианова Г. П., Бесклубенко Ю. Д.,  
Нарожная Е. П., Липатов Ю. С.**

Измерены значения вязкости расплава  $\eta_0$  при  $483^\circ\text{K}$ , а также температур стеклования  $T_g$ , удельного объема  $V_0$  и сжимаемости  $\beta_0$  в диапазоне температур  $385-470^\circ\text{K}$  для узких и широких фракций исходных образцов полистирола и образцов, полученных выпариванием растворителя из разбавленных растворов. Показано, что экспериментально наблюдаемое падение  $\eta_0$  в 15–20 раз и понижение  $\beta_0$  на 7–10% в образцах, полученных выпариванием растворителя из разбавленных растворов, по сравнению с исходными образцами ПС связано не с пластифицирующим действием растворителя, а с возникновением микрогетерогенной структуры расплава в виде частично перекрывающихся макромолекулярных клубков и исключением из системы зацеплений с большими временами релаксации.

Судя по данным некоторых структурных исследований последних лет (см., например, [1]), среднеквадратичные размеры макромолекул линейных полимеров в блочном аморфном состоянии близки к «невозмущенным» размерам, которыми обладает изолированная полимерная цепочка в идеальном растворителе. Этот результат формально подтверждает представление о полном взаимном перекрывании макромолекулярных клубков в блоке, являющемся теоретическим обоснованием концепции «зацеплений», которой отводится ключевая роль в интерпретации реологического поведения расплавов и концентрированных растворов полимеров [2]. Однако существуют определенные экспериментальные данные, которые не могут быть объяснены с позиции равномерной сетки зацеплений. К их числу относятся описанные в работах [3, 4] явления необратимого падения эффективной вязкости и «кажущейся» энергии активации вязкого течения расплавов некоторых линейных полимеров в результате специфических структурных изменений, сопровождающих удаление растворителя из концентрированных растворов. Принимая во внимание, что «механические» (межмолекулярные) зацепления представляют собой дефекты молекулярной упаковки [5, 6], следует ожидать, что изменение относительного содержания некоторых видов зацеплений в результате аналогичной обработки полимера приведет к изменению не только реологических характеристик расплава, но и его равновесных свойств, в частности сжимаемости. С целью экспериментальной проверки этого предположения нами были проведены параллельные исследования вязкости и некоторых термодинамических свойств ряда полистиролов с широким и узким молекулярно-массовым распределением в зависимости от условий их предварительной обработки.

Объектами исследования служили четыре узкие фракции атактического полистирола (ПС-у) со средневязкостными значениями молекулярных масс от  $1 \cdot 10^5$  до  $3,8 \cdot 10^5$  и два полидисперсных образца (ПС-ш) со значениями  $M_w = 2,8 \cdot 10^5$  и  $5,0 \cdot 10^5$ . Обозначения и некоторые характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. Эти образцы растворяли в *n*-ксилоле («хороший» растворитель для поли-

стирола) при различных концентрациях и затем удаляли последний либо путем лиофильной сушки замороженного раствора, либо медленным выпариванием при комнатной температуре, после чего образцы вакуумировали при 330° К в течение многих суток до постоянной массы. Образцы, прошедшие процесс растворения, в дальнейшем будем обозначать символом рПС с соответствующими цифрами, отвечающими табл. 1. Измерения вязкости проводили на вискозиметре МВ-2 при температуре 462±1° К в интервале значений напряжения сдвига от 1·10<sup>3</sup> до 2·10<sup>4</sup> Па. Удельный объем расплавов в диапазоне температур 375–470° К и давлений 20–200 МПа определяли в режиме изохорного охлаждения с помощью экспериментальной методики, описанной в работах [7, 8]. Погрешности измерения удельного объема и давления оцениваются в 5·10<sup>-7</sup> кГ/м<sup>3</sup> и 1 МПа соответственно. Удельную

Таблица 1

Характеристики исследованных образцов

Образец	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Образец	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
ПС-1у	1,0	1,15	ПС-4у	3,8	1,22
ПС-2у	1,5	1,10	ПС-1ш	2,8	—
ПС-3у	2,0	1,14	ПС-2ш	5,0	—

теплоемкость при нормальном давлении в диапазоне температур 310–480° К исследовали по методу диатермической оболочки [9] с погрешностью порядка 45·10<sup>-3</sup> кДж/кГ·К. Значения температур стеклования определяли по скачку теплоемкости  $\Delta C_p$  с погрешностью около 1° К.

**Вязкость расплавов узких фракций.** Согласно существующим представлениям [2], резкий излом на графиках зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg M$  ( $\eta_0$  — наибольшая ньютоновская вязкость расплава,  $M$  — молекулярная масса образца) при некотором «критическом» значении молекулярной массы  $M_{kp}$  объясняют образованием в расплаве сплошной сетки межмолекулярных зацеплений. Если получить достаточно разбавленный раствор полимера, в котором взаимное перекрывание клубков полностью отсутствует, и затем постепенно повышать его концентрацию путем удаления растворителя, то при переходе в блочное состояние в принципе может реализоваться одна из последующих возможных ситуаций.

1. Благодаря эффекту взаимного проникновения клубков полностью восстановилась исходная сетка зацеплений и поэтому значения вязкостей расплава (и соответственно  $M_{kp}$ ) исходного образца (ПС) и образца, полученного из раствора (рПС), будут совпадать \*.

2. Макромолекулярные клубки являются взаимно непроницаемыми, т. е. сетка межмолекулярных зацеплений в расплаве полностью отсутствует. В этом случае благодаря нулевому вкладу зацеплений значения вязкости рПС будут зависеть только от длины молекулярной цепочки и поэтому должны попасть на продолжение линейной «низкомолекулярной» ветви графика  $\lg \eta_0 - \lg M$  в область  $M > M_{kp}$ . Иначе говоря, характерный излом на графике в указанных координатах будет отсутствовать, что соответствует  $M_{kp}$ .

3. Благодаря частичному взаимному перекрыванию макромолекулярных клубков зацепления оказываются локализованными главным образом по их периферии. В результате вязкость расплавов высокомолекулярных фракций рПС понизится приблизительно на одну и ту же величину, а значение  $M_{kp}$  сместится в область более высоких молекулярных масс по сравнению с ПС.

Результаты проведенных нами измерений наибольшей ньютоновской вязкости расплавов четырех узких фракций ПС при 463° К представлены в виде графиков зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg M$  на рис. 1. Этот рисунок получен

\* Такая ситуация действительно имеет место, если растворение полимера проводят в «плохом» растворителе [3]. В этом случае вязкость расплава рПС оказывается практически совпадающей с вязкостью исходного расплава.

следующим образом. Верхнюю часть графика строили по литературным данным [10], начиная от  $M_{kp}$ , приблизительно равного  $4 \cdot 10^6$ , а нижняя ветвь была проведена, начиная от  $M_{kp}$ , под обычным углом, отвечающим области низких молекулярных масс. Светлыми точками показаны результаты наших измерений вязкости ПС, которые, как мы видим, количественно согласуются с литературными данными. Зачерненные точки, отве-

Рис. 1. Зависимость вязкости расплава исходных образцов ПС (1) и образцов рПС (2) от молекулярной массы

Рис. 2. Зависимость удельного объема (а) и сжимаемости (б) образцов ПС-3у (1), рПС-3у (1'), ПС-1ш (2), рПС-1ш (2'), ПС-2ш (3) и рПС-2ш (3') от температуры; 3'' - образец рПС-2ш, полученный из раствора в хлористом метилене

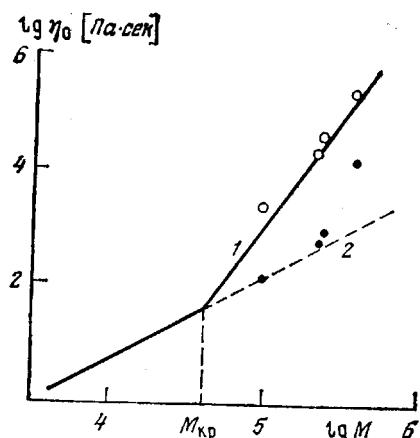


Рис. 1

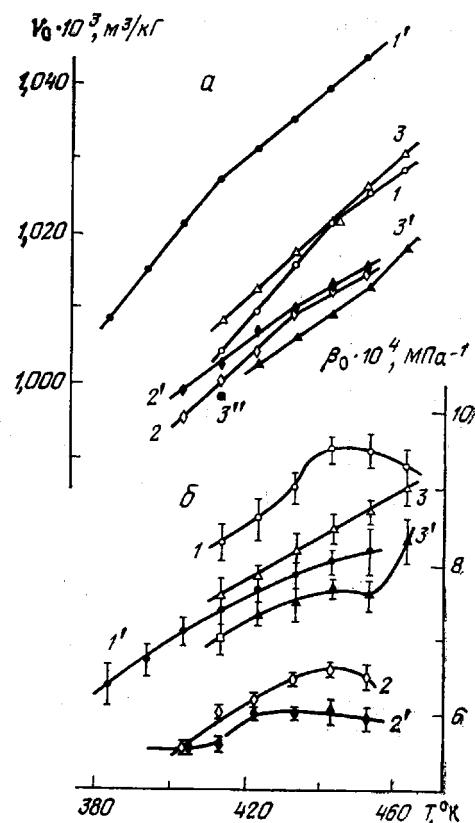


Рис. 2

чающие вязкости рПС, для двух низкомолекулярных фракций хорошо укладываются на продолжение нижней ветви графика, а для более высокомолекулярных образцов наблюдается более сильная зависимость вязкости от молекулярной массы. Наблюданное экспериментальное смещение  $M_{kp}$  образцов рПС в сторону более высоких значений  $M$ , свидетельствующее об уменьшении концентрации узлов сетки зацеплений в единице объема полимера, находится в согласии с моделью частично перекрывающихся макромолекулярных клубков [6].

Однако следует иметь в виду, что падение вязкости, возрастание  $M_{kp}$  (а также уменьшение «кажущейся» энергии активации вязкого течения  $\Delta E$  [4]) может быть в принципе следствием изменения густоты сетки зацеплений благодаря не только изменению структуры расплава, но и пластифицирующему действию микроколичеств растворителя, оставшегося в полимере после вакуумирования. Реальность последнего эффектакосвенно подтверждается понижением температуры стеклования  $T_c$  образцов рПС по сравнению с исходными образцами\* (табл. 2). Величину

\* Обращает на себя внимание чрезвычайно резкий эффект понижения температуры стеклования сравнительно с количеством возможных остатков следов неудаленного растворителя, что может быть только в случае не молекулярной, а структурной пластификации [11].

падения изотермических значений вязкости в результате понижения  $T$ , можно оценить с помощью уравнения Фогеля — Таммана [2]

$$\eta_0 = A \exp [B/(T - T_0)], \quad (1)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $T_0$  — «материальные» константы жидкости, если принять, что в области малых содержаний растворителя значения  $A$  и  $B$ , а также разности  $T_c - T_0$  остаются такими же, как в блочном образце. Таким образом, на основании уравнения (1) можно записать

$$\eta_0/\eta_0' = \exp [B(T_0 - T_0')/(T - T_0)(T - T_0')], \quad (2)$$

где символы со штрихом относятся к пластифицированному образцу. Далее, производя логарифмирование и дифференцирование уравнения (1)

Таблица 2  
Термодинамические параметры исследованных образцов

Образец	$T_c$ , °К	$\Delta C_p$ , кДж/кГ·К	$V_\infty \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кГ	$V_h \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /моль	$\epsilon_h/k$ , °К	$\sigma$
ПС-3у	361	0,26	0,860	19,1	535	1,59
рПС-3у	330	0	0,720	11,5	260	1,41
ПС-1ш	360	0,33	0,870	15,9	460	2,09
рПС-1ш	337	0,30	0,880	16,1	475	2,25
ПС-2ш	365	0,28	0,890	22,3	920	0,85
рПС-2ш	358	0,30	0,870	18,7	460	2,11

по  $1/T$ , находим следующее уравнение для определения  $\Delta E$

$$\Delta E = \partial \ln \eta_0 / \partial (1/RT) = RB / [(T - T_0)/T]^2, \quad (3)$$

откуда получаем выражение для оценки величины падения кажущейся энергии активации вязкого течения

$$\Delta E / \Delta E' = [(T - T_0') / (T - T_0)]^2 \quad (4)$$

Подставляя в уравнения (2) и (4) численные значения  $T = 473$ °К,  $B = 1760$ °К,  $(T_c - T_0) = T_c' - T_0' = 60$ °К [10], а также значения  $T_c$  из табл. 2, находим для фракции ПС-3у  $\eta_0/\eta_0' = 5,7$  и  $\Delta E/\Delta E' = 1,4$ . Аналогичные величины были получены и для других образцов рПС. Проведенные расчеты показывают, таким образом, что хотя возможное присутствие следов *n*-ксилола, которое может быть ответственным за наблюдаемое понижение  $T_c$ , сказывается на численных значениях  $\eta_0$  и  $\Delta E$ , однако величина этого эффекта в 2–3 раза меньше наблюдаемого экспериментально. Иначе говоря, различие между расчетными и экспериментальными значениями падения вязкости и энергии активации вязкого течения можно объяснить, лишь приняв, что в зависимости от предыстории образца меняется его структура в расплаве, которая приводит, как и в случае действия олигомерных микродобавок [12], к исключению длинновременных зацеплений.

**Термодинамические свойства расплава.** Роль зацеплений не ограничивается их влиянием на вязкость расплава, поскольку в структурном отношении они могут рассматриваться как дефекты молекулярной упаковки. По этой причине следует ожидать, что изменение относительного содержания (или структуры) зацеплений в единице объема полимера будет сопровождаться изменением его термодинамических характеристик, чувствительных к плотности упаковки, в первую очередь удельного объема и сжимаемости.

На рис. 2 представлены графики температурной зависимости удельного объема  $V_0$  и коэффициента изотермической сжимаемости  $\beta_0$  при нормальном давлении для некоторых образцов. Значения  $\beta$  определяли по формуле [13]

$$\beta = -0,0894 V_0 / V(p+B), \quad (5)$$

где  $B$  – параметр уравнения Тейта, описывающего изотермическую зависимость удельного объема  $V$  от давления  $p$ . Численные значения  $V_0$  подбирали таким образом, чтобы обеспечить постоянство  $B$  в диапазоне  $p=20-200 \text{ МПа}$ . Погрешность найденных значений  $V_0$  не превышает  $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кГ}$ .

При анализе экспериментальных данных, показанных на рис. 2, обращают на себя внимание следующие два обстоятельства. Во-первых, сжимаемость всех образцов рПС на 5–10% ниже, чем у соответствующих им образцов ПС. Этот результат качественно согласуется с предсказаниями моделей, предполагающих полное или частичное отсутствие перекрывания клубков в расплаве. Во-вторых, отсутствует однозначное соответствие между значениями  $V_0$  и  $\beta_0$ . Так, исходный полидисперсный образец ПС-1ш имеет приблизительно такой же удельный объем, как и образец ПС-2ш, но существенно (на 7–10%) более высокую сжимаемость. Кроме того, изотермические значения для образцов рПС могут повышаться (почти на 2% для узкой фракции ПС-3у), несколько понижаться или оставаться практически неизменными (для полидисперсных образцов ПС-2ш и ПС-1ш соответственно) по сравнению с удельным объемом исходных образцов, хотя последние, как уже отмечалось, всегда обладают более высокой сжимаемостью. Согласно существующим представлениям [14], сжимаемость жидкостей изменяется симбатно величине свободного объема  $V_f = V_0(T) - V_\infty$ , где  $V_\infty$  – так называемый «занимаемый» объем, соответствующий удельному объему гипотетической аморфной структуры при плотнейшей упаковке молекул. По этой причине значения  $V_0$  и  $\beta_0$  для образцов ПС и рПС, вообще говоря, следует сравнивать между собой не при одной и той же температуре, а при равных значениях свободного объема. При  $V_\infty = \text{const}$  и одинаковых температурных коэффициентах удельного объема этому условию удовлетворяют «соответственные» температуры, приблизительно равнодistantные от соответствующих температур стеклования. Смещение графиков  $V_0(T)$  для образцов рПС в сторону повышенных температур на отрезки, равные разностям между значениями  $T_c$  образцов ПС и рПС, позволяет достичь удовлетворительного совпадения значений  $V_0$  для образцов ПС-3у и рПС-3у, тогда как различие между значениями  $V_0$  для остальных образцов ПС и рПС усиливается. Этот эффект в еще большей степени проявляется при аналогичной обработке данных для  $\beta_0$ . Полученный результат можно объяснить тем, что изменение структуры полимера влияет на значения не только  $V_0(T)$ , но и  $V_\infty$ .

В настоящее время известно довольно большое число различных способов оценки  $V_\infty$  [15, 16]. Для получения сопоставимых данных при определении этого параметра для исследованных нами систем мы воспользовались уравнением состояния для «дырочной» модели Хираи – Эйринга [7, 17]

$$V_0(T) = V_\infty [1 + \sigma^{-1} \exp(-x)] \quad (6)$$

В этом уравнении  $x = (\varepsilon_h + pV_h)/kT$ ,  $\varepsilon_h$  и  $V_h$  – энергия образования и модельный объем дырки,  $\sigma$  – параметр, учитывающий изменение энтропии системы в результате образования дырки,  $k$  – постоянная Больцмана. Численные значения параметров уравнения (6) для полимеров исследованного ряда, рассчитанные графическим методом [7], приведены в табл. 2, из которой видно, что значения  $V_\infty$  сравнительно слабо зависят как от полидисперсности образца, так и от способа его получения (исключение составляет образец рПС-3у). Отсюда следует, что величина сжимаемости

образца зависит не только от  $V_0(T)$  и  $V_\infty$ . Действительно, дифференцируя уравнение (6) по  $p$ , находим

$$\beta = -1/V_0(T) (\partial V/\partial p)_T = -[V_\infty V_0/V_0(T) \sigma kT] \exp(-x) \quad (7)$$

Как видно из последнего выражения, сжимаемость существенно зависит также от параметров  $V_h$ ,  $\epsilon_h$  и  $\sigma$ , численные значения которых могут варьироваться в довольно широких пределах (табл. 2).

Наблюдаемое для всех образцов рПС резкое падение сжимаемости свидетельствует об уменьшении относительного содержания рыхлоупакованных участков (засцеплений) в единице объема расплава, что должно приводить к повышению плотности системы. Такой эффект действительно наблюдается при соответственных температурах для полидисперсных образцов, в то время как для образцов ПС-Зу и рПС-Зу значения  $V_0$  при этих условиях, как отмечалось выше, практически совпадают. По нашему мнению, обнаруженное различие в характере зависимости удельного объема образцов с различным ММР от предыстории расплава можно объяснить на примере следующей модели. Для простоты предположим, что макромолекулярные клубки представляют собой твердые сферы. При одинаковой плотности материала сфер (и соответственно сжимаемости) удельный объем системы, состоящей из равновеликих сфер, будет более высоким, чем системы из полидисперсных сфер, поскольку степень заполнения объема (т. е. коэффициент упаковки) сферами в последнем случае будет, очевидно, заметно выше. В то же время величина сжимаемости для обеих систем должна быть одинаковой вследствие того, что она определяется лишь свойствами материала сфер, который предполагается одинаковым. Эта простая модель позволяет качественно объяснить результаты исследования удельного объема и сжимаемости расплава образцов рПС с позиций модели слабо перекрывающихся макромолекулярных клубков.

Таким образом, на основании проведенного выше анализа результатов изучения реологических и термодинамических свойств расплавов узких фракций и полидисперсных образцов полистирола с различной предысторией можно сделать общий вывод о том, что необратимое падение вязкости и сжимаемости расплава образцов, полученных из раствора, связано с возникновением микрогетерогенной структуры расплава в виде частично перекрывающихся макромолекулярных клубков и исключением из системы засцеплений с большими временами релаксации.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР  
Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
20 II 1978

#### Литература

1. H. Benoit, J. Macromolec. Sci., B12, 27, 1976.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.
3. G. P. Andrianova, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 95, 1975.
4. Г. П. Андрианова, Е. Л. Нарожная, Высокомолек. соед., B19, 379, 1977.
5. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A18, 991, 1976.
6. V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov, A. P. Lobodina, J. Macromolec. Sci., B11, 441, 1975.
7. В. П. Привалко, Ю. Д. Бесклубенко, Ю. С. Липатов, С. С. Демченко, Г. И. Хмеленко, Высокомолек. соед., A19, 1744, 1977.
8. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Д. Бесклубенко, Г. И. Хмеленко, Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 33.
9. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1977.
10. А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. Н. Кулезнев, Г. И. Файдель, Полистирол, «Химия», 1975, стр. 181.
11. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A13, 266, 1971.
12. Г. П. Андрианова, А. И. Исаев, Высокомолек. соед., A15, 1852, 1973.
13. J. G. Curro, Rev. Macromolec. Chem., C11, 1321, 1974.

14. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 2-nd ed. by Wiley, N. Y., 1970.
  15. R. N. Haward, in The Physics of Glassy Polymers, ed. by R. N. Haward, N. Y., 1972, p. 1.
  16. Yu. S. Lipatov, V. P. Privalko, J. Macromolec. Sci., B7, 471, 1973.
  17. N. Hirai, H. Eyring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
- 

## THERMODYNAMICAL PROPERTIES AND VISCOSITY OF A MELT OF POLYSTYRENES WITH VARIABLE STRUCTURE

*Privalko V. P., Andrianova G. P., Besklubenko Yu. D.,  
Narozhnaya E. P., Lipatov Yu. S.*

### Summary

The values of melt viscosity  $\eta_0$  have been measured at 463° K, as well as the glass temperature  $T_g$ , specific volume  $v_0$  and compressibility  $\beta_0$  in the range of temperatures 385–470° K for narrow and wide fractions of polystyrene specimens and the specimens obtained by evaporation of solvent from dilute solutions. It is shown that the drop of  $\eta_0$  in 15–20 times observed experimentally and decrease of  $\beta_0$  in 7–10% in specimens obtained by evaporation of solvent from dilute solutions as compared to the initial PS specimens, are related not to the plasticizing action of solvent, but to the appearance of microheterogeneous structure of melt in the form of partially overlapping macromolecular clews and the exclusion from the system of the meshes with large relaxation times.

---