

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., A2, 523, 1964.
2. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2294, 1946.
3. J. B. Cargil Michael, R. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
4. К. А. Андранинов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. И. Сунеканц, Высокомолек. соед., А12, 20, 1970.
5. Э. В. Коган, А. П. Можаев, Н. И. Смирнов, Ж. прикл. химии, 34, 540, 1961; Ю. А. Южелевский, А. Б. Галицкий, Э. В. Коган, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
6. К. А. Андранинов, С. Е. Якушкина, В. С. Свистунов, Б. Д. Лаврухин, Докл. АН СССР, 188, 345, 1969.
7. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1958, 1959.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский. Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
9. Э. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541 (24 + 64) : 547.1'128

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Н. А. Иванова, А. М. Прибытко, И. И. Скороходов

В сообщении [1] приведены данные по вязкостным свойствам полидиметилсилоксанов (ПМС-жидкости) и растворов полидиметилсилоксанового каучука в ПМС-жидкости с вязкостью 400 спуз, из которых следовало, что поведение этих систем при течении существенно различно. Кривые течения ПМС-жидкостей удовлетворительно описываются обобщенной температурно-инвариантной зависимостью, предложенной в [2], а кривые течения растворов полидиметилсилоксанового каучука этой зависимости не подчиняются. Представлялось интересным подробнее изучить причины различия вязкостных свойств ПМС-жидкостей и растворов полидиметилсилоксанового каучука. С этой целью в настоящей работе проведено исследование вязкостных свойств более широкого ряда диметилсилоксанных полимерных систем с близкими номинальными значениями вязкости, но с различным МВР.

В качестве объектов исследования были взяты, с одной стороны, жидкость ПМС-300 000, полученная методом щелочной поликонденсации, с одномодальным МВР ($M = 1,9 \cdot 10^6$, степень полидисперсности 1,2–1,7), а с другой стороны, растворы полидиметилсилоксанового каучука в различных ПМС-жидкостях, представляющие собой полимерные системы с бимодальным МВР и отчетливо выраженной молекуллярной неоднородностью. Для приготовления растворов были использованы полидиметилсилоксанный каучук марки СКТ (мол. вес $5,4 \cdot 10^5$, степень полидисперсности 1,35) и ПМС-жидкости различного молекуллярного веса с одномодальным МВР. Молекуллярные веса этих жидкостей, а также основные характеристики изучавшихся диметилсилоксанных полимерных систем приведены в таблице.

Кривые течения снимали при 20° в диапазоне скоростей деформации $0,1 - 10^3$ сек $^{-1}$. В области малых скоростей деформации применяли ротационный вискозиметр РВ-8, а при высоких скоростях — капиллярный вискозиметр постоянного давления КВПД.

Кривая течения жидкости ПМС-300 000, в соответствии с данными работы [1], хорошо передается обобщенной температурно-инвариантной зависимостью (рисунок). Этой же зависимостью может быть описано и течение полимерной системы СКТ — ПМС-116 000, хотя она и обладает, в отличие от жидкости ПМС-300 000, бимодальным МВР. Однако течение

системы СКТ — ПМС-19 000 уже не подчиняется обобщенной зависимостью. Еще значительнее отклоняются от обобщенной характеристики кривые течения системы СКТ — ПМС-400, которая обладает более широким МВР. Дальнейшее увеличение молекулярной неоднородности в диметилсилоксановых системах, как видно из рисунка, не приводит к усилению псевдо-

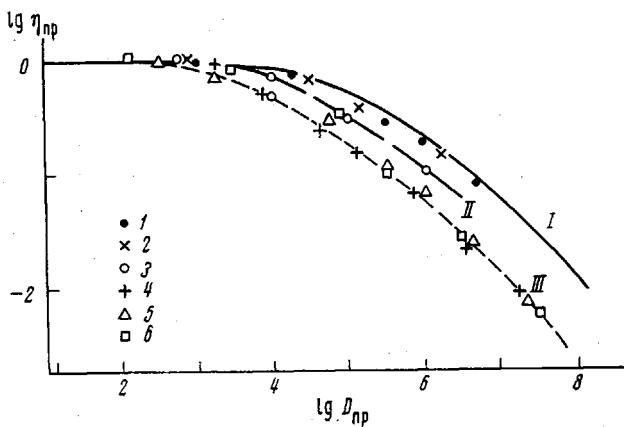
Характеристика исследованных диметилсилоксановых полимерных систем

Система	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$ ПМС-жидкости	СКТ в растворе, вес. %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ системы	$\eta_{20^\circ} \cdot 10^{-3}$
ПМС-300 000	1299 *	—	190	310
СКТ — ПМС-116 000	1069 *	7,7	159	320
СКТ — ПМС-19 000	692,7 *	13,3	90	162
СКТ — ПМС-400	60	28,5	112	250
СКТ — ПМС-25	16	33,2	—	216
СКТ — ПМС-10	9	35,4	145	214

* Значения молекулярных весов вычислены по формуле
 $\lg \eta_{20^\circ} = 1 + 0,0123 M_n^{1/2}$ [3].

пластических свойств: кривые течения систем СКТ — ПМС-25 и СКТ — ПМС-10 совпадают с кривой течения системы СКТ — ПМС-400.

Рассмотренные экспериментальные данные, таким образом, подтверждают высказанное в [1] соображение, что вязкостные свойства диметилсилоксановых полимерных систем во многом определяются их молеку-



Кривые течения ПМС-300 000 (1); СКТ — ПМС-116 000 (2); СКТ — ПМС-19 000 (3); СКТ — ПМС-400 (4); СКТ — ПМС-25 (5) и СКТ — ПМС-10 (6) в приведенных координатах

лярной неоднородностью. При этом следует отметить существование двух значений составов систем, за пределами которых различия в молекулярной неоднородности не влияют на вязкостные свойства рассматриваемых полимерных систем. Нижнее предельное значение находится в области, характерной для систем СКТ — ПМС-116 000 и СКТ — ПМС-19 000, а верхнее, по-видимому, близко к соответствующему для системы СКТ — ПМС-400. Однаковое поведение при течении систем СКТ — ПМС-400, СКТ — ПМС-25 и СКТ — ПМС-10 может быть обусловлено тем, что входящие в их состав ПМС-жидкости проявляют ньютоновское течение в широком интервале скоростей сдвига.

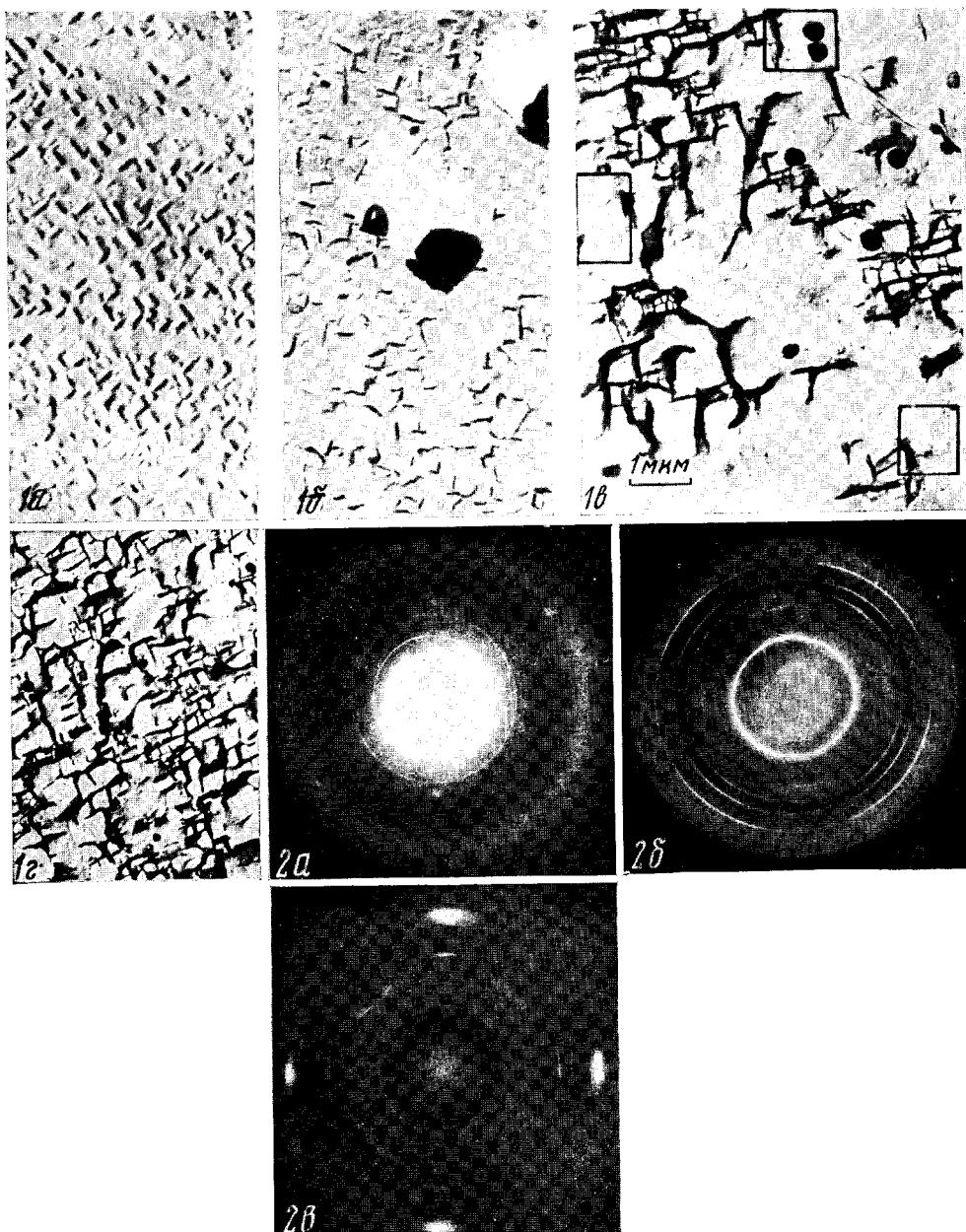


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии структур ПВДХ, образованных в ходе полимеризации на кристаллах NaCl в течение 0,5 (а) и 0,5—10 мин. от начала полимеризации (б — е). Увеличение 36 000 (а), 14 000 (б), 9000 (е) и 5000 (е)

Рис. 2. Электронограммы с кристаллов ПВДХ, образованных на субстрате NaCl:
а — мозаичные a^* и b -текстуры (УМВ-100В, $2L\lambda = 50,3$ м.м. Å); б — мозаичные a^* и b -текстуры (ЭГ-1, $2L\lambda = 77,5$ м.м. Å)

Обработка данных в логарифмических координатах показала, что отклонения вязкости между кривыми течения полимерных систем, определяющими предельные значения молекулярной неоднородности (кривые I и III), являются линейной функцией приведенной скорости деформации

$$\lg \frac{\eta_{\text{пр}}}{\eta'_{\text{пр}}} = 0,14 \lg D_{\text{пр}} - 0,28,$$

где $\eta_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость, вычисленная для данного приведенного градиента скорости сдвига $D_{\text{пр}}$ по универсальной характеристике; $\eta'_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость, вычисленная для данного приведенного градиента скорости сдвига $D_{\text{пр}}$ по обобщенной кривой для растворов СКТ в ньютоновских ПМС-жидкостях.

Последняя зависимость, справедливая в области псевдопластического течения рассматриваемых систем, позволяет оценивать вязкости растворов диметилсиликсанового каучука в любой низкомолекулярной ПМС-жидкости в широком диапазоне скоростей деформации, исходя из обобщенной температурно-инвариантной зависимости и номинального значения вязкости раствора.

Поступила в редакцию
25 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Иванова, А. М. Прибытко, И. И. Скороходов, Высокомолек. соед., **Б11**, 1012, 1969.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, **154**, 890, 1964.
3. А. Й. Ваггу, J. Appl. Phys., **17**, 1020, 1946.

УДК 541.64 : 539.2 : 547.322

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

В. В. Миromанов, Д. Н. Борт, В. П. Лебедев

Характерной особенностью гетерогенной свободно-радикальной полимеризации является выделение во время полимеризации частиц новой полимерной фазы, структура которых может определять дальнейшие свойства полимерного материала.

Одним из возможных путей направленного изменения структуры полимера, возникающей в процессе полимеризации, является введение в реакционную среду кристаллов низкомолекулярных веществ, поверхность которых способна вызывать эпитаксиальное развитие полимерных структур.

В качестве объектов исследования были выбраны поливинилиденхлорид (ПВДХ), структура полимеризатов которого при отсутствии низкомолекулярных добавок была изучена ранее [1], и монокристаллы NaCl, способные вызывать на своей поверхности ориентированную кристаллизацию ПВДХ из разбавленных растворов [2].