

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1979

УДК 541.64:539.55

### ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Погребняк В. Г., Торяник А. И.

В работе предложена молекулярная интерпретация зависимости вязкости растворов полимеров от молекулярной массы на разных концентрациях и температурах. Показано, что изменение характера этой зависимости при некоторых значениях «переходных» молекулярных масс связано с образованием характерных структур в растворах полимеров. Сопоставление экспериментальных данных для растворов полистиленоксидов с теоретическими результатами обнаруживает хорошее совпадение.

Существующие теории вязкости растворов полимеров не могут объяснить наличие переходной области, обнаруженной в растворах полистиленоксидов (ПЭО) с узким ММР [1], а также не учитывают влияние концентрации и температуры на зависимость вязкости полимерной системы от молекулярной массы [2]. В данной работе мы предлагаем молекулярную интерпретацию зависимости вязкости растворов полимеров от молекулярной массы, концентрации и температуры, положив в основу теорию вязкости расплавов и очень концентрированных растворов полимеров, развитую Бюхе [2, 3].

Используя в качестве исходного положения теории формулу Дебая

$$\eta_0 = \frac{R^2}{M} \frac{AN_\rho}{36} f, \quad (1)$$

где  $R^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами свернутой полимерной цепи,  $N$  — число сегментов в молекуле,  $f$  — коэффициент трения сегментов,  $A$  — число Авогадро,  $\rho$  — плотность,  $M$  — молекулярная масса, которая описывает зависимость вязкости от молекулярной массы в неявном виде, и предположив, что движения макромолекул, начиная с некоторой молекулярной массы, должны быть кооперативными, Бюхе решил задачу по определению зависимости  $f$  от  $M$ . Он получил, что коэффициент молекулярного трения  $Nf$  равен

$$Nf \approx Nf_0 \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{2} \frac{sN}{q} \right)^n \frac{1}{B_n} [1 - \exp(-B_n)] \right\}, \quad (2)$$

где

$$\frac{1}{B_n} = \frac{\rho A}{3} \frac{R^2}{2M} \frac{RN}{q} \left( \frac{2q}{N} \right)^n (2n-1)^n,$$

а  $s$ ,  $q$ ,  $n$  и  $f_0$  — коэффициент скольжения, длина молекулярной цепи между двумя соседними зацеплениями, номер зацепления и коэффициент трения между сегментом и средой соответственно. Для случая, который рассмотрел Бюхе, в роли среды выступает сам полимер. Выражение (2) состоит из двух слагаемых. Если  $(N/q) < 1$ , т. е. если молекулярная масса столь мала, что узлы взаимодействия встречаются в среднем реже, чем один на молекулу, то  $f \approx f_0$ . Это означает, что для низкомолекулярных по-

лимеров вязкость должна быть пропорциональна молекулярной массе, так как  $N \sim M$ , а  $(R^2/M) = \text{const}$  для данного полимера. Но если  $(N/q) \gg 1$ , что эквивалентно образованию сетчатой структуры в полимерной системе, то характер зависимости от молекулярной массы резко изменяется. В этом случае второй член выражения для  $Nf$  становится много больше единицы, и зависимость  $\eta_0(M)$  принимает вид

$$\eta_0 \sim Nf_0 M^{q/2} \sim M^{q/2}, \quad (3)$$

а с учетом циркуляционного эффекта [2]

$$\eta_0 \sim M^{q/2} \quad (4)$$

Полученный результат хорошо объясняет эмпирическое соотношение, устанавливающее связь между коэффициентом вязкости расплавов и очень концентрированных растворов полимеров и молекулярной массой [4, 5]

$$\eta_0(M) = \begin{cases} BM & \text{при } M < M_{\text{кр}} \\ CM^{3/4} & \text{при } M > M_{\text{кр}} \end{cases} \quad (5)$$

Здесь  $B$  и  $C$  – индивидуальные константы полимергомологического ряда.

Для того чтобы учесть влияние растворителя и концентрации  $Y$  полимера в растворе на коэффициент вязкости полимерной системы, рассмотрим, что происходит при разбавлении раствора полимера. При разбавлении уменьшаются времена релаксации системы и коэффициент молекулярного трения. В растворе вокруг каждого сегмента полимерной цепи располагаются как сегменты соседних цепей, так и молекулы растворителя, причем поступательное перемещение вторых осуществляется значительно легче, чем первых. Поэтому введение в систему малых молекул приводит к увеличению текучести, т. е. уменьшается вязкость. Из общих физических соображений также следует, что коэффициент трения между сегментами в растворе возрастает с ростом молекулярной массы и с ухудшением качества растворителя  $k$ . На основе этой картины можно сделать некоторые количественные заключения, которые подтверждаются экспериментом. Вследствие того, что для расплава полимера ( $Y=1$ ) имеем  $f_0=f_{0\pi}$ , где  $f_{0\pi}$  – коэффициент трения между сегментами полимера в блоке, а для растворителя ( $Y=0$ )  $f_0=0$ , естественно предположить самую простую зависимость для эффективного коэффициента трения от молекулярной массы и концентрации полимера, удовлетворяющую граничным условиям, в виде

$$f_0 = f_{0\pi} M_{\text{эф}}^{Y_{\text{эф}}-1} Y_{\text{эф}}^m, \quad (6)$$

где  $Y_{\text{эф}} = Y^k$ ,  $m = 1/k$ ,  $M_{\text{эф}} = M/M_0$ . Здесь  $M_0$  – минимальная молекулярная масса, при которой еще справедлива формула Дебая (1).

Подставляя выражение (6) в уравнение (2), получим следующее соотношение между молекулярным коэффициентом трения, молекулярной массой и концентрацией:

$$Nf \sim Nf_{0\pi} M_{\text{эф}}^{Y_{\text{эф}}-1} Y_{\text{эф}}^m \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{2} \frac{sN}{q} \right)^n \frac{1}{B_n} [1 - \exp(-B_n)] \right\} \quad (7)$$

По аналогии с формулой Эйнштейна [6]

$$\eta_0 = \eta_{0p} (1 + \sigma Y),$$

где  $\sigma$  – константа (для сфер равная 2,5), и учитывая (7), для сдвиговой

вязкости имеем следующее выражение:

$$\eta_0 = \eta_{0,p} \left( 1 + z f_{\alpha} Y_{\alpha\phi}^m M_{\alpha\phi}^{Y_{\alpha\phi}} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{2} \frac{sN}{q} \right)^n \frac{1}{B_n} [1 - \exp(-B_n)] \right\} \right) \quad (8)$$

где  $z$  — некоторый постоянный коэффициент,  $\eta_{0,p}$  — вязкость растворителя.

Исследование выражения (8) приводит к выводу о том, что для  $N/q < 1$

$$\eta_0 = \eta_{0,p} \left( 1 + \xi Y \left( \frac{M}{M_0} \right)^{Y^k} \right), \quad (9)$$

а для случая  $N/q \gg 1$

$$\eta_0 = \eta_{0,p} \left( 1 + \beta Y \left( \frac{M}{M_0} \right)^{Y^k} M^{1.5} \right), \quad (10)$$

где  $\xi$  и  $\beta$  — подгоночные параметры.

Сделаем анализ полученных уравнений. Если рассмотреть граничные случаи ( $Y=0$  и  $Y=1$ ), то в первом из них получаем соответственно для (9) и (10)

$$[\eta] \sim 1, [\eta] \sim M^{1.5},$$

где  $[\eta] = \frac{\eta_0 - \eta_{0,p}}{\eta_{0,p} Y}$  при  $Y \rightarrow 0$ .

Для второго случая — расплава полимера — имеем  $\eta_0 \sim M$ ,  $\eta_0 \sim M^{2.5}$  — результат, полученный Бюхе без учета циркуляционного эффекта. Для бесконечно разбавленных растворов приведенные выше уравнения качественно правильно предсказывают изменение характера зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы [7, 8]. Экспериментальная проверка зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации и молекулярной массы для растворов ПЭО показала следующее.

1. В области I (рисунок) получается хорошее совпадение теории с экспериментом, если коэффициент  $k$ , характеризующий влияние растворителя на зависимость вязкости от молекулярной массы, имеет следующие значения:

$$k_{H_2O} = 0.45; k_{CHCl_3} = 0.33; k_{C_2H_5O} = 0.1; k_{C_6H_6} = 0.03$$

Отсюда следует, что вода для ПЭО является самым лучшим растворителем из рассмотренных.

2. Теоретически рассчитанные значения коэффициента вязкости в области II выше экспериментальных. При выполнении расчетов мы пренебрегли важным обстоятельством, а именно, приняли коэффициент скольжения  $s$  от концентрации постоянным. В действительности априори ниоткуда это не следует. В случае очень концентрированных растворов такое предположение действительно будет справедливо, а с уменьшением концентрации отставание в движении цепей от «первичной» будет уже определяться величиной концентрации полимера. Согласно оценке Бюхе, для очень концентрированных растворов  $s$  составляет величину порядка 0,1–0,5. Но если рассматривать разбавленные растворы,  $s$  может уменьшиться до нуля. С учетом вышесказанного можно выражение (10) записать в виде

$$\eta_0 = \eta_{0,p} (1 + \beta Y_{\alpha\phi}^m M_{\alpha\phi}^{Y_{\alpha\phi}} M^\alpha), \quad (11)$$

где  $\alpha$  — функция  $s$ , а  $s \sim Y_{\alpha\phi}$ . Следовательно, можно записать, что  $\alpha \sim Y_{\alpha\phi}$ . Коэффициент пропорциональности найдем из условия: если  $Y=1$ , то  $\alpha=1.5$ . Окончательное выражение для вязкости в области II принимает следующий вид ( $N/q \gg 1$ ):

$$\eta_0 = \eta_{0,p} \left( 1 + \beta Y \left( \frac{M}{M_0} \right)^{2.5 Y^k} \right) \quad (12)$$

Такая зависимость дает хорошее согласие теории с экспериментом, если положить, что  $k=0,25$ . Следует отметить, что в области II  $k$  слабо зависит от природы растворителя и по величине меньше, чем в области I. Этот результат вполне понятен, так как с образованием полимерной сетки растворитель уже оказывает значительно меньшее влияние на зависимость вязкости от молекулярной массы.

3. Для описания зависимости вязкости полимерной системы в области II необходимо учитывать дополнительные потери на внутреннее трение, возникающее вследствие деформации самих макромолекул, так как сегменты в каждой макромолекуле смещаются друг относительно друга, причем эффективный коэффициент трения в этом процессе такой же, как и при смещении центров тяжести молекул относительно окружающей среды. С учетом циркуляционного эффекта внутри каждой молекулы аналогично Бюхе [2] для концентрированных растворов получаем

$$\eta_0 = \eta_{0,p} \left[ 1 + \beta Y \left( \frac{M}{M_0} \right)^{2,5Y^k} \left( 1 + \frac{N}{8q} \right) \right] \quad (13)$$

Исследование выражения в круглых скобках провел Бюхе и получил, что

$$\left( 1 + \frac{N}{8q} \right) \sim M$$

Учитывая, что для концентрированных растворов (область II)  $s$  постоянно с концентрацией, а свойствами растворителя можно пренебречь, т. е.  $k=0$ , получим

$$\eta_0 = \eta_{0,p} \left( 1 + \gamma Y \left( \frac{M}{M_0} \right)^{3,5} \right), \quad (14)$$

где  $\gamma$  — константа.

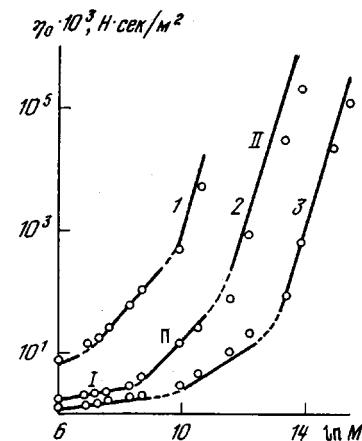
Предсказанное изменение вязкости от молекулярной массы по уравнению (14) обнаруживает только качественное соответствие с экспериментом (теория дает, что  $\eta_0 \sim YM^{3,5}$ , а эксперимент для растворов ПЭО —  $\eta_0 \sim Y^b M^{3,3}$ ). Это может служить указанием на то, что представления о перепутанных цепях с учетом деформации макромолекул полностью не отвечают структуре реальных полимеров и их растворов. И действительно, как показывает эксперимент, в области II образуются еще складчатые структуры [5, 9], что не учитывалось при выводе этого уравнения. Учет указанной важной особенности структуры растворов полимеров в области II приводит к следующему виду циркуляционного вклада:

$$\left( 1 + \frac{N}{8q} \right) \sim Y^b M,$$

где  $b$  — коэффициент, зависящий от гибкости цепи макромолекулы, и для водных растворов ПЭО равный 4.

В результате запишем окончательные выражения зависимости вязкости для всех областей молекулярного строения растворов ПЭО

$$\eta_0 = \eta_{0,p} \begin{cases} 1 + \xi YM_{\text{оф}}^{Y^k} & \text{при } M < M_{\text{n},I}^{\text{пр}} \\ 1 + \beta YM_{\text{оф}}^{2,5Y^k} & \text{при } M_{\text{n},I}^{\text{пр}} < M < M_{\text{n},II}^{\text{пр}} \\ 1 + \gamma Y^{1+b} M_{\text{оф}}^{3,5} & \text{при } M > M_{\text{n},II}^{\text{пр}} \end{cases} \quad (15)$$



Предсказанное изменение вязкости водных растворов ПЭО различных концентраций от молекулярной массы при 20°: 1 — 40% ( $Y=0,36$ ); 2 — 10% ( $Y=0,085$ ) и 3 — 3% ( $Y=0,025$ ). Кривые соответствуют расчету, точки — экспериментальным данным

На рисунке показаны кривые вязкости водных растворов ПЭО, вычисленные согласно этим уравнениям. Влияние температуры в уравнении (15) учитывается температурной зависимостью вязкости растворителя.

Таким образом, мы смогли объяснить важнейший экспериментальный факт: изменение характера зависимости вязкости от молекулярной массы для разных концентраций и температур при некоторых значениях молекулярных масс, причем существование переходных молекулярных масс ( $M^{pr}$ ) связано с образованием характерных структур в растворах полимеров.

Донецкий государственный  
университет

Поступила в редакцию  
5 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Г. Погребняк, А. И. Торянник*, В сб. Физическая гидродинамика, Киев – Донецк, «Вища школа», 1977, стр. 104.
2. *F. Bueche*, J. Chim. Phys., 25, 1956, 599.
3. *F. Bueche*, J. Chim. Phys., 20, 1952, 1959.
4. *Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин*, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 181.
5. *А. А. Тагер, В. Е. Древаль*, «Успехи химии», 36, 1967, 888.
6. *A. Einstein*, Ann. Physik., 19, 289, 1906; 34, 591, 1911.
7. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 155.
8. *В. Е. Эскин*, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, стр. 180.
9. *В. П. Привалко*, Докторская диссертация, Киев, ИХВС, 1977.

---

#### THE VISCOSITY OF POLYMERIC SOLUTIONS

*Pogrebnyak V. G., Troyanik A. I.*

#### S u m m a r y

In this work an experimental fact is explained: the variation in the character of the relationship between the viscosity of polymeric solutions and a molecular mass at different concentrations and temperatures for certain values of molecular mass.

---