

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541.64:539.107

О СКЛАДЫВАНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В БЛОЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ. СТРУКТУРА «ЗАЦЕПЛЕНИЙ» В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Б. П. Привалко, Ю. С. Липатов

Высказано предположение о том, что изменение характера зависимости наибольшей ньютоновской вязкости расплава полимера от молекулярного веса при достижении критического молекулярного веса M_{kp} связано с изменением структуры расплава в результате перехода макромолекул из вытянутой в складчатую конформацию. Получены эмпирические зависимости M_{kp} от молекулярных параметров полимера.

Как известно [1], зависимость изотермической ньютоновской (наибольшей) вязкости расплава полимера η_0 от его молекулярного веса является немонотонной и может быть описана следующими эмпирическими уравнениями:

$$\eta_0 = \begin{cases} k_1 M; & M < M_k \\ k_2 M^{3/4}; & M > M_{kp} \end{cases}, \quad (1)$$

где k_1 и k_2 — константы для данного полимера, M_{kp} — некоторое критическое значение M . Согласно современным представлениям [2—4], при достижении M_{kp} в расплаве полимера возникает флюктуационная физическая сетка, узлы которой образованы лабильными межцепными «зацеплениями». Поскольку плотность узлов сетки зацеплений в 1 см³ полимера является примерно постоянной [4—6], то резкое возрастание вязкости при повышении молекулярного веса полимера в области $M > M_{kp}$ связывается с увеличением числа зацеплений, приходящихся на одну макромолекулу. Механизм образования и структура зацеплений в расплавах и концентрированных растворах высокомолекулярных полимеров в настоящее время во многом остаются неясными, однако обычно предполагают [2—6], что зацепления представляют собой захлести или переплетения, возникающие в результате взаимной диффузии сегментов соседних цепей. Модель, основанная на этих представлениях, позволяет удовлетворительно описывать особенности течения полимерных систем [7, 8], однако в реальных условиях она является маловероятной по следующим причинам.

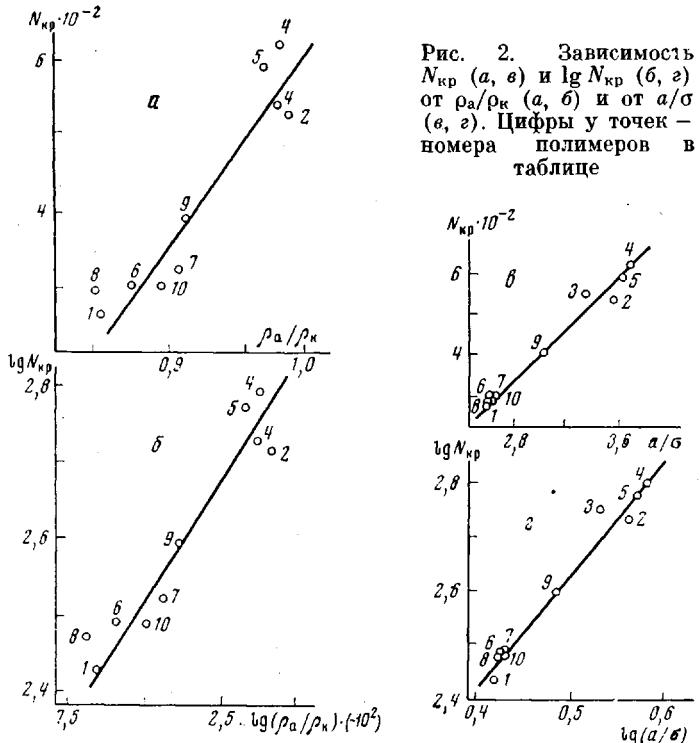
1. Вследствие больших времен релаксации макромолекул процесс разрушения зацеплений в полимере при добавлении низкомолекулярных жидкостей должен был бы приводить к значительно более медленному установлению равновесия в таких системах, чем это наблюдается в эксперименте [9—11].

2. Поскольку условия упаковки сегментов в местах межмолекулярных переплетений хуже, чем при их параллельной укладке, то при достижении M_{kp} должно было бы наблюдаться падение плотности системы, которое, однако, экспериментально не было обнаружено [11].

3. В модели межмолекулярных переплетений не учитывается наличие областей ближней сегментальной упорядоченности, характерное для аморфных полимеров [12—14].

вытянутой в складчатую конформацию. Это предположение качественно подтверждается тем, что переход от вытянутой к складчатой конформации цепей при кристаллизации полимеров из расплава происходит в той же области молекулярных весов, которой соответствует «вязкостный» M_{kp} [27, 28].

Сравнение с результатами других работ. Существуют различные соображения по поводу зависимости M_{kp} от химической природы полимера, а



также предлагаются эмпирические зависимости для его оценки [4–6, 29, 30]. Наиболее известными из них являются «универсальная» зависимость Фокса [6]

$$N_{kp} = \frac{X v_2}{\langle s^2 \rangle_0 / M \varphi_2}, \quad (6)$$

а также недавно предложенное уравнение Гоффмана [25]

$$N_{kp} = 3,8 V_g^2 / M_0 \quad (7)$$

В этих уравнениях параметр X считается универсальной константой, равной $400 \cdot 10^{-17}$, $\langle s^2 \rangle_0$ – радиус инерции макромолекулы в невозмущенном состоянии, φ_2 – объемная доля полимера в системе (для блочных полимеров, естественно, $\varphi_2=1$), $v_2=\rho_a^{-1}$ – удельный объем аморфной полимерной фазы, V_g – мольный объем структурного элемента цепи длиной 2,5 Å. Численные значения перечисленных параметров приведены в работах [4, 6, 30]. «Теоретические» значения N_{kp} , рассчитанные по уравнениям (2), (3), (6) и (7), показаны в таблице. Как видно из приведенных данных, значения N_{kp} , рассчитанные по предложенными нами зависимостям (2) и (3), находятся в несколько лучшем согласии с экспериментальными данными, чем значения, рассчитанные по уравнениям (6) и (7). Тем не менее, если физические предпосылки, лежащие в основе зависимостей (2), (3), (6) и (7), являются разумными, следует ожидать существования определенной связи между ними. Анализ показывает, что функциональная зави-

15. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Беарук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., *B15*, 381, 1973.
16. R. E. Robertson, J. Phys. Chem., *69*, 1575, 1965.
17. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
18. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, N. Y., 1966.
19. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., *A10*, 2522, 1968.
20. G. Allen, C. Booth, C. Price, Polymer, *8*, 414, 1967.
21. C. S. Marvel, C. E. Denoon, J. Amer. Chem. Soc., *60*, 1045, 1938.
22. F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci., *51*, 475, 1961.
23. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Ю. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., *B10*, 900, 1968.
24. N. J. Mills, Europ. Polymer J., *5*, 675, 1969.
25. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, J. Macromolec. Sci., *B7*, 431, 1973.
26. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., *A12*, 494, 1970.
27. F. J. Balta-Calleja, J. Polymer Sci., *C16*, 4311, 1969.
28. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., *B13*, 637, 1971.
29. R. S. Porter, J. F. Johnson, SPE Trans., *3*, 18, 1963.
30. M. Hoffmann, Makromolek. Chem., *153*, 99, 1972.
31. В. П. Привалко, 10-й Пражский микросимпозиум «Конформационная структура полимеров», ЮПАК, 1972.
32. T. W. Bates, W. H. Stockmayer, Macromolecules, *1*, 17, 1968.