

ностью покрыта молекулами хлора и отсутствует их переход с поверхности полимера в газовую фазу. При сравнении этих данных с хлорированием при давлении 50* *тор* (рис. 1, кривая 2), когда, по-видимому, такой переход имеет место, видно, что они в пределах ошибки опыта совпадают. Проверить влияние давления хлора при давлениях значительно меньших p_0 можно двумя способами: уменьшать давление хлора, оставляя температуру 195° К, или повышать температуру.

Хлорирование образца 2, а также «отжиг» проводили при 233° К. При этой температуре p_0 составляет ~ 600 *тор* [7]. На рис. 2 приведены данные, полученные при давлениях в интервале 50—500 *тор*. Как видно, изменение давления от 0,8 p_0 ** (500 *тор*) до 0,09 p_0 (50 *тор*) не приводит к уменьшению скорости гибели радикалов.

Таким образом, отсутствие влияния на гибель радикалов характера поверхности и равенство значений $w_{уд}^0$ для всех исследованных образцов, а также независимость скорости гибели от давления в интервале от 0,09 p_0 до p_0 (жидкий хлор) позволяют сделать вывод, что в условиях эксперимента диффузия хлора к поверхности полимера и адсорбция на этой поверхности не являются лимитирующими стадиями. Лимитируют процесс, по-видимому, или химические стадии перемещения свободной валентности или диффузия атомарного хлора в полимере.

Поступила в редакцию
25 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. The Radiation Chemistry of Macromolecules, Ed. by M. Dole, New York — London, v. 1, 1972; v. 2, 1973.
2. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., А16, 63, 1974.
3. D. R. Johnson, W. Y. Wen, M. Dole, J. Phys. Chem., 77, 2174, 1973.
4. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
5. М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян, Тезисы докладов на Все-союзной конференции молодых ученых по радиационной химии и радиационной биохимии, 1969, стр. 52.
6. М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б15, 48, 1973.
7. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, Изд-во иностр. лит., 1949.

УДК 541.64 : 539(107 + 55)

ВЛИЯНИЕ «ЛОКАЛЬНОЙ» ПОДВИЖНОСТИ ЦЕПЕЙ НА ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

В. П. Будтов, Ю. Л. Вагин, Я. Х. Биешев

Изучение влияния «локальной» вязкости, определяемой структурными особенностями полимера, на макроскопическое поведение расплава представляет значительный интерес [1, 2]. В работах [2—4] исследуется связь между вязкостью и временем дипольно-сегментальной релаксации, а также коэффициентом самодиффузии растворителя. В работе [5] показано, что для определения «локальной» вязкости полимеров по экспериментальным данным дипольно-сегментальных и диффузионных процессов необходимо равенство элементарных кинетических единиц в указанных процессах.

* Это составляет $\sim 0,7 p_0$, где p_0 — упругость насыщенного пара. Интерполяция данных [7] дает при 195° К $p_0 \approx 70$ *тор*.

** Ближе к условиям насыщения, чем 50 *тор* при 195° К.

В данной работе проведена оценка влияния «локальной» подвижности элементов цепи на вязкость расплавов полиоксипропиленполиолов (ПОПП), различающихся числом гидроксильных групп. Были использованы данные по величинам времен спин-решеточной релаксации T_1 [6] тех же образцов. Величина T_1 является мерой подвижности элементарных звеньев цепи и обусловлена межмолекулярными короткодействующими взаимодействиями, а также конформационными свойствами молекул [7, 8].

В работе были исследованы моно-, ди-, три- и пентаолы. Фракционирование полимера проводили по методу [9] *. Молекулярные веса фракций определялись методом осмометрии и по результатам титрования концевых ОН-групп [9]. Вязкость исследуемых образцов измеряли в капиллярном вискозиметре при 25°. Измеренные значения вязкостей диолов и триолов соглашаются с литературными [10].

Для уменьшения влияния межмолекулярного взаимодействия, вызванного водородными связями и сказывающегося на подвижности элементов цепи, некоторые образцы ПОПП были ацетилированы по методике [11]. Таким образом, заменяя концевую группу в цепи, мы меняли энергетическое взаимодействие между цепями без изменения гидродинамического взаимодействия. Обратное титрование спиртовым раствором NaOH показало, что ацетилирование прошло на 95–97 %. Вязкость моноола с относительно высоким $M = 4000$ до и после ацетилирования не менялась. Это показывает, что во время реакции не происходит деструкции олигомера и достигается полное удаление CCl_4 .

Если для моноолов и, в меньшей степени, для диолов наблюдается обычная зависимость η от M , то три- и пентаолы проявляют резкое отклонение от этого правила: зависимость η (M) проходит через минимум, причем для пентаолов η уменьшается в 100 раз (рис. 1). Различия в поведении ПОПП с различным числом гидроксильных групп исчезают, начиная с $M \sim 2000$, т. е. при достаточно малой мольной доле групп ОН. Таким образом, подтверждается вывод, сделанный в работе [6], о том, что основным фактором, влияющим на «локальное» движение цепи, является не количество, а мольная доля гидроксильных групп $X = v/M$. Показано, что этот вывод характерен для любой неоднородности строения в цепной молекуле [12].

Это подтверждает и концентрационная зависимость вязкости от молекулярного веса для растворов ПОПП с одной, двумя и тремя функциональными группами в CCl_4 (рис. 1). Видно, что с уменьшением концентрации уменьшается различие в вязкостях растворов ПОПП одинакового молекулярного веса, но с различным числом гидроксильных групп, т. е. при разбавлении происходит снижение количества межмолекулярных водородных связей и уменьшается их влияние на вязкое течение растворов. На рис. 1 приведены значения вязкостей ацетилированных образцов (новые значения указаны стрелками). Во всех случаях ($M < 1000$), как и следовало ожидать, вязкость ацетилированных ПОПП оказывается ниже, чем исходных, так как отсутствие на концах гидроксильных групп приводит к уменьшению межмолекулярных взаимодействий и повышению подвижности элементов цепи.

Таким образом, на основании сказанного можно сделать вывод о том, что наблюдаемые «аномалии» в поведении расплавов и концентрированных растворов ПОПП определяются величиной «локальной» вязкости, являющейся мерой подвижности элементов полимерной цепи. При высокой мольной доле гидроксильных групп ($X = v/M$) именно «локальная» вязкость определяет характер вязкого течения расплавов и концентрированных растворов ПОПП. Это влияние накладывается на обычную зависимость $\eta = f(M)$. Такой вывод качественно совпадает с результатами работы [13], где исследуется влияние водородных связей на структурно-механические свойства растворов.

* Узкие фракции были любезно предоставлены В. Н. Кузнецовым, за что авторы выражают ему благодарность.

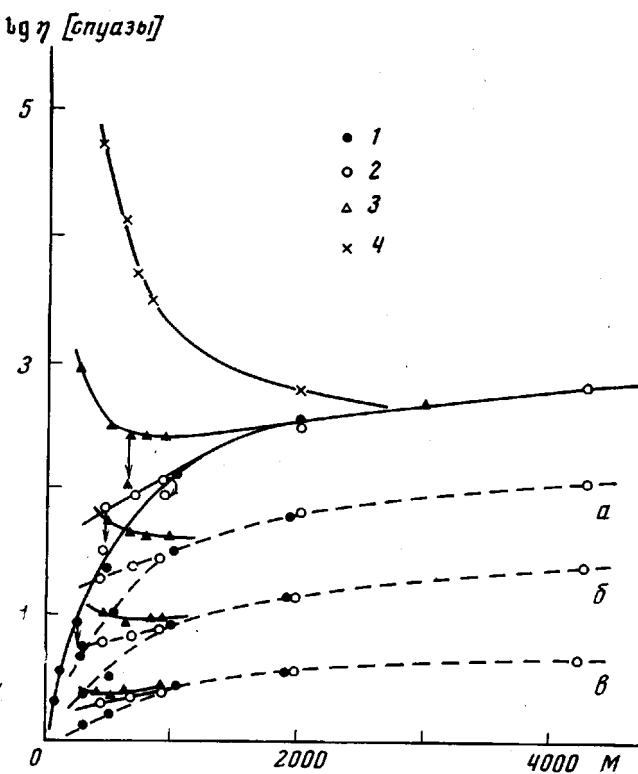


Рис. 1. Зависимость $\lg \eta = f(M)$ расплавов и концентрированных растворов ПОПП моно- (1), ди- (2), три- (3) и пентаолов (4) в CCl_4

Концентрации, %: а — 75; б — 50; в — 25 (стрелками указаны новые значения вязкостей ацетилированных образцов)

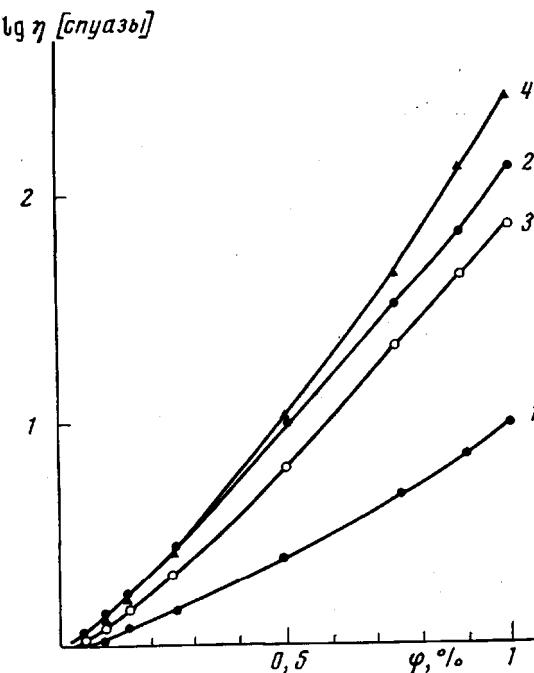


Рис. 2. Зависимость $\lg \eta = f(\varphi)$:

1 — 2 — моноолы с $M = 300$ и 1000 соответственно;
3 — диол с $M = 460$ и 4 — триол с $M = 945$

На рис. 2 приведены кривые вязкости некоторых растворов ПОПП в CCl_4 в зависимости от концентрации полимера.

Ранее были изучены времена спин-решеточной релаксации T_1 расплавов и растворов ПОПП [6]. При $M > 2000$ $T_1 = T_{1M}$ и не зависит от молекулярного веса, а определяется концентрацией раствора и характеризует подвижность элементов бесконечно длинной цепи. При $M < 2000$ наблюдается влияние числа гидроксильных групп v на зависимость $T_1 = f(M)$, которая описывается эмпирическим уравнением

$$\lg T_1 = \lg T_{1M} + 160 \varphi/M (2,50 - v) \quad (1)$$

Второе слагаемое характеризует влияние конечных групп на «локальную» подвижность и пропорционально мольной доле гидроксильных групп

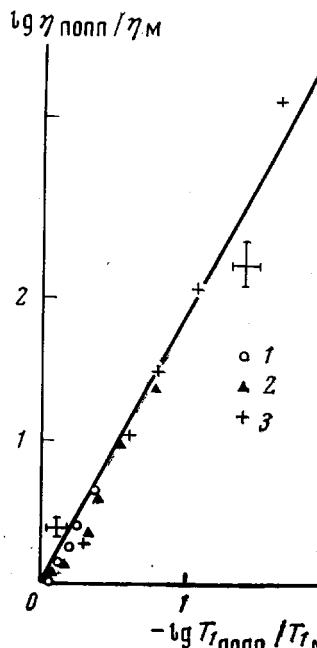


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\ln \eta_{\text{ПОПП}}/\eta_M = f(-\lg T_{1\text{ПОПП}}/T_{1M})$

1 — диолы, 2 — триолы, 3 — пентаолы

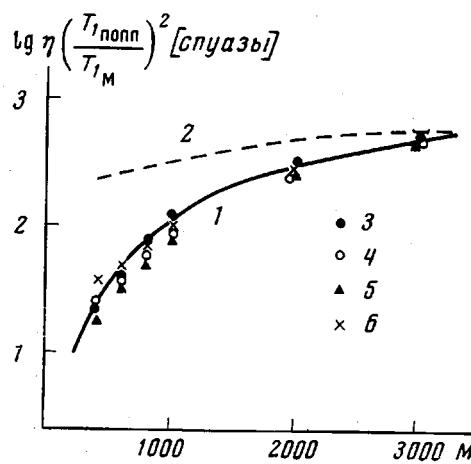


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg \eta (T_{1\text{ПОПП}}/T_{1M})^2 = f(M)$ для расплавов ПОПП

1 — экспериментальная кривая; 2 — зависимость, учитывающая только гидродинамические взаимодействия; 3 — моноолы; 4 — диолы; 5 — триолы; 6 — пентаолы

v/M . При этом увеличение v приводит к уменьшению T_1 , что равносильно увеличению «локальной» вязкости.

Для установления количественной корреляции между «локальной» вязкостью и T_1 рассмотрим изменения вязкости и спин-решеточной релаксации относительно соответствующих величин для моноолов. Результаты такого приведения представлены на рис. 3. Величины T_1 для моно-, ди- и триолов взяты из [6], а T_1 для пентаолов рассчитаны по формуле (1). В пределах погрешности все данные ложатся на одну прямую T_{1M} .

$$\lg \eta_{\text{ПОПП}}/\eta_M = 2 \lg \frac{T_{1M}}{T_{1\text{ПОПП}}} \quad (2)$$

Выполнение уравнения (2) для ПОПП означает, что элементарный фрагмент при вязком течении ПОПП больше, чем элементарное звено спин-

решеточной релаксации. Этот экспериментальный вывод подтверждает предположение [5] о возможном различии элементарных кинетических звеньев для различного вида молекулярных движений цепных молекул.

Из рис. 4 видно, что все точки ложатся на одну кривую. Таким образом, учитывая различия в «локальной» вязкости ПОПП, можно зависимости $\eta = f(M)$ для всех полиолов привести к единой кривой. Аналогичные кривые $\eta = f(M)$ получаются и для растворов ПОПП (на рис. 4 не представлены). Для кривой $\eta (T_{1\text{м}}/\text{Попп}^2)^2 = f(M)$ получается зависимость $\sim M^{1.8}$, что близко к данным, полученным для *n*-алканов [14] и низкомолекулярных полидиметилсилоксанов [15].

Однако на зависимость $\eta = f(M)$ (кривая 1) могут влиять конечные элементы (группы CH_3).

Чтобы учесть этот фактор, построим зависимость $\eta (T_{1\text{м}}/\text{Попп}^2)^2$ от M (представлена на рис. 4 пунктирной линией), которая может быть получена из соотношения (2) и кривой 1 и характеризует влияние молекулярного веса на внутри- и межмолекулярные гидродинамические взаимодействия, т. е. влияние на «локальную» вязкость концевых групп отсутствует. Различие между кривыми 1 и 2 есть влияние «локальной» вязкости для полимерной цепи без гидроксильных групп на величину макроскопической вязкости расплава полимера.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
29 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Graessley, *Polymer Preprints*, 12, 31, 1971.
2. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А12, 1355, 1970.
3. F. Biessche, G. Tokcan, *J. Polymer Sci.*, 7, A-2, 1385, 1969.
4. A. A. Tager, B. D. Krasuk, B. E. Drevаль, A. И. Суворова, Л. К. Сидорова, М. С. Котов, Высокомолек. соед., А15, 1747, 1973.
5. В. П. Будтов, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., А16, 622, 1974.
6. В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., А14, 2486, 1972.
7. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
8. В. П. Будтов. Высокомолек. соед., Б16, 852, 1974.
9. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 1331, 1969.
10. В. Н. Кузнецов, Л. В. Леонтьевская, В. А. Петрова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 213, 1969.
11. К. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968.
12. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, Вестник ЛГУ, 1972, № 16, 60.
13. Ю. Н. Панов, А. Я. Малкин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 2381, 1967.
14. W. F. Busse, R. Longworth, *J. Polymer Sci.*, 58, 49, 1962.
15. T. Kataoka, S. Ueda, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 3071, 1967.