

УДК 541.64:535.55

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ
ДЛЯ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ МАЛЫХ ГРАДИЕНТАХ СКОРОСТИ*A. E. Неслеров, Ю. С. Липатов*

В настоящее время для получения многих видов полимеров все шире применяются олигомерные соединения, так как многие свойства полимера могут быть предопределены, исходя из свойств используемого олигомера. В то же время свойства олигомеров изучены сравнительно мало. В основном большинство работ посвящено исследованию свойств растворов олигомеров [1–6], и лишь незначительное количество исследований выполнено для олигомеров в массе [7, 8]. Так как при получении полимеров используются олигомеры в конденсированном состоянии [9–11], то исследование свойств олигомеров в массе представляет значительный интерес. Особенно важно исследование олигомеров с сильными меж- и внутримолекулярными взаимодействиями, так как во многих случаях вклад обоих типов взаимодействий может приводить к ряду особенностей в поведении как самих олигомеров, так и полученных на их основе полимеров. Действительно, существование сильных меж- и внутримолекулярных взаимодействий во многих случаях приводит к ассоциации молекул олигомеров [12, 13], аномалии их реологического поведения [7]. Полимеры, синтезированные на основе таких олигомеров в сдвиговых полях, обладают анизотропией физико-механических свойств [14], повышенной скоростью полимеризации и др. [8].

В данной работе нами было проведено сравнительное изучение свойств олигомеров разного типа в сдвиговых полях. С этой целью были выполнены измерения динамического двойного лучепреломления в потоке Δn при малых градиентах скорости g и при разных температурах для олигомеров с сильными меж- и внутримолекулярными водородными связями.

В качестве объектов исследования были взяты олигомеры полидиэтиленгликоль-адипината (ДЭГА) с молекулярным весом $M = 790$ и 1800 , полифурит с $M = 1500$, десмофен (полидиэтиленгликольадипиннат trimetilolпропан) с $M = 2200$ и полипропиленгликоль (ППГ) с $M = 4000$. Все олигомеры, кроме полифурита, при комнатной температуре представляли собой бесцветные очень вязкие жидкости. Полифурит, температура плавления которого около 23° , расплавляли и перед измерениями выдерживали при 50° в течение нескольких часов. Расплавленный полифурит не кристаллизовался в течение нескольких дней даже при 20° , поэтому с ним можно было обращаться как с переохлажденной жидкостью при 20 и 25° .

Вязкость олигомеров η измеряли на ротационном вискозиметре в интервале g от $0,2$ – $0,4$ до 150 с^{-1} . Исследуемые олигомеры во всем диапазоне измеряемых температур и градиентов скорости представляли собой ньютоновские жидкости *.

Величину Δn измеряли на динамооптиметре, описанном в [15], с внешним зазором $1,05 \text{ мм}$ и с использованием компенсаторов с толщиной слюдяной пластинки $\delta = 0,028$ и длиной волны $\lambda = 0,05$ в зависимости от Δn . Измерения Δn проводили как при повышении, так и при понижении температуры и градиентов скорости. Никаких гистерезисных явлений в данных экспериментах обнаружено не было. Во всех случаях угол ориентации $\Phi_m = 45^\circ$.

* Авторы приносят благодарность Л. С. Сушко за измерение вязкости олигомеров.

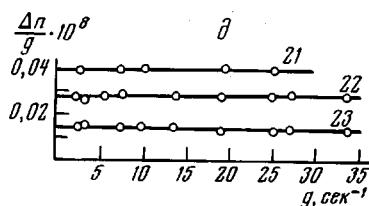
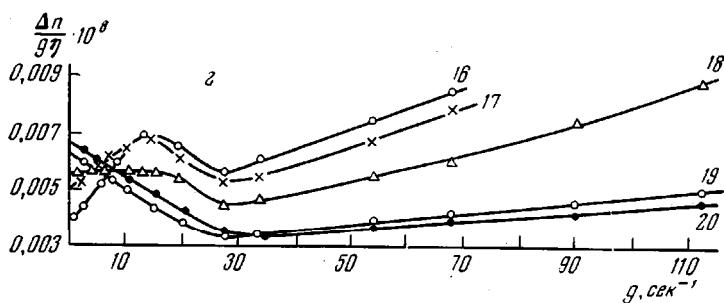
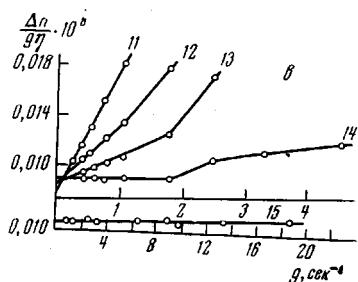
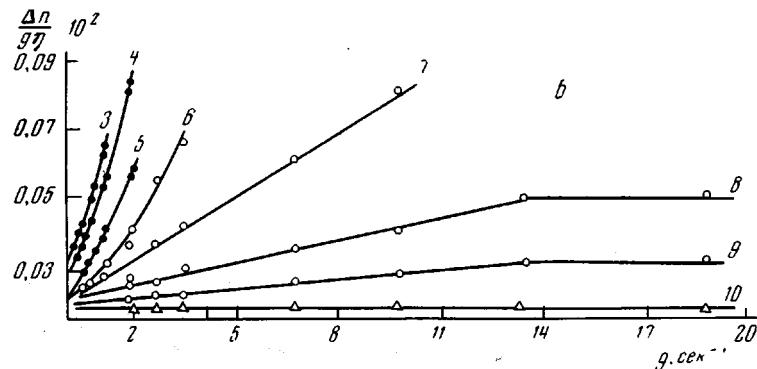
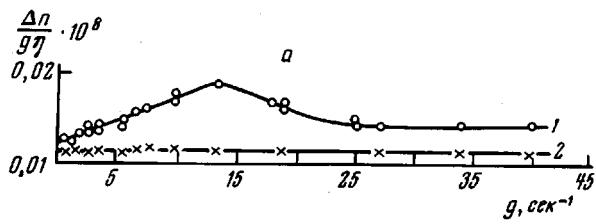


Рис. 1. Зависимость $\Delta n / g\eta$ от g для ДЭГА-790 (а), ДЭГА-1800 (б), десмографена (в), полифурита (г) и ППГ-4000 (д) при 10 (1, 3), 20–40 (2); 13 (4); 16 (5); 20 (6, 13, 16, 22); 30 (7, 14, 18, 23); 40 (8, 19); 50 (9, 20); 60 (10); 11 (11); 12 (21); 40–60 (15); 25° (17)

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а представлены зависимости $\Delta n / g\eta = f(g)$ для олигомера ДЭГА-790 при разных температурах. Видно, что при 10° (аналогично и для 7 и $12,5^\circ$) $\Delta n / g\eta$ сначала растет с g , проходит через максимум и затем становится независимой от g . При более высоких температурах (20 — 40°) $\Delta n / g\eta$ не меняется с g в измеренном диапазоне g .

На рис. 2 приведена зависимость $(\Delta n / g\eta n) \cdot T = [n] \cdot T$ (n — показатель преломления системы, T — температура, $^\circ\text{К}$), характеризующая опти-

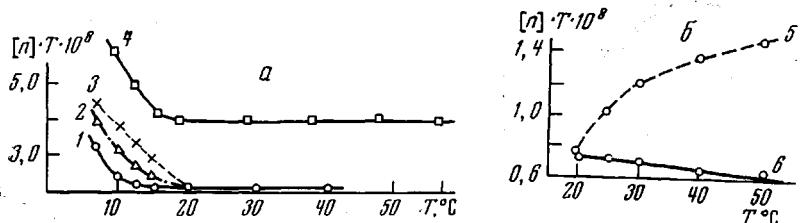


Рис. 2. Зависимость $[n] \cdot T$ от температуры для ДЭГА-790 (1—3) и ДЭГА-1800 (4) (а) и полифурита (б) при $g \rightarrow 0$ (1, 4); $g_{\max} = 13,5 \text{ сек}^{-1}$ (2), $g > g_{\max}$ (3), экстраполяция из области малых (5) и больших g (6)

ческую анизотропию молекул, от температуры. Видно, что при понижении температуры (от 15 до 7°) величина $[n] \cdot T$ увеличивается как для $g \rightarrow 0$, так и для значений g , где $\Delta n / g\eta$ выходит на горизонтальный участок. Эти факты, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Так как при низкой температуре очень сильно увеличивается вязкость системы (рис. 3) и, следовательно, деформирующие силы потока, возможно, происходит некоторое разворачивание молекул ДЭГА-790 в сдвиговом поле, так как эти молекулы все же обладают достаточной гибкостью [6] и, вероятно, даже за счет разрыва внутримолекулярных водородных связей, имеющихся в таких системах [16]. Это и может приводить к увеличению $\Delta n / g\eta$ с g и большиим значениям $[n] \cdot T$ в области низких температур для

$g > g_{\max}$ ($\sim 13 \text{ сек}^{-1}$) по сравнению с $[n] \cdot T$ для $g \rightarrow 0$. Тот факт, что $\Delta n / g\eta$ проходит через максимум, возможно, связан с разрушением агрегатов либо существующих в системе, либо образующихся при увеличении g . О существовании агрегатов в этой системе при низких температурах, по-видимому, свидетельствует увеличение $[n] \cdot T$ для $g \rightarrow 0$ при понижении температуры. Повышение температуры (20 — 40°) приводит к разрушению имеющихся агрегатов. Кроме того, при повышении температуры очень сильно уменьшается вязкость системы, и деформирующие силы потока, вероятно, недостаточно для разворачивания коротких цепей ДЭГА-790 в данном диапазоне g (рис. 1, 2).

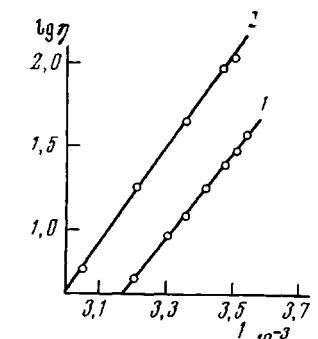


Рис. 3. Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ для ДЭГА-790 (1) и ДЭГА-1800 (2)

Подобный эффект разворачивания цепей происходит и для олигомера ДЭГА-1800, но выражен значительно резче, так как вязкость системы и длина цепей этого олигомера значительно больше, чем у ДЭГА-790 (рис. 3). Как видно из рис. 1, б, $\Delta n / g\eta$ увеличивается с g практически при всех исследуемых температурах. Кроме того, при 40 и 50° , начиная с определенных градиентов скорости, $\Delta n / g\eta$ становится независимой от g , что, вероятно, связано с достижением максимальной степени разворачивания цепей в данном диапазоне g . (При низких температурах такого горизонтального участка нам не удалось достигнуть из-за больших значений Δn , недоступных измере-

нию с использованными компенсаторами.) Следует отметить, что максимальное разворачивание цепей уменьшается при повышении температуры (рис. 1, б). При 60° вязкость системы настолько уменьшается, что в этих условиях деформирующие силы потока оказываются недостаточными для разворачивания цепей ДЭГА-1800. В этом случае в измеренном диапазоне $g \Delta n / g\eta$ не зависит от g . Как и в случае с ДЭГА-790, при понижении температуры от 15 до 10° $[n] \cdot T$ при $g \rightarrow 0$ увеличивается, что можно прописать наличию агрегатов в этой системе при низких температурах. Следует отметить, что вопрос о существовании агрегатов в таких системах, как ДЭГА, не может быть, по-видимому, решен однозначно на основе приведенных данных по следующей причине. Как было показано в работе [7], при измерении вязкости олигомеров ДЭГА в области g от $4 \cdot 10^{-4}$ до $0,1 \text{ сек}^{-1}$ было обнаружено три участка на реологической кривой: восходящая ветвь антикристаллизации или структурирования, область разрушения структуры и в некоторых случаях область течения при разрушенной структуре. В данной работе значения $\Delta n / g\eta$ экстраполировали к $g \rightarrow 0$ из области $g \sim 0,2 - 0,4 \text{ сек}^{-1}$, т. е. с того диапазона g , где на реологической кривой проявляется участок течения полностью разрушенной структуры. Вполне вероятно, что при низких температурах в этом диапазоне g ($\sim 0,2 - 0,4 \text{ сек}^{-1}$) в системе все же еще есть остатки не полностью разрушенной структуры, которые не сказываются на вязкости, но вносят значительный вклад в Δn . Поэтому экстраполяция значений $\Delta n / g\eta$ к $g \rightarrow 0$ от $g \sim 0,2 - 0,4 \text{ сек}^{-1}$ и приводит к большим значениям $[n] \cdot T$ при низких температурах.

Разворачивание цепей в поле градиента скорости наблюдается и для десмофена с $M = 2200$, представляющего собой очень вязкую жидкость, и исчезает лишь при $40 - 60^\circ$, когда вязкость и, следовательно, деформирующие силы потока резко уменьшаются (рис. 1, в).

Наиболее четко эффекты образования и разрушения агрегатов и разворачивания цепей обнаруживаются при исследовании зависимости $\Delta n / g\eta$ от g для расплава полифурита. Как видно из рис. 1, г, $\Delta n / g\eta$ для 20 и 25° сначала растет, проходит через максимум и снова увеличивается при увеличении g . Возрастание $\Delta n / g\eta$ при малых g , возможно, происходит в результате образования агрегатов, которые затем разрушаются по мере увеличения g . В дальнейшем $\Delta n / g\eta$ увеличивается из-за разворачивания цепей полифурита. При 30° при малых g в некотором диапазоне $g \Delta n / g\eta$ сначала постоянно, потом проходит через минимум и начинает снова увеличиваться (рис. 1, г), что по-видимому, связано с ориентацией существующих в системе агрегатов, их разрушением при определенных g и дальнейшим разворачиванием цепей. О наличии некоторого количества агрегатов во всей исследованной области температур, вероятно, можно судить по данным рис. 1, г, из которого видно, что значения $\Delta n / g\eta$ для $40 - 50^\circ$ сначала уменьшаются, что, возможно, связано с разрушением агрегатов, а затем увеличиваются из-за разворачивания цепей. Значения $[n] \cdot T$, полученные экстраполяцией $\Delta n / g\eta$ из области больших g на $g \rightarrow 0$, с температурой незначительно уменьшаются. В то же время экстраполяция начальных значений $\Delta n / g\eta$ к $g \rightarrow 0$ приводит к возрастанию $[n] \cdot T$ с увеличением температуры. Видимо, это связано с тем, что вклад Δn в $\Delta n / g\eta$ от некоторого количества существующих в системе агрегатов значительно перекрывается увеличением вязкости системы при понижении температуры. Повышение температуры приводит к значительному понижению вязкости, и вклад Δn в $\Delta n / g\eta$ от агрегатов увеличивается.

Чтобы выяснить, будет ли происходить разворачивание цепей (в измеренном диапазоне g) для системы со значительно меньшей вязкостью, нами была измерена зависимость $\Delta n / g$ от g для ППГ-4000. Как видно из рис. 1, д, зависимость $\Delta n / g$ от g параллельна оси абсцисс для всего измеренного диапазона g , т. е. для системы с малой вязкостью и меньшими межмолекулярными взаимодействиями деформирующие силы потока недо-

статочны для разворачивания молекул подобного типа, несмотря на возможность существования в этой системе не только меж-, но и внутримолекулярных водородных связей [13].

Таким образом, полученные данные показывают, что в олигомерах с очень сильными меж- и внутримолекулярными взаимодействиями в результате сильных деформирующих сил потока происходит разворачивание молекул в поле градиента скоростей. Даже такие короткие цепи, как у ДЭГА-790, обладают достаточной гибкостью, чтобы иметь возможность в некоторой степени разворачиваться при достаточно сильных деформирующих силах потока. Поведение таких олигомеров в массе при сильных деформирующих силах потока в некоторой степени подобно поведению гибких цепных макромолекул в растворах. Как и для гибких цепных макромолекул в растворах, где при малых напряжениях сдвига основную роль играет ориентационный эффект, а при больших градиентах скорости происходит деформация макромолекул и тем резче, чем больше деформирующие силы потока [15], так и для олигомеров в массе при малых градиентах скорости сначала происходит ориентация молекул, а при повышении градиентов скорости — и деформация (разворачивание). Но поскольку такие олигомерные системы, как ДЭГА, имеют очень большую вязкость, эти эффекты смещаются в сторону очень малых градиентов скорости. Кроме того, так как в таких олигомерных системах имеются очень сильные меж- и внутримолекулярные взаимодействия, ориентационные эффекты при малых градиентах скорости приводят к структурообразованию, связанному с усилением взаимодействия между ориентированными в потоке молекулами олигомеров [7].

Выводы

Изучено динамическое двойное лучепреломление в потоке для олигомеров диэтиленгликольадипината с молекулярным весом $M = 790$ и 1800 , десмофена с $M = 2200$ и полифурита с $M = 1500$ в области малых градиентов скорости (от $0,2$ — $0,4 \text{ сек}^{-1}$). Показано, что при низких температурах в условиях сильных деформирующих сил потока происходит разворачивание цепей таких олигомеров. Эффект разворачивания цепей тем выше, чем больше молекулярный вес олигомера и его вязкость. В кристаллизующемся олигомере (полифурите) в расплаве обнаружено наличие агрегатов при температурах, значительно превышающих его температуру плавления. Показана аналогия между поведением олигомеров в массе в условиях сильных деформирующих сил потока с поведением гибких цепных макромолекул в растворах.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
7 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Ziegler, L. Freund, H. Benoit, W. Kern, Makromolek. Chem., **37**, 217, 1960.
2. R. Waroqui, M. Daune, L. Freund, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **58**, 394, 1961.
3. R. K. Dewan, K. C. van Hoddle, J. Chem. Phys., **39**, 1810, 1963.
4. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **8**, 882, 1966.
5. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. А. Станкевич, Высокомолек. соед., **8**, 980, 1966.
6. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Л. А. Осинина, Высокомолек. соед., **B10**, 277, 1968.
7. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. С. Сушко, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, **176**, 1341, 1967.
8. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. С. Сушко, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **B12**, 500, 1970.

9. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А11, 604, 1969.
 10. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б13, 346, 1971.
 11. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 150, 1970.
 12. G. Delmas, J. Appl. Polymer Sci., 12, 839, 1968.
 13. A. Sarkar, K. Ghosh, Kolloid-Z., 236, 140, 1970.
 14. Ю. С. Липатов, Л. С. Сушкин, В. Г. Синявский, Г. Г. Барашенков, Высокомолек. соед., Б11, 248, 1969.
 15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
 16. T. Uchida, Y. Kurita, N. Koizumi, M. Kubo, J. Polymer Sci., 21, 313, 1956.
-

DYNAMIC FLOW BIREFRINGENCE OF OLIGOMERS AT LOW VELOCITY GRADIENTS

A. E. Nesterov, Yu. S. Lipatov

Summary

The investigation of the dynamic flow birefringence of oligomeric diethylene glycol adipates with $M = 790$ and $M = 1800$, desmophen with $M = 2200$ and polyfurit with $M = 1500$ has shown that at low temperatures under the action of strong straining forces of flow the oligomer chains unfold. The chain unfolding increases with increasing molecular weight and viscosity of oligomer. In polyfurit aggregations have been found to be present at temperatures much higher than the melting temperature. A similarity has been established between the behavior of oligomers under conditions of strong straining forces of flow and the behavior of the flexible-chain macromolecules in solutions.
