

УДК 541.64:539.55

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ
В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ*Чистов С. Ф., Скороходов И. И., Шуралева З. В.*

Для описания концентрационной зависимости вязкости смесей полимергомологов предложено соотношение: $\eta_{cm}^a = \sum_i w_i \eta_i^a$, где η_{cm} и

η_i — соответственно вязкости смеси и компонентов, w_i — весовые доли компонентов, a — постоянная. Применимость этого соотношения проверена с использованием литературных данных по вязкости смесей различных полимеров. Показана возможность применения уравнения с фиксированным значением a для описания свойств смесей однотипных полимеров.

Со смесями полимеров, в частности полимергомологов, приходится сталкиваться во многих областях современной техники и технологии. В связи с этим значительный интерес представляет нахождение закономерностей, с помощью которых можно было бы предсказывать значения вязкости смесей полимеров, располагая минимумом информации об исходных компонентах, в пределе — только о величинах их вязкости.

В настоящей работе для описания концентрационной зависимости вязкости смесей полимергомологов предложено выражение

$$\eta_{cm}^a = \sum_i w_i \eta_i^a, \quad (1)$$

где η_{cm} и η_i — значения ньютоновской вязкости смеси и компонентов соответственно, w_i — весовые доли компонентов, a — постоянная.

Это соотношение можно получить из следующих соображений. Средневесовая молекулярная масса смеси полимеров по определению равна

$$\bar{M}_{w_{cm}} = \sum_i w_i \bar{M}_{w_i}, \quad (2)$$

где $\bar{M}_{w_{cm}}$ и \bar{M}_{w_i} — средневесовые молекулярные массы смеси и компонентов соответственно. С другой стороны, известно [1—4], что для всех или почти всех классов полимеров с удовлетворительной точностью выполняется соотношение

$$\eta = A \bar{M}_w^\alpha, \quad (3)$$

где A и α — постоянные для данного полимергомологического ряда. Если выразить $\bar{M}_{w_{cm}}$ и \bar{M}_{w_i} через соответствующие значения вязкости, используя соотношение (3) и подставить полученные выражения в соотношение (2), то в результате получим выражение (1).

Как известно [1—4], для всех полимеров на зависимости (3) в области некоторого значения $\bar{M}_w = M_c$, получившего название критического, наблюдается перегиб, причем до и после перегиба постоянные в уравнении (3) имеют разные значения. Поэтому следует различать три случая: ком-

поненты смеси обладают молекулярными массами, меньшими M_c (докритические смеси); компоненты обладают молекулярными массами, большими M_c (закритические смеси), и промежуточный случай, когда смесь составлена из компонентов, имеющих до- и закритические молекулярные массы (переходные смеси).

Для до- и закритических смесей следует ожидать строгого выполнения соотношения (1), причем постоянная a должна принимать значения 1/1,5 и 1/3,4 соответственно [1]. Для переходных смесей соотношение (1) должно носить приближенный характер; следует ожидать некоторого среднего значения постоянной a и худшего согласия с экспериментом, чем для до- и закритических смесей.

Для проверки предлагаемой концентрационной зависимости нами были использованы литературные данные по ньютоновской вязкости бинарных смесей полимергомологов [4–11]. Постоянную a можно определить, используя два подхода. Во-первых, можно подбирать значение $a=a_1$ из условия наилучшего спрямления экспериментальных зависимостей в координатах $(\eta_{cm}^a - \eta_1^a) / (\eta_2^a - \eta_1^a) - w_2$, которые естественным образом возникают после преобразования уравнения (1) для бинарной смеси к виду: $(\eta_{cm}^a - \eta_1^a) / (\eta_2^a - \eta_1^a) = w_2$, где w_2 — весовая доля высоковязкого компонента.

В этом случае наилучшая в указанных координатах аппроксимация экспериментальных данных прямой, проходящей через точки, отвечающие компонентам, достигается при условии

$$\sum_l \left(\frac{\eta_{cm_l}^a - \eta_1^a}{\eta_2^a - \eta_1^a} - w_{2l} \right)^2 = \min \quad (4)$$

Во-вторых, можно подбирать значения постоянной $a=a_2$ из условия наилучшего описания экспериментальных данных уравнением (1) в координатах $\eta - w_2$, что равносильно требованию

$$\sum_l \left\{ \frac{[\eta_1^a + (\eta_2^a - \eta_1^a) w_{2l}]^{1/a} - \eta_{cm_l}}{\eta_{cm_l}} \right\}^2 = \min \quad (5)$$

Оказалось, что в подавляющем большинстве случаев оба способа приводят к одним и тем же значениям постоянной a , хотя иногда наблюдали расхождение, не превышающее, однако 0,05.

На рис. 1–3 показано, как экспериментальные данные удовлетворяют зависимости (1) при использовании значений a_1 *. Из рисунков следует, что зависимость (1) хорошо описывает данные по концентрационной зависимости вязкости в самых различных системах: смесях полидиметилсилоксанов и додекаметилпентасилоксана, смесях полидиметилсилоксанов и смесях органических полимеров различной природы. Как и ожидалось, зависимость (1) наиболее точно описывает данные по вязкости до- и закритических смесей. В этих случаях среднеквадратичные величины относительных погрешностей ($\bar{\Delta}_1$), полученные при использовании значения $a=a_1$, колеблются в пределах 1–8 и 2–12% соответственно.

Для смесей переходного типа величины $\bar{\Delta}_1$ составляют 10–20%, причем их возрастание происходит в основном за счет систематического отклонения экспериментальных данных от зависимости (1): в области малых значений w_2 результаты эксперимента несколько выше, а в области больших значений w_2 — несколько ниже значений, рассчитанных по зависимости (1).

* Нахождение величин a_1 , a_2 и соответствующих им среднеквадратичных величин относительных отклонений экспериментальных данных от зависимости (1) ($\bar{\Delta}_1$ и $\bar{\Delta}_2$) произведено О. И. Минасян, в связи с чем авторы выражают ей свою признательность.

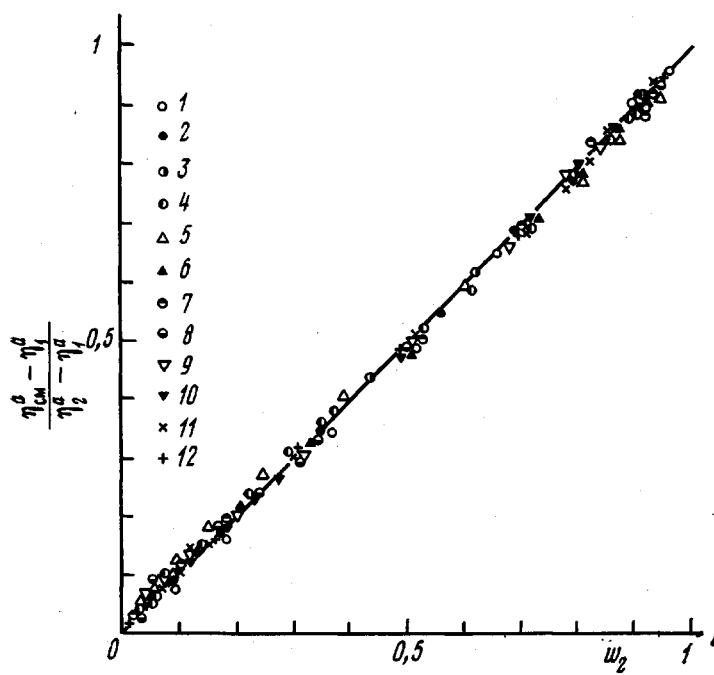


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости в смесях полидиметилсилоксанов с додекаметилпентасилоксана при 30° по данным [4]

Значения средневязкостной молекулярной массы полидиметилсилоксана M_{η_2} и α :
 1 — 1150 и 0,01; 2 — 2900 и 0,03; 3 — 5100 и 0,08; 4 — 10 300 и 0,13; 5 — 22 000 и 0,13; 6 — 33 400 и 0,11; 7 — 57 000 и 0,15; 8 — 80 500 и 0,15; 9 — 105 000 и 0,15; 10 — 140 000 и 0,15; 11 — 206 000 и 0,15; 12 — 450 000 и 0,15

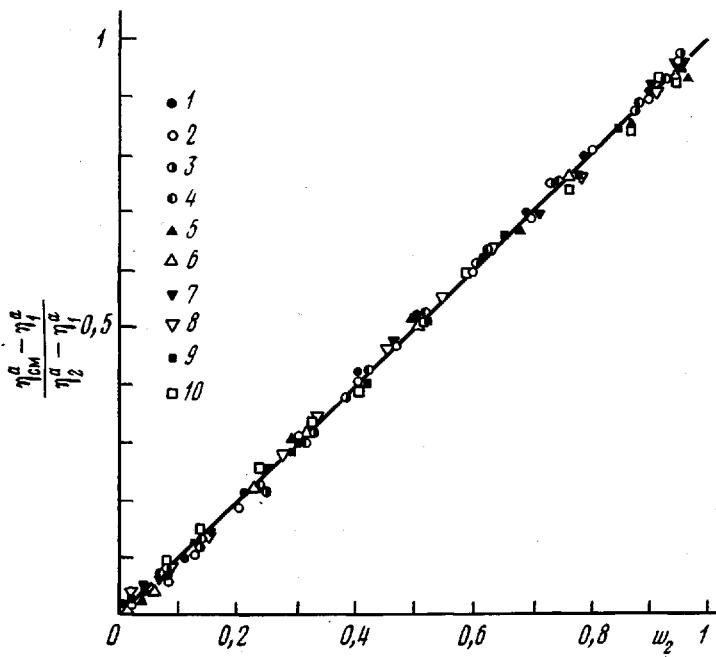


Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости в бинарных смесях полидиметилсилоксанов при 30° по данным [5]

Значения M_{η_1} , M_{η_2} и α : 1 — 2900, 410 000 и 0,19; 2 — 10 300, 410 000 и 0,22; 3 — 2900, 206 000 и 0,19; 4 — 10 300, 206 000 и 0,21; 5 — 33 400, 450 000 и 0,20; 6 — 80 500, 450 000 и 0,20; 7 — 140 000, 450 000 и 0,28; 8 — 33 400, 206 000 и 0,18; 9 — 80 500, 206 000 и 0,28; 10 — 140 000, 206 000 и 0,57

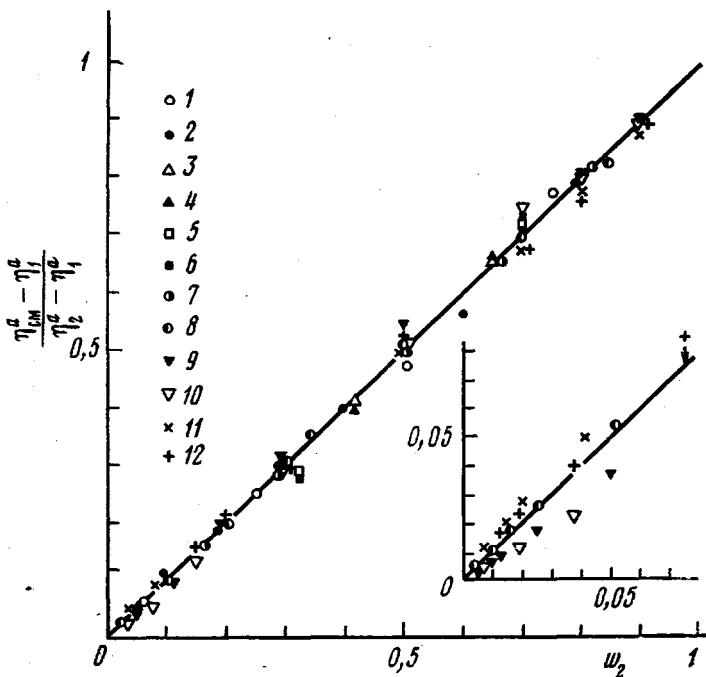


Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости в бинарных смесях полистиролов [11] (1), поливинилацетатов [9] (2–6), полидекаметиленадипинатов [6, 7] (7), диэтилсукцината с полидекаметиленадипинатом [6, 7] (8), линейных (9, 10) и разветвленных полиэтиленов (11, 12) с воском [8]

Значения температуры (°С) и a : 1 – 227 и 0,32; 2 – 40 и 0,02; 3 – 75 и 0,24; 4 – 40 и 0,24; 5 – 75 и 0,30; 6 – 40 и 0,34; 7 – 109 и 0,20; 8 – 79 и 0,13; 9 – 150 и 0,21; 10 – 150 и 0,22; 11 – 150 и 0,065; 12 – 150 и 0,10

Использованные в настоящей работе данные [4–11] были обработаны также с использованием предложенных в работах [12–14] и [5] зависимостей

$$\eta_{\text{см}} = v_1 \lambda_1 \eta_1 + v_2 \lambda_2 \eta_2, \quad (6)$$

где v_1, v_2 – объемные доли компонентов, а λ_1, λ_2 – параметры, рассчитанные из гидродинамических характеристик их молекул, и

$$\lg \eta_{\text{см}} = \frac{v_1(1-b)}{1-bv_1} \lg \eta_1 + \frac{v_2}{1-bv_1} \lg \eta_2, \quad (7)$$

где b – параметр, зависящий от молекулярных масс компонентов.

Из сопоставления полученных при использовании соотношений (6) и (7) среднеквадратичных величин относительных отклонений экспериментальных данных от расчетных ($\bar{\Delta}_3$ и $\bar{\Delta}_4$ соответственно) с величиной $\bar{\Delta}_2$ следует, что зависимость (1) описывает экспериментальные данные гораздо лучше, чем уравнение (6), выведенное только для закритических смесей ($\bar{\Delta}_3 = (2-5)\bar{\Delta}_2$), и примерно с той же точностью, что и уравнение (7), несколько уступая последнему лишь в случае переходных смесей. В этом случае $\bar{\Delta}_4$ не превышает 13 %, тогда как $\bar{\Delta}_2$ составляет 11–20 %.

Далее оказалось, что для однотипных смесей значения постоянной a в общем варьируются не особенно сильно. При этом во многих случаях для суммы (5) наблюдается пологий минимум в функции от параметра a . Отмеченные обстоятельства указывают на возможность описания концентрационной зависимости вязкости однотипных смесей полимергомологов зависимостью (1) с «универсальным» значением параметра a . Так, например, концентрационная зависимость вязкости смесей полидиметилсилик-

санов и додекаметилпентасилоксана может быть описана соотношением (1) при $a=0,15$, причем $\Delta=11,5$. При $a=0,18$ зависимость (1) описывает вязкость всех смесей, изученных в работах [5–11] (136 экспериментальных точек) со среднеквадратичной величиной относительного отклонения 14%. Если же из этой совокупности исключить смеси переходного типа, то оставшиеся данные для критических смесей (75 экспериментальных точек) описываются соотношением (1) при $a=0,19$, а величина Δ в этом случае равна 11%. Отметим также, что экспериментальные данные для критических смесей органических полимеров, приведенные в работах [6–11], описываются соотношением (1) при $a=0,18$ и $\Delta=14,5\%$, в то время как предложенное в [15] соотношение

$$\eta_{\text{см}} = \eta_1(1-w_2) \left(1-w_2+w_2 \frac{\bar{M}_{n_1}}{\bar{M}_{n_2}}\right)^{\frac{\alpha-\beta}{2}} + \\ + \eta_2 w_2 \left(w_2 + \frac{\bar{M}_{n_2}}{\bar{M}_{n_1}} - w_2 \frac{\bar{M}_{n_2}}{\bar{M}_{n_1}}\right)^{\frac{\alpha-\beta}{2}} \quad (8)$$

где \bar{M}_{n_i} — среднечисленные молекулярные массы компонентов, а α и β — постоянные для данного класса полимеров, описывает эти данные со среднеквадратичной величиной относительного отклонения 18,5%.

Из сказанного становится ясным, что соотношение (1) способно описывать экспериментальные данные для смесей самых различных полимергомологов, по-видимому, в широком интервале температур (выше температур стеклования компонентов) с достаточно высокой точностью. Несомненным достоинством соотношения (1) по сравнению с известными является его простота, а также то, что его применение требует лишь знания вязкости компонентов смеси.

Аддитивный характер зависимости (1) по отношению к составу открывает возможность построения на его основе простых и удобных в использовании nomogramm, что особенно важно для практики. Показанная выше возможность придать зависимости (1) ту или иную степень универсальности путем фиксации значения постоянной a для широкого круга смесей при незначительном понижении точности позволяет широко использовать это соотношение для оценки вязкости еще не исследованных смесей полимергомологов.

Соотношение (1) может быть использовано и для описания вязкости многокомпонентных смесей. Это положение иллюстрируют результаты расчета вязкости многокомпонентных смесей полидиметилсилоксанов, приведенные в таблице. Данные для смесей IV–VII были получены в результате фракционирования, выполненного М. В. Соболевским, А. Г. Кузнецовой и Г. Г. Пчелинцевой. Расчет вязкости смесей проводили по соотношению (1) при $a=0,18$, а также по соотношению

$$\lg \eta_{\text{см}} = \sum_i w_i \lg \eta_i \quad (9)$$

Видно, что соотношение (1) описывает представленные в таблице данные с отклонением не более 8% и является значительно более точным, чем часто применяемое соотношение (9).

Это вполне естественно, поскольку соотношение (9) может быть получено из (1) при ограничении различия в значениях вязкости компонентов. Действительно, если переписать (1) в виде $e^{a \ln(\eta_{\text{см}} / \eta_i)} = \sum_i w_i e^{a \ln(\eta_i / \eta_i)}$

и разложить экспоненты в ряд, получим:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} [a \ln(\eta_{cm}/\eta_i)]^k = \sum_i w_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} [a \ln(\eta_i/\eta_i)]^k$$

(здесь η_i — вязкость наименее вязкого компонента). Если потребовать теперь выполнения условия $\eta/\eta_i \ll e^{1/a}$, ограничивающего различия в значениях вязкости компонентов (из которого, в частности, следует $a \ln(\eta_i/\eta_i) \ll 1$) и пренебречь на этом основании в последнем выражении всеми членами разложения, кроме линейных по $a \ln(\eta_i/\eta_i)$, получим соотношение (9).

Состав смесей полидиметилсилоксанов, их экспериментальные и рассчитанные по соотношениям (1) и (9) значения вязкости при 20°

Обозна- чение смеси	Характеристики компонентов смеси		Значения вязкости смеси, спусы			$\Delta\eta, \%$ *	
	η_i , спусы	w_i	найдено	расчитано по уравне- ниям		по урав- нению (1)	по урав- нению (9)
				(1)	(9)		
I	25,7	0,435	63	68	66	7,9	4,8
	96,8	0,435					
	395	0,130					
II	25,7	0,435	111	112	110	0,9	-9,9
	96,8	0,130					
	395	0,435					
III	25,7	0,130	150	158	150	5,1	0
	96,8	0,435					
	395	0,435					
IV	132	0,228	1210	1130	998	-6,6	-17,5
	780	0,059					
	1197	0,136					
	1825	0,160					
	2190	0,239					
	2780	0,176					
V	72	0,167	830	821	735	-1,1	-11,4
	348	0,120					
	535	0,058					
	680	0,062					
	900	0,095					
	1264	0,099					
	2150	0,399					
VI	118	0,129	915	940	894	2,7	-2,3
	308	0,060					
	712	0,091					
	1050	0,126					
	1322	0,204					
	1658	0,204					
	1700	0,186					
VII	94	0,212	930	860	736	-7,5	-19,8
	406	0,109					
	620	0,112					
	930	0,052					
	1070	0,065					
	1490	0,133					
	2000	0,145					
	2790	0,115					
	3650	0,057					

* Разность вычисленной и найденной вязкости смеси, отнесенная к найденной вязкости.

В заключение остановимся на значении параметра a в соотношении (1). Полученные нами значения этого параметра, как правило, не совпадают с ожидаемым на основании литературных данных о значении показателя α в соотношении (3). Наилучшее согласие имеет место для закритических смесей. Однако при переходе от них к докритическим смесям вместо ожидаемого возрастания значения параметра a наблюдается его уменьшение. На наш взгляд, обнаруженное несоответствие обусловлено тем, что соотношение (3) имеет приближенный характер, а более точным является соотношение $\eta = (A_w \bar{M}_w + A_0 - A_n / \bar{M}_n)^{1/\alpha}$ (A_w , A_0 и A_n — постоянные для данного класса полимергомологов). Подробно этот вопрос освещен в работе [16].

Поступила в редакцию
24 III 1978

Литература

1. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек, В сб. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 510.
2. V. R. Allen, T. J. Fox, J. Chem. Phys., 41, 337, 1964.
3. T. J. Fox, V. R. Allen, J. Chem. Phys., 41, 344, 1964.
4. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-2, 973, 1967.
5. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3071, 1967.
6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.
7. P. J. Flory, J. Phys. Chem., 46, 870, 1942.
8. W. F. Busse, R. Longworth, J. Polymer Sci., 58, 49, 1962.
9. K. Ninomiya, J. Ferry, P. Oyanaga, J. Phys. Chem., 67, 2297, 1962.
10. T. Fox, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1057, 1940.
11. J. F. Rudd, J. Polymer Sci., 44, 459, 1960.
12. K. Ninomiya, J. Colloid Sci., 14, 49, 1959.
13. K. Ninomiya, J. Colloid Sci., 17, 759, 1962.
14. K. Ninomiya, J. D. Ferry, J. Colloid Sci., 18, 421, 1963.
15. В. П. Будгов, Г. Л. Виноградов, Высокомолек. соед., Б16, 250, 1975.
16. С. Ф. Чистов, И. И. Скорокходов, Я. И. Виленкин, М. Е. Ерлыкина, Высокомолек. соед., Б20, 299, 1977.

ON CONCENTRATION DEPENDENCE OF VISCOSITY IN MIXTURES OF POLYMER HOMOLOGUES

Chistov S. F., Skorokhodov I. I., Shuralieva Z. V.

Summary

Description of the concentration dependence of the viscosity of polymer homologue mixtures may be carried out using the relationship: $\eta_{mix} = \sum_i^a w_i \eta_i^a$, where η_{mix} and η_i are, respectively, the viscosities of mixtures and components, w_i are the weight parts of components, a is constant. A possibility to use this relationship has been checked up by using the viscosity data from literature, by employing the equation with a fixed value of a to describe the properties of the mixtures of single-type polymers.