

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ОЛИГОМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

B. P. Будтов

Для определения молекулярных характеристик олигомеров и низкомолекулярных полимеров обычно привлекают методы исследования, применяемые в физико-химии высокомолекулярных полимеров. Однако небольшой молекулярный вес исследуемых объектов приводит к необходимости уточнения некоторых соотношений. Так, например, для экспериментально определяемой величины $\left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}\right)_{c \rightarrow 0}$ (где η , η_0 — вязкости раствора и растворителя, c — концентрация) получены соотношения [1, 2].

$$[\eta]_{\text{эксп}} = \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right)_{c \rightarrow 0} = F(M) + B, \quad (1)$$

причем величина B может быть как положительной, так и отрицательной, а величина $F(M)$ положительна и растет с ростом молекулярного веса M . Для низкомолекулярных представителей гомологического ряда $[\eta]_{\text{эксп}}$ может быть и отрицательной, т. е. вязкость раствора меньше вязкости растворителя [1, 2]. В то же время $[\eta]$ пропорциональна гидродинамическому объему молекулы и не может быть отрицательна [3].

Это противоречие между физическим определением $[\eta]$ и экспериментально определяемой величиной $[\eta]_{\text{эксп}}$ может быть понято на основе соотношений, полученных в работах [4, 5] для концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров. При получении этих соотношений были учтены меж- и внутримолекулярные гидродинамические и термодинамические взаимодействия цепных макромолекул, а также концентрационные изменения «локальной вязкости», характеризующие влияние концентрации полимера в растворе на подвижность сегментов цепи и молекул растворителя. Для η было получено

$$\eta = \eta_0 (1 + \gamma c [\eta])^{\frac{1}{\gamma}} \exp \left\{ \frac{A_\phi}{1 - a\phi} \right\}, \quad (2)$$

где γ — параметр, характеризующий межмолекулярное термодинамическое взаимодействие, ϕ — объемная концентрация полимера. При равенстве кинетических сегментов макромолекул и молекул растворителя [б] для A и a справедливо

$$A = \frac{f_1 - f_2}{f_1^2}, \quad a = \frac{f_1 - f_2}{f_1}, \quad (3)$$

где f_1 , f_2 — доли «свободного объема» растворителя и исследуемого вещества.

В общем случае соотношения (3) выполняются приближенно.

Из соотношения (2) можно получить и выражение для $[\eta]_{\text{эксп}}$

$$[\eta]_{\text{эксп}} = [\eta] + A \bar{v},$$

где \bar{v} — удельный парциальный объем.

Для высокомолекулярных полимеров величиной $A \bar{v}$ можно пренебречь. и тогда $[\eta]_{\text{эксп}} = [\eta]$ при $[\eta] \geq 10 \text{ см}^3/\text{г}$.

Для низкомолекулярных полимеров и особенно для олигомеров величина $A \cdot \bar{v}$ может быть сравнима с $[\eta]$. Интерпретация $[\eta]_{\text{эксп}}$ осложняется:

тем, что $A \cdot \bar{v}$ может зависеть от M , быть положительной или отрицательной, и для количественного определения величин A формулы (3) являются недостаточными. Литературные данные показывают, что A описывается соотношением

$$A = C_1 + C_2/n,$$

где C_1 и C_2 — полуэмпирические константы [6, 7], причем величина C_2 учитывает наличие химической неоднородности в цепи.

Для полиоксипропиленполиолов [8] величина A меняет знак в зависимости от числа гидроксильных групп. Значения величин A для других систем полимер — растворитель можно найти в работах [8—10].

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 I 1973.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Retpp, J. Polymer Sci., 23, 83, 1957.
2. C. Sadron, P. Retpp, J. Polymer Sci., 29, 133, 1958.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. В. П. Будтоев, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970.
5. В. П. Будтоев, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., A16, 622, 1974.
6. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1031, 1471, 1951.
7. О. Ф. Безруков, В. П. Будтоев, В. П. Фоканов, Сборник ЯМР, IV, Изд-во ЛГУ, 1971, стр. 83.
8. В. П. Будтоев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A14, 2485, 1972.
9. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965; 8, 1908, 2041, 1966.
10. О. Ф. Безруков, В. П. Будтоев, Б. П. Николаев, Вестник ЛГУ, 1972, № 16, 60.

УДК 541.64:532.77

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРЕ

*Л. И. Кузуб, В. И. Иржак, Л. М. Богданова,
Н. С. Ениколопян*

Известно, что процесс гелеобразования сопровождается внутримолекулярной циклизацией, и по мере разбавления системы реакции внутримолекулярного спшивания играют все большую роль. При концентрациях полимера, соответствующих разбавленному раствору, когда клубки полимера отделены друг от друга, спшивание идет только внутримолекулярно, и сетка образоваться не может [1]. При умеренных концентрациях обычно представляют себе раствор полимера в виде сплошной лабильной сетки, концентрация сегментов данной цепи в каждом элементе объема существенно ниже средней концентрации полимера, и поэтому, как предполагают, процесс спшивания должен протекать в соответствии со статистической теорией [2].

На основании изучения вязкости умеренно концентрированных растворов полимеров [3] и процессов спшивания [4] была предложена «ячеистая» модель структуры полимерных растворов, которая предполагает, что концентрация сегментов, принадлежащих одной и той же цепи, в каждом элементе объема близка к средней концентрации полимера.

На факт аномально высокой вероятности циклизации при спшивании поливинилбутираля дизоцианатами в растворе было обращено внимание в работе [5]. В данной статье рассматриваются причины этого явления с точки зрения структуры раствора полимера.