

УДК 541.64 : 542.952 : 547.1'128

АНОМАЛИИ РОСТА ВЯЗКОСТИ В БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Межиковский С. М., Васильченко Е. И., Шагинян Ш. А.

В статье рассмотрены и обобщены литературные данные по аномалиям реологических свойств бинарных полимерных систем, выражающимся в росте их вязкостных характеристик. Проанализированы известные гипотезы и теории аномального изменения вязкости. Предпринята попытка связать концентрационно-температурные зависимости вязкости бинарных полимерных смесей с их фазовой организацией.

Библиография — 94 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1867
II. Экспериментальные наблюдения аномального роста вязкости	1868
III. Гипотезы и теории аномального изменения вязкости	1873
IV. Сопоставление теории с экспериментом	1879

I. ВВЕДЕНИЕ

Аномалией вязкости принято называть отклонение закономерностей течения растворов и расплавов от поведения ньютоновских жидкостей [1]. Однако по мнению Френкеля [2] и Бартенева [3] вряд ли нужно относить к аномальным явлениям естественное проявление в полимерных системах сильного межмолекулярного взаимодействия, обуславливающего зависимость коэффициента вязкости (η) от напряжения (τ) и скорости ($\dot{\gamma}$) сдвига.

В данном обзоре под «аномалиями» мы будем понимать такие экспериментальные проявления вязкостных свойств, которые пока не могут быть объяснены на основании общепринятых теорий течения полимеров и их смесей [1—13]. С этой точки зрения к аномалиям следует отнести, прежде всего, скачкообразное уменьшение или увеличение вязкости полимеров в присутствии низкомолекулярных, олигомерных и полимерных добавок (см., например, [14—19]). Особый интерес представляют случаи, когда вязкость смеси оказывается ниже или выше вязкости самого низко- или высоковязкого компонента системы.

Аномальное уменьшение вязкости в бинарных полимерных системах¹ (БПС) в последние годы достаточно подробно обсуждалось в обзорной литературе [7, 8, 12, 13], тогда как аномальному росту вязкости (АРВ) внимания практически не уделялось. По-видимому, нелогичность самого явления — увеличение вязкости смеси при введении менее вязкого компонента² — и отсутствие ясных предпосылок для его теоретического обоснования вызвали у исследователей определенный скептицизм.

В данной работе систематизируются экспериментальные и теоретические результаты, касающиеся аномального роста вязкостных характеристик БПС.

¹ Здесь и далее, если это специально не оговорено, под бинарными полимерными системами понимаются смеси полимер — растворитель, где растворитель может быть низкомолекулярным, олигомерным или высокомолекулярным соединением.

² По формальным признакам (но отнюдь не по физическому существу) обсуждаемый эффект близок к явлению антипластификации: росту модуля и прочности полимеров при введении в них небольших количеств пластификаторов [21] — явлению, вызвавшему в свое время бурную дискуссию [22, 23].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ АНОМАЛЬНОГО РОСТА ВЯЗКОСТИ

Публикации, посвященные специальному изучению АРВ в БПС, начали появляться сравнительно недавно [14, 15, 17], хотя экспериментальные наблюдения этого явления относятся еще к работам 60-х гг. [16, 18, 20]. Аномалии, связанные с возрастанием вязкости смеси по сравнению с вязкостью самого высоковязкого компонента, известны не только для полимерных, но и для низкомолекулярных органических [24, 25] и металлических [26, 27] жидкостей.

1. Смеси низкомолекулярных жидкостей

Возрастание сдвиговой вязкости в определенном интервале концентраций смеси воды с бензолом было обнаружено еще в начале века. К настоящему времени всесторонне исследованы динамические свойства [28—31] и аномалии вязкости [24, 25] целого ряда бинарных жидких систем. Отметим два обстоятельства. Во-первых, возрастание вязкости низкомолекулярных смесей обычно наблюдали в сравнительно узкой области составов и температур, близкой к критической точке. Во-вторых, приводимые в разных работах конкретные значения прироста вязкости

$$\Delta\eta = \eta_c - \eta_v, \quad (1)$$

где η_c — вязкость смеси, а η_v — вязкость наиболее вязкого компонента, зачастую не совпадают, так как величина $\Delta\eta$ сильно зависит от условий эксперимента [30, 31].

2. Смеси металлических жидкостей

Особенности динамических свойств расплавов металлических смесей подробно проанализированы в [26]. Наибольший интерес представляют обнаруженные в работах [26, 27, 32—36] экстремумы на изотермах вязкости железо-никелевых расплавов, а также аномальный эффект, заключающийся в том, что при нагревании в интервале от 1400 до 1800°С на фоне закономерного уменьшения η по мере роста температуры в сравнительно узком диапазоне (при 1500—1550°С или при 1700—1750°С [27, 36]) вязкость скачкообразно увеличивается, а затем при повышении температуры вновь падает. По мнению автора [26] предыстория расплавов не только влияет на интенсивность экстремумов, но и определяет сам факт их существования.

3. Полимерные жидкости

Аномальный рост вязкости экспериментально наблюдали в БПС разного типа: в смесях полимеров с низкомолекулярными жидкостями [18, 37] или с олигомерами [15, 38] и в смесях высокомолекулярных компонентов [5—8, 14, 16, 17, 39—42]. В последнем случае эффект АРВ обнаружен для смесей двух эластомеров [14, 16, 17, 41], двух пластиков [39, 40, 42], смеси пластик — каучук [7, 8, 12, 41], а также для блок-сополимеров [43, 44]. Экстремальная зависимость вязкости от состава выявлена как для бинарных полимерных расплавов, так и для их растворов в общем растворителе [12].

Интервал составов, в котором может проявиться АРВ, необычайно широк. Рост вязкости наблюдали как при малых (0,05—3%) концентрациях добавок любого из компонентов [7, 11, 12, 15], так и в области средних составов [6, 8, 14, 39]. Интервал дозировок, в котором проявляется аномалия роста вязкости, может быть очень узким (доли процента) [15, 18] или достаточно широким (десятки процентов) [14, 39]. Для одних систем характерны изотермы вязкости с одним экстремумом [12, 16, 38, 39], для других — с двумя [8, 11, 40], а в некоторых случаях экстремумов может быть несколько [8].

Провести количественное сопоставление опубликованных данных по АРВ даже для однотипных систем практически невозможно, так как в

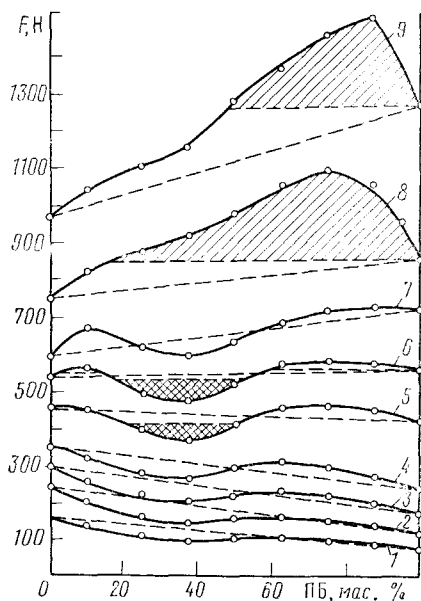


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины F расплава смеси НК и ПБ от состава при различных скоростях сдвига ($\dot{\gamma}$, с^{-1}) [17]: 1—0,3; 2—0,75; 3—1,5; 4—3,0; 5—7,5; 6—15; 7—30; 8—300; 9—3000; $T=126^\circ\text{C}$

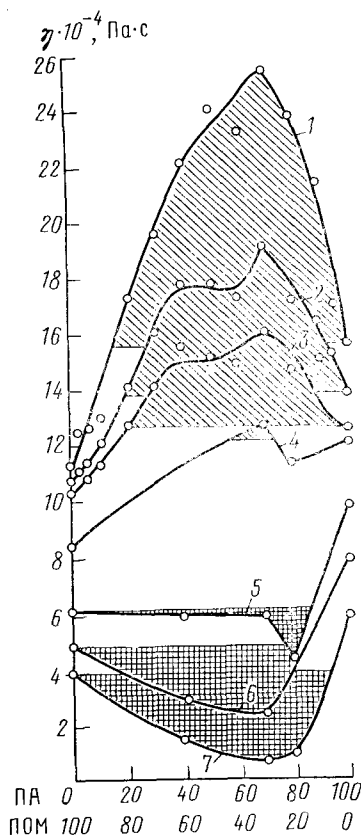


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости расплавов ПОМ — ПА от состава при 190°C и различных напряжениях сдвига ($\tau \cdot 10^4$, Па) [47]: 1—1,27; 2—3,93; 3—5,44; 4—6,30; 5—12,59; 6—19,25; 7—31,62

большинстве работ вязкостные показатели БПС были определены на приборах различного типа и выражены с помощью различных характеристик (эффективная вязкость, начальная ньютоновская вязкость, вязкость по Муни, крутящий момент на валу пластографа, индекс расплава и т. д.) [12, 14—17, 37—42].

Анализ опубликованных экспериментальных данных показывает, что знак экстремума на концентрационных зависимостях вязкости, его абсолютная величина и положение на кривой «вязкость — состав» зависят от молекулярных характеристик компонентов, температуры испытаний³, условий деформирования ($\dot{\gamma}$ и τ), способа приготовления образцов и т. д. Изменение перечисленных параметров может привести не только к смещению положения экстремумов или изменению их абсолютных значений, но даже к превращению минимума в максимум и наоборот.

В качестве примера на рис. 1 приведены термограммы вязкостной характеристики F (усилие продавливания расплава через капилляр), полученные для смеси натурального каучука (НК) и полибутадиена (ПБ) во всем интервале составов при различных скоростях сдвига [17]. В ин-

³ В данном случае речь идет не о тривиальном влиянии температуры, изменение которой может привести к плавлению, расстекловыванию и соответствующему скачкообразному изменению свойств системы, — подобные случаи рассмотрены в [45], — а о более сложных механизмах воздействия температуры на вязкость.

тервале $\dot{\gamma}$ от 0,3 до 3 с⁻¹ наблюдается обычное [3, 4, 7] отклонение вязкости от аддитивных значений, однако при более высоких скоростях сдвига на кривых выявляются аномалии (на рисунке области аномалий заштрихованы). В данном эксперименте при варьировании $\dot{\gamma}$ на пять порядков характер зависимости F от состава смеси несколько раз изменяется.

В цитируемой работе подчеркивается, что другие измеренные показатели вязкости (например, вязкость по Муни при 100°С, крутящий момент на валу пластографа Брабендера при 94°С) не проявляют существенных аномальных отклонений. Тем не менее, из работ [14, 16] следует, что эффект АРВ не связан с каким-либо конкретным способом измерения вязкости⁴. Действительно, для той же смеси НК и ПБ в работе [16] максимум вязкости был обнаружен при изучении зависимости показателя крутящего момента от состава смеси. Следует, однако, отметить, что условия эксперимента в [16] были иными, чем в [17].

Авторы [14], используя капиллярный вискозиметр для исследования смесей полиэтилена (ПЭВП) и полистирола (ПС), обнаружили, в частности, что, хотя для всех исследованных температур (200, 220, 240°С) термограммы вязкости имеют вид кривых с экстремумом, однако аномалии (в том смысле, в каком это принято в данном обзоре) проявляются при разных температурах и разных напряжениях сдвига по-разному.

Влияние напряжения сдвига на АРВ было обнаружено также Виноградовым с соавт. [39, 40, 46, 47] при исследовании реологических свойств расплавов смесей полиоксиметилена (ПОМ) с полиамидом (ПА) при 190°С (рис. 2). По мере увеличения τ от 0,6 до 3,5·10⁴ Па $\Delta\eta$ и область составов, в которой проявляется рост вязкости, постепенно уменьшаются. Более того, по достижении определенного значения τ рост η сменяется ее аномальным уменьшением, которое прогрессирует при увеличении напряжения сдвига.

Приведенные примеры показывают, что и сам факт аномального изменения вязкости смесей полимеров по сравнению с вязкостью компонентов, и знак этого изменения зависят от условий деформирования. Столь же сложным является и влияние температуры испытаний. Об этом, кроме упоминавшейся уже работы [14], свидетельствуют также экспериментальные данные [8]. Из них, в частности, следует, что при изменении состава смеси полиэтилена (ПЭВП) с полипропиленом (ПП) вязкость расплавов, измеренная при 190—210°С, дважды проходит через максимум. Повышение температуры испытаний до 230—270°С приводит к исчезновению этих максимумов. В противоположность рассмотренному случаю, для системы ацетобутират целлюлозы (АБЦ) + ПОМ [8, с. 250] АРВ исчезает не при повышении, а при снижении температуры.

Обсуждая влияние температуры на АРВ следует отметить еще несколько необычных примеров экстремального изменения вязкости [7, 12, 13, 16, 18, 21, 41, 42, 45—50]. В работе [18] на кривой, характеризующей температурную зависимость вязкости раствора полистирола в циклогексане, обнаружен максимум, который может быть зарегистрирован в эксперименте только при условии, если изменение температуры происходит с шагом не более 0,2°.

В монографии [13] приводятся данные, из которых следует, что с ростом температуры на фоне монотонного уменьшения относительной вязкости водного раствора метилцеллюлозы при 50—55°С наблюдается ее резкое повышение.

⁴ Известны случаи [6], когда изменение способа задания сдвиговой деформации или конструкции капилляра реологического прибора приводит к перерождению максимума в минимум на концентрационной кривой вязкости. Как будет ясно из дальнейшего изложения, если для данной системы АРВ является объективным свойством, то независимо от применяемого прибора этот эффект можно обнаружить, подобрав для этого необходимые условия эксперимента. Кроме того, наблюдаемый в эксперименте рост вязкости может быть результатом гидродинамических эффектов течения, обусловленных конструкцией прибора.

В недавно опубликованной работе [50] показано, что η смеси поливинилхлорида (ПВХ) с триоксиэтилендиметакрилатом увеличивается в два раза с ростом температуры от 60 до 100°С, а затем снижается, достигая исходного значения при 140°С.

Наличие максимума на концентрационной зависимости эффективной энергии активации вязкого течения БПС отмечали в работах [7, 22, 48, 49].

Многие исследователи указывают на роль предистории системы, определяющую в ряде случаев характер вязкостных свойств БПС [5—8, 22, 23, 40, 41, 46]. В работе [40] специально подчеркивается, что в случае смешения ПОМ с ПА из спиртовой суспензии (с последующим удалением спирта) на кривой «вязкость — состав» имеется два максимума, а при «сухом смешении» порошков — только один.

В работе [41] показано, что образец, приготовленный из растворов ПБ с полиизопреном (ПИ) характеризуется максимумом вязкости, который превращается в минимум, если образцы получают смешением этих каучуков на вальцах.

В [7] отмечена роль температурной предистории системы. Если смесь растворов ПИ и ПС готовят и испытывают при постоянной температуре (20°С), то на кривой «свойство — состав» имеется максимум вязкости, а в том случае, когда систему предварительно прогревают при 80°С, а затем охлаждают до температуры испытания (20°С) в той же области составов наблюдается минимум вязкости. Причем, такое различие характерно только для систем с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) компонентов. Если полимеры, образующие смесь, полидисперсны, экспериментально обнаруживали только минимум вязкости независимо от предварительной температурной обработки.

Некоторые из рассмотренных выше результатов косвенно указывают на кинетическую природу обсуждаемых аномалий, однако в цитированных работах приводятся факты, свидетельствующие о термодинамической природе аномальных свойств. Естественно, что гидродинамические эффекты течения, связанные со структурой смеси, конструкцией прибора, а также условиями деформирования, могут маскировать или, напротив, выявлять аномалии, объективно присущие конкретным системам.

4. Каучук-олигомерные смеси

При исследовании каучук-олигоэфиракрилатных (ОЭА) систем [15, 28, 51—58] АРВ был обнаружен только в области малых концентраций олигомеров. Из рассмотрения кривых течения полидисперсного каучука СКИ-3 и его смесей с двумя типами ОЭА — линейным и разветвленным [53] — следует, что АРВ проявляется только в БПС с микродобавками (<0,5%) линейного олигомера. Увеличение концентрации ОЭА до 1% ограничивает область значений τ , в которой проявляется аномальный эффект, а при дальнейшем росте содержания олигомера аномалии исчезают во всем исследованном интервале τ .

Авторы работ [51—53] показали, что АРВ в бинарных смесях каучук — ОЭА не связан с методическими особенностями эксперимента и химическим взаимодействием компонентов, а обусловлен самой структурой этих систем, зависящей от природы компонентов и их соотношения.

Связь аномалии вязкостных свойств БПС с молекулярными характеристиками полимерного компонента изучали в [54]. На рис. 3 представлены кривые течения образцов *цис*-полиизопрена, отличающихся молекулярной массой (ММ), и их смесей с триоксиэтилен- α,ω -диметакрилатом (ТГМ-3), а на рис. 4 — зависимости $\Delta \lg \eta$ этих смесей от ММ полимера при различных температурах и напряжениях сдвига. Из этих данных следует, что в выбранных условиях испытаний эффект АРВ проявляется только для смесей низкомолекулярного каучука с ОЭА. По мере увеличения ММ каучука относительная величина этого эффекта уменьшается, и на высокомолекулярные каучуки ОЭА оказывает только пластифицирующее действие.

Как показано в [54], влияние напряжения сдвига в экспериментах с низкомолекулярным каучуком аналогично обнаруженному в [52] для смесей промышленных высокомолекулярных каучуков с ОЭА: повышение τ снижает относительную величину эффекта повышения вязкости. Влияние же температуры оказалось иным. В отличие от опытов с промышленными каучуками СКИ-3 и СКД [38, 51, 52], где эффект роста вязкости всегда нивелировался с повышением температуры, в данном случае относительная величина эффекта АРВ зависит не только от тенденции изменения температуры и τ , но и от их соотношения: при одних напряжениях сдвига $\Delta\eta$ растет с ростом температуры, а при других уменьшается. Для смесей низкомолекулярных каучуков с ОЭА не прослеживается и четкой зависимости $\Delta\eta = f(c)$. Как полагают в [54], это является следствием случайного изменения ММР каучуков в различных синтезах.

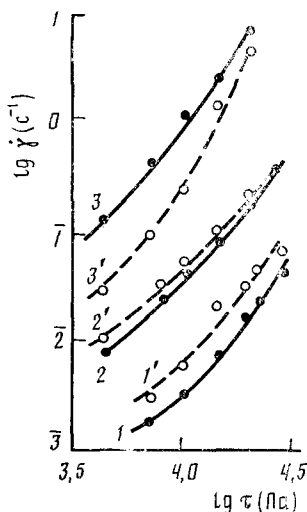


Рис. 3

Рис. 3. Кривые течения *цис*-полиизопренов с ММ $6,2 \cdot 10^5$, $2,7 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^4$ соответственно (1—3) и их смесей с 0,1 масс. % ТГМ-3 (1'—3') при 70° С [54]

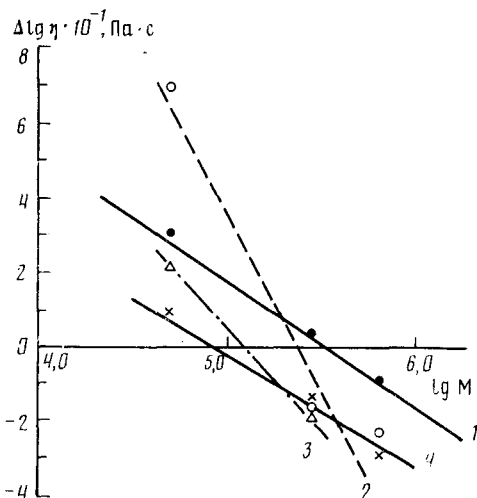


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\Delta \lg \eta$ от ММ *цис*-полиизопрена для его смеси с 0,1% ТГМ-3 при 50° С (1, 3, 4) и при 70° С (2), $\lg \tau = 4,0$ (Па) (1, 2), 3, 6 (3), 4,26 (4) [54]

К аналогичному выводу пришли также в [59], где на примере смесей двух полидисперсных полимеров (ПЭВП и ПОМ) показано, что величина АРВ во многом зависит от ММР компонентов и при удалении низкомолекулярных фракций экстремум постепенно нивелируется.

Анализируя влияние полимерного компонента на характер проявления аномалий вязкости в системах каучук — ОЭА, следует обратить внимание на два обстоятельства. 1) Наиболее четко и последовательно аномалия вязкости проявляется только в БПС на основе полидисперсных каучуков [52]; 2) даже незначительное различие в ММ и ММР промышленных партий каучуков приводит к тому, что АРВ, устойчиво воспроизводящаяся на образцах, приготовленных из одной партии каучука, может не наблюдаться на образцах, полученных из другой партии [51—54].

Неоднозначность всего комплекса рассмотренных выше экспериментальных наблюдений аномального изменения вязкости БПС разного типа свидетельствует о существовании не учитываемых исследователями параметров системы (именно системы, а не компонентов), которые фактически могут определять экстремумы на графиках, отражающих зависимость вязкости БПС от концентрации и температуры.

III. ГИПОТЕЗЫ И ТЕОРИИ АНОМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

1. Низкомолекулярные жидкости

Оствальд [60], по-видимому, первым высказал предположение о связи экстремального возрастания вязкости с фазовым переходом вблизи критической точки. Основанием для такого предположения послужило моделирование структуры системы в критическом состоянии «частичами» мелкомасштабных неоднородностей, что приводило к аналогии с высокодисперсными коллоидами, у которых вязкость выше, чем у растворов. Эту «коллоидную» модель сравнительно долго использовали для интерпретации многих экспериментальных наблюдений на качественном уровне (см., например, [24, 25, 28—31]).

В 60-х годах, начали появляться количественные схемы, связывающие сдвиговую вязкость жидких систем с возникновением крупномасштабных флуктуаций вблизи критической точки. Теоретическое обоснование аномального изменения вязкости и других коэффициентов переноса в смесях низкомолекулярных жидкостей в критическом состоянии было сначала дано в работах Фиксмана [61, 62] по гидродинамическому описанию макроскопических свойств этих смесей в рамках приближения взаимодействующих мод, а несколько позднее — в работах [63—65], где эта идея была рассмотрена в рамках приближения расцепленных мод и динамической ренорм-группы.

Физический смысл всех этих подходов заключается в том, что, если система находится в критической области составов и температур ($c_{кр}$ и $T_{кр}$), то часть механической энергии (например, при деформации смеси) диссипируется на длинноволновых флуктуациях концентрации вследствие взаимодействия последних с градиентом скорости и их диффузионного рассасывания. Отсюда, естественно, следует, что вязкость смеси, находящейся в критическом состоянии, должна увеличиваться, поскольку в этом случае не вся энергия сдвига расходуется на перемещение молекул.

Таким образом, для систем, находящихся вблизи критической точки, вязкость, наблюдаемая в эксперименте (η_c), складывается из регулярной («не критической») части (η_p), которая отождествляется с вязкостью однородного раствора, и избыточной («критической») поправки ($\Delta\eta_{кр}$), величина которой зависит от близости условий эксперимента к критическим для данной системы:

$$\eta_c = \eta_p + \Delta\eta_{кр}, \quad (2)$$

$$\Delta\eta_{кр} = f(r^\Phi), \quad (3)$$

где $r = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}}$ — критический показатель сдвиговой вязкости.

Решения гидродинамических уравнений в рамках упомянутых выше приближений в одних случаях [61—63] дают одинаковые значения для показателя Φ , а в других — [63—66] приводят к несовпадающим результатам.

Идеология крупномасштабных флуктуаций применима к системам, находящимся как в критической точке, так и в области метастабильных состояний вблизи спинодали. Возникающие при этом длинноволновые флуктуации оказывают такое же влияние на сдвиговую вязкость.

Сопоставление экспериментальных и расчетных (в рамках динамического скейлинга) данных [67, 68] показывает, что Φ колеблется в широких пределах: от $-0,37$ до $0,5$ не только для различных, но даже для однотипных систем.

2. Металлические жидкости

Практически все объяснения концентрационных аномалий вязкости металлических жидкостей базируются на использовании сиботаксической модели строения жидкостей [26, 27].

Рассматриваются [26] два варианта возможного объяснения. В одном из них предполагают, что введение добавки или повышение температуры приводит к распаду исходных крупных сиботаксисов и образованию новых, обладающих меньшим запасом внутренней энергии, чем исходные, что и вызывает повышение вязкости системы. В другом — перестройка структуры сиботаксисов, связанная с изменением состава или температуры, рассматривается как активационный процесс с переходным состоянием, для возникновения которого необходима затрата дополнительной энергии. Энтропия переходного состояния выше, чем начального или конечного, соответственно этому изменение энтропии активации вязкого течения в переходном состоянии оказывается меньшим, а энергия активации и вязкость более высокими.

К сожалению, все трактовки аномалий вязкостных свойств металлических расплавов носят качественный характер.

3. Полимерные жидкости

В опубликованных в последние годы обзорах по изучению вязкости разбавленных и концентрированных растворов полимеров и полимерных расплавов [69, 70] эффект АРВ практически не рассматривается. В оригинальных работах для объяснения аномальных зависимостей вязкостных свойств БПС привлекаются самые разнообразные идеи и подходы, но все они (за некоторыми исключениями, например, [5, 40, 56]) направлены на выяснение причин скачкообразного уменьшения вязкости. Для этого привлекают представления о структурной пластификации [23, 46, 71], об изменении свободного объема системы при введении второго компонента [4, 8, 42], об уменьшении энергии межмолекулярного взаимодействия в присутствии добавки [7, 12], о фазовом расслоении [5—8], о критическом [7] и метастабильном [8, 11] состояниях системы и т. д. Развитие этих идей нашло отражение в обзорах и монографиях [7, 8, 11, 12] и поэтому в данной работе они не рассматриваются. Отметим только, что, с нашей точки зрения, наиболее плодотворными и наиболее общими являются подходы, основанные на поиске корреляций между аномалиями реологических свойств и термодинамикой системы [7, 8].

Судя по количеству и разнообразию экспериментальных фактов (см. гл. II), эффект АРВ в БПС,— явление также достаточно распространенное. Однако разумного объяснения, дающего единую трактовку всех особенностей его проявления, до сих пор не найдено. В ряде случаев причины роста вязкости БПС настолько очевидны, что аномальным следовало бы считать отсутствие этого эффекта, а не его проявление в эксперименте. Так, упоминавшееся выше повышение вязкости смеси порошкообразного ПВХ с жидким ОЭА [50] с ростом температуры, неизбежно должно происходить вследствие моноплитизации смеси и перехода от течения дисперсии к течению пластизоля. К росту вязкости должно приводить и студнеобразование в растворе метилцеллюлозы, наступающее при определенной концентрации раствора в определенной области температур, что и зафиксировано в обсуждавшемся выше эксперименте [13]. Напротив, исчезновение одного из двух максимумов вязкости, отмеченное в работе [40] для системы ПОМ—ПА при подъеме температуры, должно было произойти из-за плавления кристаллизующегося компонента.

Столь же очевидно, что фазовые переходы в БПС, вызывающие превращение течения однофазных растворов в течение дисперсий, могут привести к росту вязкости, например, в соответствии с известным уравнением Эйнштейна⁵:

$$\eta_c = \eta_0(1 + 2,5\varphi), \quad (4)$$

⁵ При условии, что это уравнение, выведенное для дисперсий с жесткими сферами, применимо к БПС [72].

где η_0 — вязкость дисперсионной среды, а ϕ — объемная доля дисперсной фазы. Но отсюда вовсе не следует, что вязкость смеси должна быть выше вязкости дисперсной фазы.

а) Однофазные БПС

В большой группе работ [2, 4, 7, 13, 73], посвященных особенностям течения растворов полимеров, обсуждение ограничивается выяснением возможных причин отклонения значений вязкости БПС от аддитивных без акцентирования внимания на аномально высоких значениях этих отклонений. Для этого привлекаются представления об изменении (увеличении или уменьшении) свободного объема системы при смешении исходных компонентов; используется также идея о флуктуационной сетке зацеплений, которая может быть в БПС более или менее прочной, чем в исходных полимерах. В некоторых случаях [4] используют также представления о надмолекулярной структуре полимеров в растворах.

Практически все экспериментальные закономерности, обнаруженные для растворов полимеров, в конечном итоге, качественно объясняют в рамках кинетической теории Френкеля или ее модификаций [10].

Приложение гипотезы скейлинга к анализу динамических свойств растворов полимеров позволило [74, 75] придать идее зацеплений форму количественных зависимостей. В частности, вязкость растворов гибкоцепных полимеров описывается выражением [74]:

$$\eta_c \sim \eta_s N_e^{-2} N^3 \phi^{\frac{3}{3\nu-1}} = \eta_s N_e N^3 \phi^{1/4}, \quad (5)$$

где η_s — вязкость растворителя, N — число мономерных звеньев в цепи полимера, N_e — средний интервал по цепи между зацеплениями в расплаве полимера, ϕ — объемная доля полимера, $\nu=3/5$ — показатель набухания клубков в полуразбавленных растворах.

Этот подход сейчас интенсивно развивается. Например, недавно в [76] для полимерных растворов получены разные скейлинговые выражения для вязкости системы в каждой из шести областей динамической фазовой диаграммы (рис. 5) как функции концентрации раствора (ϕ), длины полимерной цепочки (N) и ее гибкости (P).

В области I зацепления между клубками макромолекул несущественны и вязкости раствора и растворителя одинаковы. По мере роста ϕ набухающие клубки начинают перекрываться, система переходит в область II и соответственно изменяются законы вязкого течения. Дальнейшая дифференциация областей диаграммы связана с учетом N и P . Например, если $P=1$, то различия в свойствах растворов, соответствующих областям $II-VI$, исчезают, эти области «сливаются» и на диаграмме остаются лишь две зоны — с перекрывающимися и неперекрывающимися клубками. Если же $P \neq 1$, то (это важно для обсуждаемого здесь вопроса) в каждой из выделенных областей диаграммы вязкость по-разному зависит от ϕ . Например, при больших разбавлениях ($\eta_c \sim \phi^{3,8}$) в области полуразбавленных растворов показатель степени возрастает до 6, а при переходе в область V он уменьшается до 1,4. Это позволяет объяснить наличие экстремумов на кривых $\eta_c = f(\phi)$. Кроме того, неодинаковая степенная

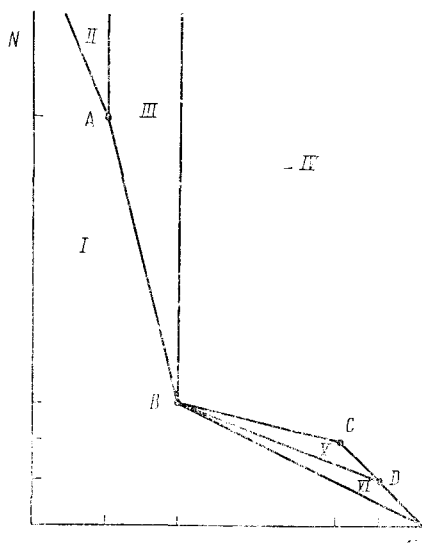


Рис. 5. Динамическая фазовая диаграмма раствора БПС [76]. ϕ — объемная доля полимера, точка A соответствует P^3 , B — P , C — $P^{3/4}$, D — $P^{1/2}$.

зависимость η_c от P , отмеченная в [76] для разных областей диаграммы, и зависимость гибкости молекулы от температуры объясняют нелинейность η_c как функции T . Анализ выражений, приведенных в [76], показывает, что в области II вязкость раствора должна уменьшаться при нагревании, а в области IV — возрастать. Следовательно, в зависимости от концентрации БПС увеличение температуры может приводить как к росту, так и к снижению вязкости.

б) Двухфазные БПС

Для объяснения вязкостных свойств заведомо гетерогенных БПС, используют, главным образом, два подхода. В одном вязкость БПС рассматривается с позиций течения коллоидных дисперсий, для которых рост вязкости с увеличением доли дисперсной фазы закономерен и поэтому у авторов работ [5, 7, 11, 22, 23] вызывают удивление не максимумы, а минимумы на кривых $\eta_c = f(\varphi)$.

Для гетерогенных БПС, которые можно рассматривать как дисперсии с частицами, деформируемыми под влиянием прилагаемой к системе нагрузки (т. е. форма частиц является функцией τ и $\dot{\gamma}$), применимость уравнения (4) проблематична (см. сноску 5). Универсальной теории течения дисперсий пока нет, хотя существует большое число эмпирических уравнений и моделей, учитывающих влияние отдельных факторов (природу и форму частиц, агрегатное состояние дисперсной и дисперсионной фаз и т. д.). Отметим например, уравнение, предложенное в [11], которое включает молекулярную массу полимера, и модель Шоултера — Тейлора [79], связывающие вязкость смеси с вязкостью каждой из фаз.

Таким образом, рост вязкости заложен в самой природе течения коллоидно-дисперсных систем, хотя ни одна из известных моделей не приводит к выводу о том, что η_c должна быть больше вязкости наиболее вязкого компонента.

Второй подход основан на представлениях о структурных превращениях, вызванных самим процессом течения БПС, например, образованием волокнистой структуры потока за счет вытяжки одного из компонентов в направлении деформирования или формирования чередующихся кольцевых слоев при течении эмульсий в капилляре [7, 14, 39, 40, 77, 78] и т. д. При изменении состава исходной смеси, условий деформирования или конструкции прибора могут меняться диаметр волокон, радиус кривизны слоев, порядок их чередования и т. д. Это, в свою очередь, за счет гидродинамических эффектов может вызвать уменьшение или увеличение трансляционной подвижности макроскопической системы как целого.

в) Бинарные полимерные системы с ограниченной совместимостью компонентов

Для систем этого типа изменение характера течения и все нелинейные эффекты концентрационных и температурных зависимостей вязкости связывают с фазовыми переходами, а аномальные отклонения обычно приписывают особенностям образующихся при этом структур. Так, в [80] рост вязкости объясняют возможностью формирования при спинодальном разделении «сильно взаимосвязанных мозаикоподобных структур». В [51—55] аномальные зависимости вязкостных свойств каучук-олигомерных систем интерпретируют по аналогии с эффектом антипластификации.

Липатов [8], сопоставив экспериментальные кривые $\eta = f(\varphi)$ с фазовыми диаграммами, предложил для описания вязкости БПС в области гомогенного состояния (до бинодали) использовать модифицированное уравнение Муни:

$$\eta_c = K(1 - \varphi_1)^{\alpha} M^{3,4}, \quad (6)$$

где K и α — эмпирические константы, а φ_1 — концентрация одного из

полимеров; в области двухфазного состояния (внутри спинодали) — уравнение Эйнштейна (4), а для расчета вязкости системы в метастабильной зоне (между бинодалью и спинодалью) — уравнение:

$$\eta_c = K (1 - \varphi_1') M^{3.4} (1 + 2.5\varphi_1''), \quad (7)$$

где $\varphi_1' + \varphi_1'' = \varphi_1$ — концентрации полимера-добавки в непрерывной и дисперсной фазах и его общее содержание в системе.

Таким образом, на кривой $\eta = f(\varphi)$ участок падения вязкости описывается уравнением (6), а возрастание — сначала уравнением (4), а затем, после пересечения спинодали, — уравнением (7).

Рассмотренная схема, хотя и не дает количественного совпадения с экспериментом (на что указывает сам автор), тем не менее позволяет качественно объяснить возможность появления на кривых $\eta_c = f(\varphi)$ минимума вязкости и ее последующее возрастание. Однако целый ряд других экспериментальных фактов (в частности, множественность экстремумов) никак не учитывается этой схемой.

г) Теория вязкости БПС в критическом состоянии

В основу работы Маневича с соавт. [81] положена основная идея приближения взаимодействующих мод. Однако в отличие от [61, 62] в данной работе дополнительно были учтены непытоновский характер течения полимерных жидкостей и асимметрия фазовых диаграмм полимерных смесей. В результате для положительных критических поправок вязкости было получено выражение

$$\Delta\eta_{кр} = ac_2^2 \frac{1}{q} M^3 \left(1 + \frac{b}{q^4}\right), \quad (8)$$

где $q \sim \left(\frac{T - T_{кр}}{T_{кр}}\right)^{1/2}$, c_2 — концентрация полимера, M — его молекулярная масса, a и b — числовые коэффициенты. Параметр q , в свою очередь, связан с химическим потенциалом системы μ_1 соотношением:

$$\frac{4\pi a}{q^2} = \frac{V_1}{c_2} \left[KT / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2}\right)_{P,T} + m \right], \quad (9)$$

где $m = V_2/V_1$ — отношение молекулярных объемов компонентов. Изменение химического потенциала рассчитывается здесь по теории Флори — Хаггинса.

Из теории вязкости БПС в критическом состоянии следует, что для регистрации роста вязкости необходимо так выбрать температурно-концентрационные режимы, чтобы они совпадали или приближались к $T_{кр}$ и $c_{кр}$.

К сожалению, эта теория в форме, представленной в [81], не устанавливает количественных критериев, которые позволили бы оценить, на каком удалении экспериментальных параметров состояния от критических значений вклад критических поправок будет соизмерим с точностью эксперимента. Качественно ясно, что если $\Delta c = c_{кр} - c \rightarrow 0$ и $\Delta T = T_{кр} - T \rightarrow 0$, то $\eta_{кр} \rightarrow \max$, но, по-видимому, для каждой конкретной пары полимер — растворитель значения Δc и ΔT , при которых $\Delta\eta_{кр}$ соизмеримо с η_r , имеет свою, характерную для данной системы величину. По-видимому, этим и объясняется тот факт, что в упоминавшейся выше работе [18], АРВ удавалось наблюдать только в условиях, когда шаг изменения температуры $\Delta T \leq 0,2^\circ \text{C}$.

Подчеркнем, что, если текущие значения c и T меньше критических, то их увеличение будет приближать систему к критической температуре растворения (КТР), $\Delta\eta_{кр}$ при этом будет возрастать, а это значит, что будет повышаться и η_c . Если же c и T больше критических, то дальнейшее увеличение этих параметров будет приводить к уменьшению $\Delta\eta_{кр}$. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, для БПС, исследованных в разных режимах, действительно наблюдали существенные изменения

характера зависимости вязкости от концентрации и температуры. Из рассмотренной теории следует также, что при увеличении напряжения сдвига крупномасштабные флуктуации концентрации, которые определяют рост вязкости, постепенно разрушаются⁶, соответственно уменьшается и $\Delta\eta_{кр}$.

д) Теория вязкости БПС вблизи границы термодинамической устойчивости

Авторы [82, 83] рассмотрели характер изменения вязкости БПС по мере приближения к спинодали, где также спонтанно возникают крупномасштабные флуктуации концентрации. При наложении сдвиговой деформации часть энергии гидродинамического потока рассеивается на этих флуктуациях, что и приводит к повышению вязкости смеси. Величина дополнительной («спинодальной») поправки к вязкости имеет вид:

$$\Delta\eta_{сп} = \frac{3\sqrt{2}\pi^2}{20} \frac{\rho f^2 k_B T (N_A(1-c)\tau_M^A + N_B c \tau_M^B (N_A N_B)^{1/2})}{N_e [N_A c + N_B(1-c) - 2\chi c(1-c)N_A N_B]^{1/2}} \quad (10)$$

где c — концентрация компонента А, выраженная через число мономерных единиц; N_A и N_B — степени полимеризации компонентов, τ_M^A и τ_M^B — микроскопические времена релаксации компонентов, N_e — число мономеров между зацеплениями в репационной модели диффузии по «трубке», образованной зацеплениями, f — коэффициент Онзагера, характеризующий степень межмодовой связи между вязкой и диффузионной модами, k_B — константа Больцмана, χ — константа Хаггинса.

Формула (10) отражает зависимость величины $\Delta\eta_{сп}$ от длины молекулярных цепей компонентов, их релаксационных характеристик, степени межмодовой связи, состава, температуры и плотности смеси. Однако применимость этой формулы ограничена монодисперсными системами. Для учета полидисперсности макромолекул авторы [82] вводят в (10) дополнительно функцию плотности распределения по степеням полимеризации каждого компонента — P_A и P_B .

Анализ интегрального вида выражения для $\Delta\eta_{сп}$ с учетом P_A и P_B показывает, что при заданном составе смеси и общем числе молекул в системе $N_A c + N_B(1-c)$ лишь те из них вносят вклад в $\Delta\eta_{сп}$, у которых N_A и N_B при заданных c и χ попадают в область, прилегающую к границе термодинамической устойчивости БПС. Те же молекулы А и В (например, с малыми степенями полимеризации), которые при заданном T образуют между собой истинные растворы, и те (например, с большими N_A и N_B), которые в этих же условиях образуют гетерогенные смеси, не вносят вклад в величину $\Delta\eta_{сп}$, а лишь аддитивно или по иным законам влияют на макроскопическую вязкость системы.

Таким образом, если «полидисперсная система» при заданных экспериментах c и T попадает в область, прилегающую к спинодали, то и тогда лишь часть молекул участвует в образовании крупномасштабных флуктуаций, и только эта часть из них определяет соответствие величины экспериментальной вязкости значению, рассчитанному по формуле (10). Остальные молекулы, для которых элементарные акты течения осуществляются по иным законам, будут маскировать течение по уравнению (10).

В [82] оценена также достоверность экспериментального обнаружения АРВ. При $P_A \rightarrow 0$ и $P_B \rightarrow 0$ возможность наблюдения эффекта определяется соотношением

$$\delta\eta/\Delta\eta_{сп} = \delta T/2\Delta T, \quad (11)$$

где $\delta\eta$ — точность измерения $\Delta\eta_{сп}$, а δT — точность термостатирования. Отсюда следует, что возможность получения достоверного значения $\Delta\eta_{сп}$

⁶ В [2, 84] описана качественная зависимость микроструктуры смеси от напряжения сдвига и показано, что с ростом τ размеры микрочастиц и ассоциатов уменьшаются. В [85] отмечено влияние τ на ориентационные эффекты флуктуаций концентрации, что вызывает анизотропию динамических свойств БПС.

появляется лишь в том случае, если $\Delta T \geq \delta T$. Оказалось, что для монодисперсной БПС, характеризуемой $N_A = N_B \sim 10^4$, $N_e \sim 10^2$, $\tau_M^A = \tau_M^B = 10^{-9}$ с, $f \sim 1$ и $\rho \sim 1000$ кг/м³, увеличение вязкости в 2 раза (т. е. когда $\Delta\eta_{сп} = \eta_p$) можно наблюдать вблизи спинодали при $\delta T \sim 1^\circ\text{C}$.

В [83] проведено уточнение «критических» и «спинодальных» поправок вязкости в связи с учетом осмотических сил, взаимодействие которых с силами вязкого трения, как полагают [74], во многом определяет механизм динамики полимерных растворов и расплавов.

Включение величины осмотического давления компонентов А и В в реологическое уравнение БПС приводит к выражению, в котором, кроме положительных поправок, вызывающих рост вязкости, фигурирует еще одна поправка $\Delta\eta_{ос}$, имеющая отрицательный знак (снижающая вязкость). Это вызвано тем, что осмотические силы облегчают «рассасывание» самих флуктуаций концентрации, а следовательно, на этот процесс расходуется меньше энергии, приносимой в систему извне.

В [83] сделан еще один важный вывод о том, что, чем более существенно различие между N_A и N_B , тем больший вклад в суммарное значение $\Delta\eta$ вносит указанная отрицательная поправка. Иными словами, чем больше различие между ММ компонентов БПС, тем больше вероятность снижения, а не роста вязкости.

IV. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Проведенный выше анализ экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о многообразии возможных причин, приводящих к АРВ, и об отсутствии единого мнения относительно механизма этого явления. Очевидно одно — эффект роста вязкости БПС всегда связан со структурными особенностями, присущими им как смесевым системам.

1. Фазовая диаграмма БПС

На рис. 6 приведена условная диаграмма фазового состояния БПС в координатах $\phi_A - T$, где ϕ_A — дозировка полимерного компонента. На ней выделены области, в которых законы течения, по-видимому, различны. Подробно диаграммы фазового состояния БПС проанализированы в [13, 86—88]. Здесь отметим лишь самые общие положения, необходимые для логичной последовательности дальнейшего изложения. На рис. 6 пунктиром показана линия θ -растворов. В зоне выше θ -линии приводятся только три области: с неперекрывающимися (V) и перекрывающимися (V') клубками, а также область набухших гелей (V''), хотя в принципе, дифференцирование этой зоны может быть и более подробным (как, например, в [76]).

В зоне «плохих» растворителей (ниже пунктирной линии) выделено шесть областей. Две области истинных растворов — с избыточным содержанием растворителя (I) и с избыточным содержанием полимера (I'). Две области метастабильного (между бинодалью и спинодалью) состояния — слева (II) и справа (II') от спинодали. Область двухфазных систем (III), расположенная внутри спинодали, и область критического состояния (IV), прилегающая к верхней критической температуре растворения (ВКТР)⁷. Положение ветвей бинодали и спинодали зависит от родства компонентов (χ) и их молекулярно-массовых характеристик. Например, если N_B велико (БПС состоит из двух полимеров), то обычно ветви прижаты к осям, и область III становится доминирующей на диаграмме. Если ММ растворителя уменьшается (переход к олигомерам и низкомолекулярным жидкостям), то зона растворов (особенно слева от бинодали, так как практически все известные фазовые диаграммы БПС асимметричны), как правило, расширяется.

⁷ Для систем нижней критической температурой растворения (НКТР) ход последующих рассуждений принципиально не меняется.

Таким образом, выше θ -линии БПС образуют истинные растворы во всем интервале составов независимо от температуры. Ниже θ -линии истинные растворы образуются при любых φ лишь при $T > \text{ВКТР}$. Если же $T < \text{ВКТР}$, то БПС по определению являются ограниченно совместимыми системами, и при $\varphi < (\varphi_A')_B$ (где индекс В означает положение точки на бинодали) образуют истинные растворы (область I), которые соответствуют традиционным представлениям о растворах полимеров [4], а при $\varphi > (\varphi_A'')_B$ — растворы, соответствующие молекулярно-пластифицированным системам [22, 23]. Здесь $(\varphi_A')_B$ и $(\varphi_A'')_B$ — концентрации полимера на разных ветвях бинодали при заданной T .

К сожалению, пока опубликовано мало работ [11, 52, 59, 80], в которых исследуются аномалии вязкостных свойств систем с известными фазовыми диаграммами. Поэтому трудно сопоставить эксперименталь-

ные данные по реологии с термодинамическими особенностями БПС. Это особенно существенно для систем с ограниченной совместимостью компонентов, для которых положение КТР и интервалы метастабильного состояния в подавляющем большинстве своем неизвестны. Что касается растворов и гетерогенных смесей, то чаще всего имеется достаточно косвенных данных, подтверждающих их принадлежность к той или иной фазовой организации.

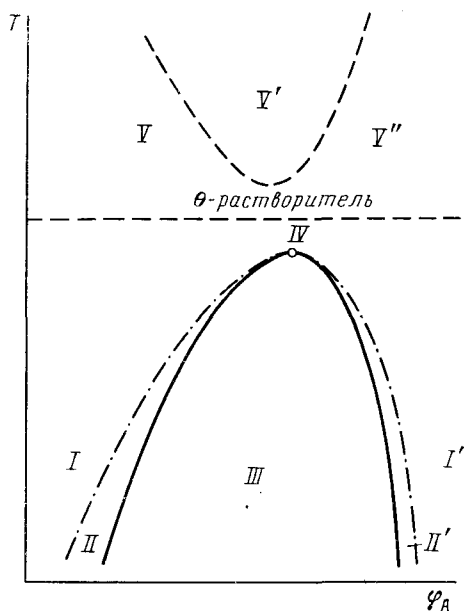


Рис. 6. Условная диаграмма фазового состояния БПС [54]

2. Области растворов

Объяснения причин нелинейных эффектов и АРВ, наблюдаемых в растворах полимеров и однофазных расплавах БПС, в настоящее время недостаточно аргументированы. Интенсивно развивающиеся скейлинговые подходы к анализу динамики разбавленных и концентрированных

растворов полимеров в «хороших» растворителях (на диаграмме области V—V'') несомненно содержат новые идеи, способные в дальнейшем дать четкую физическую интерпретацию всего комплекса выявленных эффектов. Примеры плодотворности таких подходов содержатся в [74, 76]. Но на современном этапе развития этих воззрений статистическая физика не дала еще общей картины связи вязкости с параметрами состояния БПС, термодинамикой системы и условиями реологического эксперимента. Тем не менее, она позволила сделать весьма существенный вывод о том, что фундаментальные законы не налагают запретов на принципиальную возможность роста вязкости в системах полимер—растворитель как в области разбавленных и полуразбавленных растворов, так и в области полимерных гелей.

Развиваемые скейлинговые подходы несомненно должны оказать также влияние на развитие теории растворов полимеров в растворителях с разным термодинамическим сродством (области I и I').

Несомненно перспективным является, на наш взгляд, подход, базирующийся на симботаксической (по аналогии с металлическими жидкостями) или анизотропной (по аналогии с жидкокристаллическими системами) моделях. Однако в литературе практически не встречаются примеры интерпретации экспериментально наблюдаемых аномалий вязкостных свойств БПС с этих позиций.

3. Область двухфазных БПС

Гетерофазность БПС, как правило, обусловлена следующими причинами: 1) компоненты полностью термодинамически несовместимы; 2) компоненты ограниченно совместимы, но при температуре эксперимента составы исследуемых композиций соответствуют двухфазному состоянию; 3) компоненты потенциально взаиморастворимы, но в силу кинетических причин система не достигла равновесия к началу реологического эксперимента и потому характеризуется определенным уровнем гетерогенности; 4) фазовое разделение происходит в процессе течения. Рассмотрим далее две основные группы факторов, которые могут привести к аномальному изменению вязкостных свойств, независимо от того, чем вызвана гетерофазность БПС. Одна из них связана с собственно гетерогенностью исходных смесей, определяющей особенности их течения как дисперсных систем. Другая — с морфологией экструдата, формирующейся только в процессе течения, что может приводить к изменению механизма массопереноса в ходе реологического эксперимента. Точнее сказать, структурные изменения, сопровождающие течение БПС, могут маскировать проявление закономерностей, присущих классическим дисперсиям.

Как отмечалось выше, универсальной теории течения полимерных дисперсий пока нет, и для объяснения экспериментальных наблюдений пользуются (в зависимости от формы частиц дисперсной фазы и диапазона концентрации дисперсий) уравнениями Эйнштейна, Гута, Ванда, Андраде и де Гусмана, Муни, Шоултера — Тейлора и т. д. В рамках этих представлений рост вязкости БПС как функции концентрации очевиден. Однако еще не найдено удовлетворительного объяснения аномально высоких значений $\Delta\eta$, наблюдаемых в экспериментах.

Что касается факторов, вызывающих рост вязкости (или, напротив, ее снижение) вследствие изменения структуры экструдата при течении БПС, то в настоящее время они рассматриваются лишь на качественном уровне. Выше были приведены примеры (см., например, [7, 39, 40, 47, 80]), в которых представлены типичные подходы к интерпретации аномалий роста и снижения вязкости при изменении морфологии экструдата.

Отметим, что именно для двухфазных БПС в наибольшей мере проявляется влияние конструкции реологических приборов на результаты реологического эксперимента. Это, по-видимому, связано с тем, что способ задания сдвиговой деформации, конструкция капилляра и, следовательно, режимы течения, во многом определяют структуру БПС, формирующуюся в процессе течения. Например, превращение минимума вязкости в максимум на кривых $\eta = f(\dot{\epsilon})$, наблюдавшееся в [6] для гетерогенной системы при изменении длины капилляра, вызвано, по-видимому, увеличением вязкости пристенного слоя, что в свою очередь, обусловлено изменением гидродинамики потока.

4. Области метастабильного и критического состояний

Отличительной особенностью БПС с ограниченной совместимостью компонентов является то, что структура этих систем, возникающая в метастабильном и критическом состояниях, сама вызывает проявление аномалий динамических свойств. Крупномасштабные флуктуации, спонтанно образующиеся в критической области и вблизи спинодали, «непроизводительно» диссипируют часть энергии сдвиговой деформации системы, что, в конечном итоге, приводит к росту макроскопической вязкости таких БПС.

Авторам работ [81—83] удалось (применительно к БПС) придать идее рассасывания энергии на крупномасштабных флуктуациях вид математически законченных физических теорий. Вязкость η_c , проявляющаяся в областях II, II' и IV (см. рис. 6), складывается из вязкости регулярного раствора (η_p) и дополнительных положительных поправок

$\Delta\eta_{\text{ст}}$ (области II и II') и $\Delta\eta_{\text{кр}}$ (область IV). Кроме того, как следует из [83], в η_c вносит вклад «осмотическая» поправка, имеющая отрицательный знак. Каждая из поправок определяется соответствующими уравнениями, связывающими ее величину с молекулярными характеристиками компонентов, термодинамическими параметрами системы, параметрами состояния и режимами деформирования.

Сопоставление выводов этих теорий с экспериментом в одних случаях [8, 59, 80] дает удовлетворительное качественное совпадение, а в других [51—55] — нет. Физическая ясность теорий [81—83] настолько привлекательна, что побуждает и для последних (хотя бы формально) обосновать причины несовпадения эксперимента с теорией.

Если принять, что для БПС типа каучук+ОЭА рост вязкости действительно вызван крупномасштабными флуктуациями концентрации, то в самом общем случае причиной упомянутого расхождения может быть молекулярная полидисперсность полимера, которая приводит к «размыванию» границ термодинамической устойчивости БПС, вблизи которых и формируются эти флуктуации. Поскольку такой подход может оказаться полезным при анализе динамических свойств любых полидисперсных систем⁸, остановимся подробнее на некоторых причинах несовпадения теории с экспериментом. Можно считать установленным, что:

1. Полидисперсный полимер фактически является раствором фракций различной ММ. В работах [8, 11, 89—92] установлено, что при некоторых условиях (прежде всего, важна роль ММР) в смесях полимерных гомологов возможно даже микрофазовое разделение.

2. Растворение смеси полимерных гомологов в органическом растворителе должно привести к установлению равновесия между растворами фракций с разными ММ [13]. На этом, собственно, основан один из технологических приемов фракционирования полимеров. Возможны, по крайней мере, два термодинамически неравноценных случая: а) растворитель образует молекулярный раствор со всеми фракциями полимера; б) при заданных составе и температуре некоторые фракции полимера нерастворимы.

3. Теоретические расчеты [93] показали, что если смешиваемые полимеры обладают близким ММР, то КТР их смеси не зависит от состава; в противном случае КТР смещается в области крайних составов. Учитывая предыдущий вывод, можно заключить, что в смеси двух полидисперсных полимеров существует некоторый интервал КТР, определяемый КТР разных фракций. Справедливо также и утверждение о существовании области критических концентраций растворения, ширина которой должна зависеть от ширины ММР компонентов.

4. Из [1] следует, что при течении полидисперсных полимеров, низкомолекулярные фракции можно рассматривать как пластификаторы высокомолекулярных. Должно быть справедливым и обратное утверждение о том, что высокомолекулярные фракции загущают низкомолекулярные.

5. Уменьшение доли низкомолекулярных фракций в полидисперсном полимере должно приводить к росту вязкости смеси [1].

6. Учет полидисперсности компонентов в теории вязкости БПС вблизи границы термодинамической устойчивости [82] приводит к выводу, что лишь часть общего числа молекул системы участвует в образовании крупномасштабных флуктуаций. Следовательно, лишь часть молекул обеспечивает рост вязкости системы. Законы поступательного движения остальных молекул БПС определяются их «попаданием» в ту или иную область фазовой диаграммы.

В приложении к смесям полидисперсного каучука с ОЭА сформулированные выше положения означают, что в таких системах должны существовать неоднородности структуры, которые характеризуются разной локальной концентрацией олигомера, отвечающей пределам его рас-

⁸ Напомним, что в [59] для ряда других БПС аномалии вязкоупругих свойств также приписывают полидисперсности компонентов.

творимости в различных по ММ фракциях: низкомолекулярные фракции содержат относительно большее количество растворенного олигомера, чем высокомолекулярные; кроме того, КТР растворов низкомолекулярных фракций ниже, чем высокомолекулярных.

В целом это означает, что если полимерный компонент БПС имеет достаточно широкое распределение по ММ, то в системе всегда имеются молекулы, «принадлежащие» разным областям фазовой диаграммы. Следовательно, даже незначительные изменения ММР, состава или температуры должны привести к смещению термодинамического равновесия, установившегося между растворами разных фракций, и перераспределению молекул между областями. Это неизбежно должно повлечь за собой изменение макроскопической вязкости системы, величина которой складывается из вязкости регулярного раствора и соответствующих поправок на повышение вязкости за счет молекул, «находящихся» в областях II и IV (рис. 6). Кроме того, существенным становится еще один фактор: те молекулы низкомолекулярных фракций полимера, которые в отсутствие растворителя служили пластификаторами высокомолекулярных фракций, после введения олигомера перестают оказывать пластифицирующее действие, потому что они вынужденно попадают в метастабильное или критическое состояние, участвуя в образовании крупномасштабных флуктуаций. Конкуренцией всех этих факторов⁹ и определяется экспериментальное (результатирующее) значение вязкости.

Таким образом, макроскопическую вязкость смеси полидисперсного полимера с растворителем можно представить следующим образом:

$$\eta_c = \eta_p + \Delta\eta_{кр}f_{кр} + \Delta\eta_{сп}f_{сп} + \Delta\eta_a f_a - \Delta\eta_n f_n, \quad (12)$$

где η_p — вязкость регулярного раствора, $\Delta\eta_{кр}$ — положительная «критическая» поправка, учитывающая рост вязкости части макромолекул ($f_{кр}$), находящихся в критической области, $\Delta\eta_{сп}$ — положительная «спинодальная» поправка, обусловленная возникновением крупномасштабных флуктуаций части макромолекул ($f_{сп}$) вблизи спинодали, $\Delta\eta_a$ — положительная поправка (на «антипластификацию»), обусловленная тем, что часть (f_a) молекул низкомолекулярных фракций перестает пластифицировать систему, $\Delta\eta_n$ — поправка («пластифицирующая»), обусловленная пластифицирующим действием растворителя на часть (f_n) молекул полимера.

Очевидно, что $\Delta\eta_{кр}$, $\Delta\eta_{сп}$, $\Delta\eta_a$ приводят к росту вязкости смеси, а $\Delta\eta_n$ — к снижению. На основании этого можно предположить, что в выбранных в [51—55] условиях эксперимента при малых концентрациях ОЭА реализуется такая структурная организация растворов отдельных фракций «полидисперсной системы», при которой, согласно (12), преобладают положительные поправки вязкости. При прочих равных условиях увеличение содержания олигомера приводит к увеличению f_n и соответственно $\Delta\eta_n f_n$, а следовательно к уменьшению η_c . Поэтому на кривой «вязкость — состав» после повышения вязкости наблюдается ее уменьшение.

Приведенная схема рассуждений позволяет одновременно объяснить, почему положение максимума на экспериментальной кривой «вязкость — состав» не соответствует предсказанному теорией [81—83]. Причина несовпадения — «размытость» фазовых состояний отдельных фракций растворов полидисперсных БПС. Эта гипотеза пока подтверждается лишь косвенным экспериментом [54].

Из рис. 7 следует, что эффект роста вязкости в системе каучук — ОЭА на основе высокомолекулярного каучука, проявляется лишь в том случае, когда последний «разбавлен» низкомолекулярной фракцией того же каучука. Поскольку относительный эффект роста вязкости максима-

⁹ Ниже не учитывается вклад отрицательной «осмотической» поправки вязкости, предложенной в [83], так как не ясна количественная связь ее с «пластифицирующей» поправкой вязкости ($\Delta\eta_n$). Предполагается, что последняя включает «осмотическую» поправку.

лен для БПС на основе низкомолекулярных каучуков (см. рис. 3), следовало ожидать, что и в сложных системах, состоящих из ОЭА и смеси высоко- и низкомолекулярных каучуков, увеличение в них доли низкомолекулярной фракции каучукового компонента должно приводить к увеличению относительной величины АРВ. Однако как следует из рис. 8, при одной и той же концентрации ОЭА увеличение доли низкомолекулярной фракции в каучуке (соотношение низко- и высокомолекулярной фракций 2:1) не только не вызывает усиления этого эффекта, но, напротив, приводит к монотонному снижению вязкости. Такой неожиданный

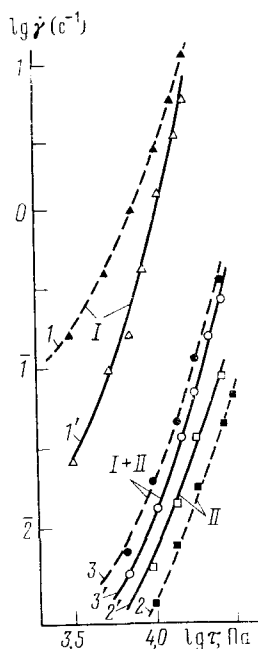


Рис. 7

Рис. 7. Кривые течения *цис*-полиизопренов с $MM=5 \cdot 10^4$ (1, 1') и $6,2 \cdot 10^5$ (2, 2') и их эквимольной смеси (3, 3'), 1—3—без ТГМ-3, 1'—3'—с 0,1 масс.% ТГМ-3 [54]

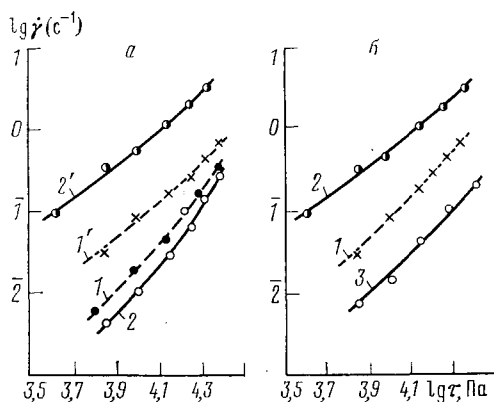


Рис. 8

Рис. 8. Кривые течения смесей *цис*-полиизопренов с $MM=5 \cdot 10^4$ и $6,2 \cdot 10^5$, а—1, 2—соотношение концентраций 1:1, 1', 2'—соотношение концентраций 2:1, 1, 1'—без ТГМ-3, 2, 2'—с 0,05 масс.% ТГМ-3; б—1—без ТГМ-3, 2—с 0,05 масс.% ТГМ-3, 3—с 0,5 масс.% ТГМ-3; соотношение концентраций—2:1

результат закономерен, если справедлива рассмотренная выше гипотеза. Действительно, низкомолекулярная фракция «ответственна» не только за $\Delta\eta_{\text{ср}}$ и $\Delta\eta_{\text{сп}}$, но и за $\Delta\eta_{\text{п}}$. В данном случае повышение ее концентрации приводит к росту $\varphi_{\text{п}}$ и увеличению вклада в $\eta_{\text{с}}$ доли отрицательной поправки вязкости. В результате снижается экспериментальное значение $\eta_{\text{с}}$.

* *
*

Аномальная зависимость вязкостных свойств БПС от концентрации и температуры является следствием особенностей их структурной организации при разных параметрах состояния (в разных областях фазовой диаграммы).

Хотя истинный механизм эффекта аномальной вязкости еще далек от понимания, работы последних лет дают физическую основу (связь вязкости с параметрами структуры БПС, определяемыми ее фазовой организацией) для корректной постановки экспериментальных и теоретических исследований этого явления, а также расширяют возможности его практического применения.

Снижение вязкости БПС (независимо от того, проявляется оно традиционно или аномально) благоприятно сказывается на процессах переработки полимеров, и потому нет принципиальных проблем для его практического использования. Гораздо сложнее обстоит дело с практическим применением АРВ. Проблема эта многогранна. С одной стороны, в ряде случаев необходимо повысить вязкость композиций, например лакокрасочных систем, наносимых на вертикальные и наклонные плоскости. Достаточно широкий интервал вязкости предусмотрен требованиями, предъявляемыми к клеевым композициям, герметикам и т. д. Поэтому регулирование вязкости (в том числе и ее повышение) — это важный технологический прием получения полимерных материалов с заданными свойствами. Другая сторона этой проблемы состоит в том, что понимание механизмов возникновения роста вязкости позволит предотвратить его в тех случаях, когда он нежелателен.

Как отмечалось выше, в БПС на основе промышленных, а значит полидисперсных полимеров, всегда имеются микрообласти с локально повышенной вязкостью, независимо от того, какова макроскопическая вязкость системы в целом. Это свойство БПС позволило найти явлению АРВ еще одно применение [94]. Повышая вязкость на отдельных стадиях смешения, оказалось возможным улучшить диспергирование наполнителя в каучуках. При этом использование растворителей с разной растворяющей способностью (соответствующих компаундов ОЭА) позволяет одновременно уменьшить энергозатраты на переработку.

Поиск новых путей практического использования эффекта роста вязкости — несомненно интересная задача полимерного материаловедения, но она может быть успешно решена только при условии ясного понимания истинных механизмов реологических аномалий в бинарных полимерных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Френкель С. Я., Эльяшкевич Г. К., Панов Ю. Н. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970. С. 87.
3. Бартенев Г. М., Зеленева Ю. В. // Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983. С. 146.
4. Тагер А. А. // Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 384.
5. Ван-Оуэн Х. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д. и др. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 337.
6. Плохоцкий А. // Там же. Т. 2. С. 339.
7. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
8. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984.
9. Ребиндер П. А. // Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные тр. М.: Наука, 1979. С. 104.
10. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975.
11. Липатов Ю. С. // Механика композитных материалов. 1983. № 3. С. 499.
12. Кулезнев В. Н. // Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974. С. 10.
13. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
14. Han C. D., Kim Y. W. // Trans. Soc. Rheol. 1975. V. 19. N 2. P. 245.
15. Межиковский С. М., Берлин А. А., Васильченко Е. И. и др. // Рефераты докл. и сообщений XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Алма-Ата, 1974. М.: Наука, 1974. Т. 2. С. 207.
16. Hess W. M., Scott C. E., Callan Y. E. // Rubber Chem. Technol. 1967. V. 40. N 2. P. 371.
17. Folt V. L., Smith R. W. // Rubber Chem. Technol. 1973. V. 46. N 5. P. 1193.
18. Debye P. J. // Chem. Phys. 1959. V. 31. N 3. P. 680.
19. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Кулезнев В. Н., Ларионов В. Ф. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. № 6. С. 809.
20. Кулезнев В. Н., Конюх И. В., Виноградов Г. В. // Там же. 1965. Т. 27. № 4. С. 540.
21. Козлов П. В., Ефимов А. В. // Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 627.
22. Штаркман Б. П. // Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. С. 230.
23. Козлов П. В., Папков С. П. // Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. С. 161.
24. Sengers J. V. // Chem. phys. 1972. V. 76. N 3—4. P. 234.
25. Анисимов М. А. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. № 2. С. 249.
26. Баум Б. А. // Металлические жидкости. М.: Наука, 1979.
27. Арсеньев П. П., Колёдов Л. А. // Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1972.
28. Семенченко В. К., Зорина Е. Л. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. № 2. С. 331.

29. Семенченко В. К., Зорина Е. Л.//Там же. 1952. Т. 84. № 6. С. 1191.
30. Allegra F. C., Stein A., Allen G. F.//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 1716.
31. Barber T. R., Champion Y. V.//Phys. Lett. 1969. V. 29A. P. 622.
32. Попель С. И.//Теория металлургических процессов. М.: Изд-во ВИНТИ, 1971. С. 56.
33. Баум Б. А.//Изв. вузов. Черн. металлургия. 1976. № 6. С. 38.
34. Morita Z., Ogino G., Adachi A.//IV Joint Symp. USSR and Japan on Phys. Chem. Metallurg. Processes. Tokio, 1973. P. 73.
35. Гельд П. В., Баум Б. А., Петрушевский М. С.//Расплавы ферросплавного производства. М.: Металлургия, 1973. С. 84.
36. Kriger W., Trenkler H.//Arch. Eisenhüttenwesen, 1971. B. 42. N 3. S. 113.
37. Rigler J. R., Wolf W. A.//Angew. Macromol. Chem. 1977. V. 57. N 854. P. 15.
38. Межиковский С. М., Берлин А. А., Чуракова И. К. и др.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 2. С. 410.
39. Vinogradov G. V., Yarlykov B. V., Tsebrenko M. V. et al.//Polymer. 1975. V. 16. N 8. P. 609.
40. Цебренко М. В., Юдин А. В., Виноградов Г. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15А. № 8. С. 1790.
41. Kuleznev V. N., Melnikova O. L., Klykova V. D.//Europ. Polym. J. 1978. V. 44. P. 455.
42. Лунатов Ю. С., Шумский В. Ф., Гетманчук И. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. № 9. С. 2093.
43. Jackson W. Y., Kunfuss H. S.//J. Polymer Sci. 1976. V. 14. P. 2043.
44. Erhardt P. E., O'Malley J. J., Cristall R. G.//Block Copolymers Plenum. N. Y., 1970. P. 195.
45. Соломко В. П.//Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наук. думка, 1980.
46. Фридман М. Л., Романов А. С., Завгородняя Н. В., Андрианова Г. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23Б. № 8. С. 573.
47. Abiasova T. Y., Tsebrenko M. V., Yudin A. B. et al.//J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. N 7. P. 1781.
48. Prest W. M., Porter R. S.//J. Polymer Sci. 1972. P. A-2. V. 10. P. 1639.
49. Древаль В. Е., Тагер А. А., Сычева Э. И., Введенская З. П.//Механика полимеров. 1970. № 5. С. 920.
50. Ярошевский С. А., Задонцев Б. Г., Межиковский С. М. и др.//Пласт. массы. 1984. № 5. С. 9.
51. Счастливая Н. Н., Межиковский С. М., Лотакова Е. К. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 1. С. 175.
52. Межиковский С. М., Берлин А. А., Васильченко Е. И. и др.//Там же. 1977. Т. 19А. № 12. С. 2719.
53. Васильченко Е. И., Прозоровская Н. В., Френкель Р. Ш., Чуракова И. К.//Каучук и резина. 1976. № 10. С. 10.
54. Межиковский С. М. Дис. ... докт. тех. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
55. Meshikowski S. M., Berlin A. A., Wasitichenko E. Y., Tchuracova Y. K.//Plaste und Kautschuk. 1976. B. 23. N 10. S. 737.
56. Берлин А. А., Межиковский С. М., Васильченко Е. И. и др.//Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 537.
57. Межиковский С. М.//Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. Т. 2. С. 362.
58. Берлин А. А., Васильченко Е. И., Прозоровская Н. В. и др.//Машины и технология переработки каучуков и резиновых смесей. Межвузовский сборник научных трудов. Ярославль: ЯПИ, 1978. Вып. 2. С. 39.
59. Горбаренко А. Н. Автореф. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1986.
60. Оствальд В. Введение в современную коллоидную химию. М.—Л.: Госхимиздат, 1931.
61. Fixman M.//J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 2. P. 310.
62. Botch W., Fixman M.//Ibid. 1962. V. 36. N 11. P. 3100.
63. Kordanoff L. P., Swift T.//Phys. Rev. 1968. V. 166. N 1. P. 89.
64. Kowasaki K.//Ibid. 1966. V. 150. N 1. P. 291.
65. Ferrel R. A.//Phys. Rev. Lett. 1970. V. 34. N 22. P. 1169.
66. Deutch J. M., Zwanzig R.//J. Chem. Phys. 1972. V. 46. N 5. P. 161.
67. Arcovito G., Faloci G., Roberti M., Mistura L.//Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 1040.
68. Woermann D., Sarhol W.//Ber. Bunsenges. Phys. Chim. 1965. B. 69. P. 319.
69. Bogdanescu M., Kovacs T.//Viscosity of Polymer Solutions. Amsterdam—Oxford—New York, 1982. P. 285.
70. Kumor N. Q.//J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1980. V. 15. P. 255.
71. Андрианова Г. П., Каргин В. А.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. № 3. С. 587.
72. Малкин А. Я.//Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1975. С. 60.
73. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
74. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
75. Doi M., Edwards S. F.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. V. 75. N 1. P. 38.
76. Семенов А. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. № 9. С. 1987.
77. Допперт Г. Л., Овердиш В. С.//Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974. С. 61.
78. Резанова Н. М., Цебренко М. В.//Композиционные полимерные материалы. 1981. Вып. 11. С. 47.

79. Schowalter W. R., Choffey C. E., Brenner H. J.//Colloid Interface Sci. 1972. V. 38. P. 152.
80. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. С. 549.
81. Маневич Л. И., Шагинян Ш. А., Межиковский С. М.//Докл. АН СССР, 1981. Т. 258. № 1. С. 142.
82. Маневич Л. И., Митлин В. С., Шагинян Ш. А.//Хим. физика. 1984. № 2. С. 283.
83. Митлин В. С., Маневич Л. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 6. С. 409.
84. Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б., Крохина Л. С., Буканова Е. Ф.//Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 4. С. 539.
85. Imaeda T., Onuki A., Kawasaki K.//Progr. theor. phys. 1984. V. 71. N 1. P. 16.
86. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М.: Химия, 1981.
87. Межиковский С. М.//Каучук и резина. 1985. № 11. С. 40.
88. Краузе С.//Полимерные смеси/Под ред. Пола Д. и др. М.: Мир, 1981. Т. I. С. 26.
89. Koningsveld R., Kleitins L.//Brit. Polym. J. 1977. V. 9. N 3. P. 212.
90. Koningsveld R., Kleitins L.//J. Polym. Sci. P. C. V. 61. N 2. P. 221.
91. Koningsveld R., Kleitins L.//Pure Appl. Chem. 1974. V. 39. N 1—2. P. 1.
92. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980.
93. McMaster L. P.//Macromolecules. 1973. V. 6. N 5. P. 760.
94. Межиковский С. М., Васильченко Е. И., Шагинян Ш. А. и др. Авт. свид. СССР № 1300023.

Институт химической физики АН СССР,
Москва