

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1973

УДК 541(64+24):539.55

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Ольховиков О. А., Голубев В. М., Гладковский Г. А.

В области температур $-50-50^{\circ}$ исследована температурная зависимость вязкости линейных полипропиленгликолей (ППГ) разного молекулярного веса, в том числе образца, у которого концевые гидроксильные группы заменены на метильные. Температурная зависимость вязкости всех исследованных образцов подчиняется эмпирическому уравнению Вильямса — Ланделла — Ферри. Характер зависимости параметров в уравнении Вильямса — Ланделла — Ферри от молекулярного веса и содержания гидроксильных групп в ППГ хорошо объясняется теорией, рассматривающей релаксационные процессы с точки зрения свободного объема.

Вязкость полизифиров оказывает большое влияние на ход технологических процессов при производстве полиуретанов. Например, стабильность пеносистем при получении пенополиуретанов сильно зависит от вязкости полизифира, входящего в исходную композицию [1]. Получение таких композиций перемешиванием также в значительной степени определяется вязкостью полизифира [2]. Олигоэфиры, молекулярный вес которых составляет несколько сотен или тысяч, занимают промежуточное положение между низкомолекулярными веществами и высокомолекулярными соединениями. Это позволяет использовать их как удобную модельную систему для изучения реологических свойств полимеров при сравнительно низких молекулярных весах. С этой точки зрения большой интерес представляет исследование полипропиленгликоля (ППГ). Этот простой олигоэфир является некристаллизующейся жидкостью, поэтому измерения его вязкости могут быть выполнены в широком интервале температур вплоть до температуры стеклования. В работе [3] приведены данные по вязкости ППГ при температурах от 0° и выше. Нами расширены измерения вязкости в область более низких температур. Эта область является наиболее важной при проверке существующих теоретических соотношений, которые описывают вязкое течение жидкостей в рамках теории свободного объема. Представляло интерес также оценить влияние водородных связей в исследуемой системе на ее реологические характеристики. С этой целью дополнительно был исследован образец полизифира, в котором концевые гидроксильные группы были заменены на метильные.

Экспериментальная часть

В данной работе были исследованы шесть образцов ППГ различного молекулярного веса, полученные путем полиприсоединения окиси пропилена к 1,2-пропиленгликолю в присутствии калиевого алкоголята пропиленгликоля. Образец полизифира, имеющий на концах молекул вместо гидроксильных метильные группы, был получен по реакции Вильямсона. Для этого проводили реакцию полного натриевого алкоголята ППГ с небольшим избытком иодистого метила. Полный натриевый алкогольят получали обработкой ППГ полуторакратным избытком метилата натрия с от-

гонкой метанола в вакууме. Конечный продукт выделяли многократной промывкой водой полученного раствора.

Все образцы предварительно очищали в водно-метанольном растворе катионитом КУ-2 до остаточного содержания калия не более 2 мг/л, затем сушили до содержания влаги не более 0,1%. Молекулярный вес образцов рассчитывали по содержанию гидроксильов, которое определялось фталированием, а также по ИК-спектрам. Рассчитанный таким образом молекулярный вес совпадает с определенным эбулиоскопическим с точностью $\pm 10\%$. Характеристики изученных нами образцов приведены ниже.

Образец	I	II	III	IV	V	VI	VII
ОН, %	12,4	8,25	3,25	2,12	1,71	1,00	0,03
M	270	410	1000	1600	2000	3200	2000

Измерения вязкости образцов в зависимости от скорости сдвига проводили на реогониометре Вайссенберга в режиме стационарного сдвигового течения в системе конус — плоскость. Одновременно измеряли полное осевое давление в образце, которое пропорционально первой разности нормальных напряжений. Измерения вязкости в зависимости от температуры выполнены на реовискозиметре Хеппнера. Перед измерением образцы выдерживали в приборе при заданной температуре в течение 30 мин. Во избежание конденсации влаги на образцах при низких температурах измерения проводили в атмосфере сухого азота путем постоянной подачи последнего в пространство между поверхностью образца и крышкой рабочего сосуда.

Результаты и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что в исследованном диапазоне вязкость η образцов не зависит от скорости $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ_{21} . Одновременно измеряемое полное осевое давление в образце было во всех случаях равно нулю, что соответствует нулевому значению первой разности нормальных напряжений $\tau_{11} - \tau_{22}$. На основании полученных результатов, т. е. незави-

Таблица 1

Напряжение сдвига τ_{21} ($\text{n}/\text{м}^2$) и η ($\text{n}\cdot\text{сек}$) ППГ при разных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$

$\dot{\gamma}$, сек $^{-1}$	Номера образцов							
	II		III		V		VI	
	τ_{21}	η	τ_{21}	η	τ_{21}	η	τ_{21}	η
0,226	--	--	0,0333	0,147	--	--	--	--
0,568	--	--	0,0832	0,146	0,193	0,340	--	--
1,43	0,110	0,0733	0,213	0,149	0,479	0,336	--	--
3,58	0,277	0,0733	0,538	0,150	1,19	0,332	2,80	0,781
9,01	0,684	0,0760	1,33	0,148	2,97	0,330	6,81	0,752
22,6	1,74	0,0771	3,33	0,147	7,43	0,329	17,6	0,771
56,8	4,30	0,0759	8,50	0,150	--	--	43,9	0,762
143	11,0	0,0773	--	--	--	--	111	0,766
358	--	--	--	--	--	--	282	0,771
901	--	--	--	--	--	--	703	0,761
1800	--	--	--	--	--	--	1370	0,762
$\eta_{\text{ср}}$	--	0,0768	--	0,148	--	0,334	--	0,764

симости η от $\dot{\gamma}$ или τ_{21} и равенства нулю первой разности нормальных напряжений, можно считать [4], что в исследованном диапазоне ППГ представляют собой чисто вязкие жидкости. Это, очевидно, относится и к случаю измерения нами вязкости ППГ при разных температурах. Как было показано в [5], кривые течения инвариантны в координатах $\eta/\eta_0 \rightarrow \dot{\gamma}\eta$, где $\eta = \eta_0$ при $\dot{\gamma} = 0$. В нашем случае, когда η не зависит от $\dot{\gamma}$, величина $\dot{\gamma}\eta_0$ просто равна τ_{21} . Зависимость вязкости ППГ от температуры мы изучали при значениях τ_{21} , не превышающих максимальные значения в табл. 1.

Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры для четырех образцов ППГ различного молекулярного веса и кривая зависимости

для образца с концевыми метильными группами приведены на рис. 1. В настоящее время известно, что в достаточно широком диапазоне зависимости релаксационных свойств (в том числе и вязкости) от температуры для большинства стеклющихся веществ не может быть выражена при помощи обычного уравнения Арениуса [6, 7]. Для описания указанной зависимости успешно применяется эмпирическая формула Вильямса — Ланделла — Ферри [7], которая для вязкости имеет следующий вид:

$$\ln \frac{\eta \rho' T'}{\eta' \rho T} = \ln a_T = - \frac{C_1(T-T')}{C_2 + T - T'} \quad (1)$$

Эта формула применяется в основном в области $T_c < T < T_c + 100^\circ$, где T — температура, T_c — температура стеклования, T' — некоторая стан-

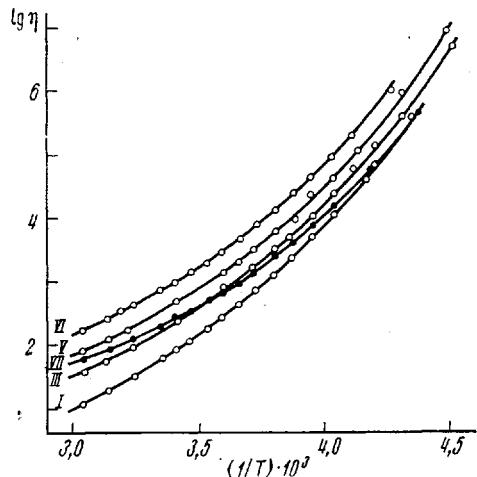


Рис. 1. Зависимость вязкости ППГ от обратной температуры. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых — номера образцов

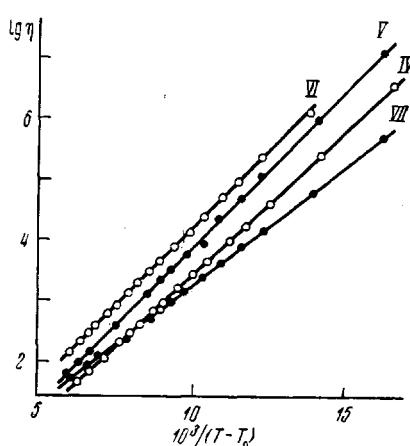


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости ППГ, «спрямленная» при помощи формулы (2)

дартная температура, ρ — плотность, η' , ρ' — значения вязкости и плотности при T' , C_1 и C_2 — константы. Для аналитического описания полученных зависимостей вязкости ППГ от температуры мы использовали формулу (1) при $T' = -20^\circ$. Кривые на рис. 1 рассчитаны методом наименьших квадратов по формуле (1). Точки — экспериментальные значения. Из рис. 1 видно, что экспериментально полученные точки хорошо укладываются на рассчитанные кривые. Аналогичные зависимости получены для остальных двух образцов II и IV. Из табл. 2 следует, что хотя значения коэффициента C_2 колеблются от образца к образцу, но и в пределах разброса можно считать C_2 независимым от молекулярного веса или концентрации гидроксильных групп (среднее значение $C_2 = 93$).

Таблица 2

Характеристики температурной зависимости вязкости ППГ, выраженной при помощи формулы (1)

Номера образцов	C_1	C_2	$10^3/C_1 C_2$	$\lg \eta_{20}$	Номера образцов	C_1	C_2	$10^3/C_1 C_2$	$\lg \eta_{20}$
I	6,14	96	1,69	1,93	V	5,47	92	1,99	2,67
II	5,89	95	1,80	2,04	VI	5,56	91	1,98	3,01
III	5,97	100	1,67	2,37	VII	4,66	86	2,50	2,37
IV	5,41	84	2,20	2,52					

Если учесть, что произведение ρT достаточно слабо зависит от температуры, то формула (1) преобразуется в модернизированное уравнение Аррениуса [8]

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (2)$$

где $T_0 = T' - C_2$, $B = C_1 C_2$. Среднее значение C_2 соответствует значению $T_0 = -113^\circ$ в уравнении (2). Учитывая, что для ППГ $T_c = -60 \dots -70^\circ$ [9], полученное значение T_0 примерно на 50° ниже последней. Это соответствует результатам, полученным для многих полимеров [7].

Зависимость $\lg \eta$ от $1/(T - T_0)$ для четырех образцов ППГ приведена на рис. 2. Для определения величины T_0 использовали значения C_2 , приведенные в табл. 2. Аналогичные зависимости получены для остальных образцов. Из рис. 2 видно, что экспериментальные зависимости хорошо описываются уравнением (2).

В настоящее время успешно развивается концепция, согласно которой релаксационные процессы являются процессами кооперативными, зависящими главным образом от энтропийных факторов [10, 11]. Последние в свою очередь непосредственно связаны со свободным объемом v_f в системе, который определяется как

$$v_f = v - v_0,$$

где v — удельный объем, v_0 — занятый удельный объем, когда молекулы упакованы максимально плотным образом. Вначале экспериментально [12], а затем теоретически [10, 11] было получено следующее выражение для вязкости:

$$\ln \eta = \ln A_1 + B_1/f, \quad (3)$$

где B_1 — постоянная порядка единицы, а $f = v_f/v = \alpha_f(T - T_0)$. При T_0 , очевидно, доля свободного объема $f = 0$. При таком допущении выражение (3) эквивалентно (1) и (2), так что

$$\frac{\alpha_f}{B_1} = \frac{1}{B} = \frac{1}{C_1 C_2} \quad (4)$$

У полимеров доли свободного объема, связанного с основной цепью и с концевыми группами, в общем случае должны быть различны [13]. Расчет показывает, что при постоянной температуре f и v , а следовательно и величины в выражении (4) должны быть линейно связаны с $1/M$. Экспериментально это подтверждается для углеводородов [8, 14]. Для ППГ показана линейная зависимость v от $1/M$ [15]. У углеводородов v и $1/B$ увеличиваются с уменьшением M [8], т. е. у них с концевыми группами по сравнению с основной цепью связана большая доля свободного объема. У ППГ, наоборот, v уменьшается с уменьшением M [15]. Из рис. 3 видно, что с уменьшением M $1/C_1 C_2$ также уменьшается. Некоторое уменьшение величины α_f с уменьшением M найдено также для полиэтиленгликолей [16]. Таким образом, у этих олигомеров доля свободного объема, связанная с концевыми группами, меньше, чем соответствующая доля, связанная с основной цепью, за счет образования ассоциатов с участием концевых гидроксильных групп. Это, в свою очередь, приводит к интересным особенностям в зависимости η от M . Впервые этот факт был отмечен при изучении полиэтиленгликоля [16, 17]. Подобная же зависимость η от M имеет место для ППГ (рис. 4). В работе [18] для полидиметилсилоксана с одной концевой гидроксильной группой получена аналогичная зависимость. Там же показано, что она существенно отличается от прямолинейной зависимости в логарифмических координатах для полидиметилсилоксана с концевыми метильными группами. При этом отличие тем больше, чем

меньше молекулярный вес. Авторы [18] объясняют это также образованием ассоциатов за счет концевых гидроксильных групп. Очевидно, что и для ППГ такой характер зависимости η от M так или иначе связан с образованием ассоциатов.

Если в молекулах ППГ заменить концевые гидроксильные группы на метильные, то в такой системе водородные связи будут исключены. Именно этим можно объяснить меньшую величину вязкости у образца VII

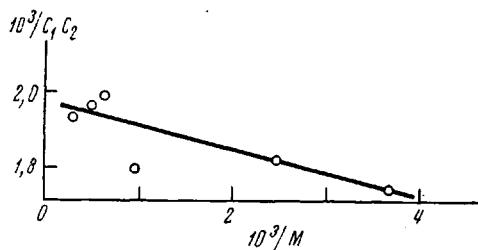


Рис. 3. Зависимость произведения констант в формуле (1) от молекулярного веса ППГ

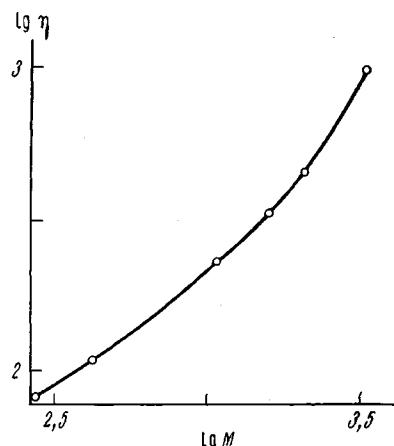


Рис. 4. Зависимость вязкости ППГ при 20° от молекулярного веса

с концевыми метильными группами по сравнению с обычным образцом V (табл. 2). Для этого образца доля свободного объема, связанная со свободными концами, должна быть как у большинства обычных полимеров, т. е. больше доли, связанной с основной цепью [13]. В этом случае с точки зрения свободного объема величина $1/C_1 C_2$, пропорциональная α_1 , должна быть больше, чем для обычного ППГ. Это подтверждается экспериментально полученным значением, приведенным в табл. 2.

Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с теорией, рассматривающей релаксационные процессы как процессы, определяемые долей свободного объема в системе. В пользу этой теории свидетельствуют также результаты, полученные нами для образца с концевыми метильными группами.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
9 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Х. Саундерс. К. К. Фриш, Химия полиуретанов, гл. 4, «Химия», 1968.
- А. И. Лебедев, Ю. А. Курышин, Ю. Л. Заломаев, Пласт. массы, 1969, № 1, 37.
- В. Н. Кузнецова, Л. В. Лесневская, В. А. Петрова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова. Высокомолек. соед., А11, 213, 1969.
- А. Лодж, Эластичные жидкости, гл. 8, «Наука», 1969.
- Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргии, Докл. АН СССР, 150, 574, 1963.
- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
- Дж. Ферри. Вязкоупругие свойства полимеров, гл. 11, Изд-во иностр. лит., 1963.
- А. А. Miller, J. Phys. Chem., 67, 1031, 1963.
- Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1967.
- М. Н. Соhn, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959.
- F. Bueche, J. Chem. Phys., 24, 418, 1956.
- A. K. Doolittle, D. B. Doolittle, J. Appl. Phys., 28, 901, 1957.
- T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
- T. G. Fox, S. Loshaek, J. Polymer Sci., 15, 371, 1955.
- W. Scholtan, S. Y. Lie, Makromolek. Chem., 108, 104, 1967.
- A. Tegamoto, H. Fujita, Makromolek. Chem., 85, 261, 1965.
- R. S. Porter, J. F. Johnson, Trans. Soc. Rheol., 6, 107, 1962.
- C. L. Lee, K. E. Polmanteer, E. G. King, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1970.