

Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции хинона с АПП от начальной концентрации хинона (а) и та же зависимость в координатах $w_0 \cdot 10^{-5}$ — $[Q]_0 \cdot 10^4$ (180°) (б)

скорость реакции при концентрации 0,05 моль/кг и температуре 200° не превышает 10^{-8} моль/кг·сек.

Из изложенного выше следует, что предложенные в работах [1—4] модель реакции в полимерах и методы анализа ее кинетики применимы также и к реакциям низкомолекулярного вещества с самим полимером.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 215, 1160, 1974.
2. А. П. Марьин, В. А. Яблков, А. Н. Сунин, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2251.
3. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А18, 2401, 1976.
4. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б19, 194, 1977.
5. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1966, № 12, 62.

УДК 541.64:532.135

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИСТИРОЛА С РАЗЛИЧНОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ

Андранинова Г. П., Нарожная Е. Л.

В работах [1—3] был обнаружен и исследован эффект зависимости вязкости расплава полистирола от качества растворителя и от концентрации раствора в хорошем растворителе (*n*-ксилоле), из которого полимер был выделен сублимацией или испарением растворителя. Общее объяснение этого эффекта, представляющего собой необычный случай неоднозначности вязкости расплава полимера, состояло в предположении о структурообразовании в растворе, столь сильном, что оно сохраняется при удалении растворителя и повышении температуры до перехода в текучее состояние. При этом было обнаружено существование двух характерных (крайних) областей концентраций исходного раствора — в одной из них, близкой к диапазону составов, в котором происходит образование флуктуационной сетки зацеплений, структура неустойчива и при выдержке полимера в расплаве вязкость возвращается к исходному первоначальному значению, отвечающему исходному состоянию расплава. В другой области составов — диапазоне высококонцентрированных растворов — образуется иная структура, отвечающее ей значение вязкости меньше исходного в 16—20 раз и не изменяется при длительном термостатировании расплава.

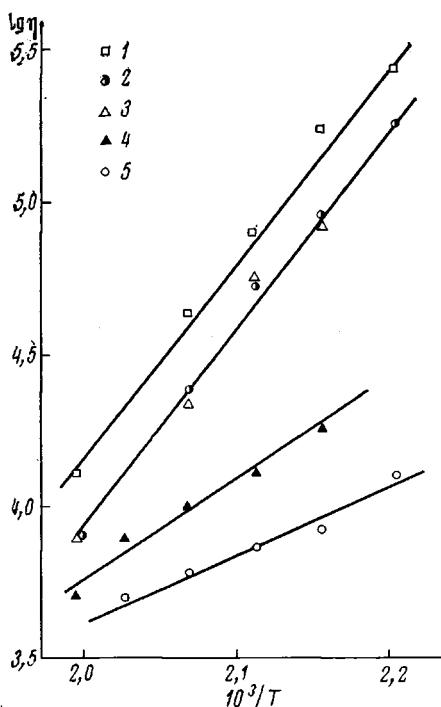
Для понимания роли структурообразования в проявлении вязкостных свойств расплава принципиальное значение имеет проведение измерений вязкости при различных температурах. Кроме того, оценка температурной зависимости вязкости и, следовательно, величины энергии активации вязкого течения существенна для выяснения механизма течения расплава с различной структурой. Проведение экспериментальных исследований, отвечающих сформулированным задачам, составило содержание настоящей работы.

Опыты проводили с образцами атактического полистирола, полученного методом блочной полимеризации со средневязкостным значением молекулярного веса $2,5 \cdot 10^5$. Этот же полимер был использован в работах [2, 3]. Полимер растворяли в *n*-ксилоле при комнатной температуре в течение не менее двух недель, а затем удаляли растворитель путем его испарения из замороженного в жидким азотом раствора по методу лиофильной сушки при постепенном повышении температуры от -196 до 20° . По другому методу растворитель из раствора полистирола удаляли путем выпаривания при температуре кипения с последующей досушкой полимера в вакууме. В этом случае раствор последовательно проходил через широкий диапазон составов, так что его «конечное» состояние отвечало диапазону высоких концентраций.

Измерения вязкости проводили, как и ранее, методом капиллярной вискозиметрии на микровискозиметре МВ-2, представляющем собой прибор, аналогичный вискозиметру, используемому для измерений индекса расплава полимеров. Значение вязкости получали с ошибкой до $10-15\%$, что достаточно для целей настоящей работы. Измерения проводили в диапазоне напряжений сдвига от 5 до $15 \cdot 10^4$ дин/ cm^2 . В ранней работе [2, 3] все измерения выполняли при 190° . Здесь была охвачена область температур от 180 до 230° .

Как при 190° (что описано в [2, 3]), так и еще в большей степени при повышенных температурах аномалия вязкости исследованных расплавов выражена весьма слабо. Поэтому для сравнения температурных зависимостей вязкости выбирали значения эффективной вязкости η при одном и том же напряжении сдвига $\tau = 1 \cdot 10^5$ дин/ cm^2 . Это тем более оправдано, что, как известно [4, 5], энергия активации E , вычисляемая при условии $\tau = \text{const}$, не зависит от выбора напряжения сдвига.

Основные экспериментальные данные представлены на рисунке для исходного расплава и расплавов образцов полистирола, выделенных из растворов различных концентраций для типичных областей составов. Из этого рисунка отчетливо видно существенное различие в характеристиках вязкости расплавов с различной описания этого эффекта экспериментальными данными по зависимости $\lg \eta = f(T)$ представляли обычным уравнением Аррениуса; за меру температурной зависимости вязкости принимали энергию активации E , рассчитываемую по методу наименьших



Температурная зависимость вязкости расплавов полистирола, выделенного разными методами из растворов в *n*-ксилоле различных концентраций:

1 — исходный полимер, не прошедший стадию растворения; 2, 3 и 4 — выделены сублимацией растворителя из 2, 10 и 40%-ных растворов соответственно; 5 — выделен испарением растворителя из 2—5%-ных растворов. Напряжение сдвига $\tau = 1 \cdot 10^5$ дин/ cm^2

тере температурной зависимости предысторией. Для количественного описания зависимости $\lg \eta = f(T)$ представляли обычным уравнением Аррениуса; за меру температурной зависимости вязкости принимали энергию активации E , рассчитываемую по методу наименьших

квадратов, причем точность линейной аппроксимации зависимости η от T^{-1} характеризовали коэффициентом корреляции r .

Для исходного расплава полистирола энергия активации вязкого течения составляет 28,6 ккал/моль, что практически отвечает верхнему пределу приводимых в литературе значений энергии активации полистиролов в высокотемпературной области [6]. Остальные значения E и r для расплавов, полученных из растворов типичных концентраций, приведены в таблице.

Эти данные показывают, что, как и в случае изменений вязкости, поведение образцов, получаемых из низко- и высококонцентрированных рас-

Энергия активации вязкого течения расплава полистирола с различной предысторией

Способ удаления растворителя	Исходная концентрация раствора, %	E , ккал/моль	r
Сублимация	0	28,6	0,99
	2	28,6	0,99
	10	29,0	0,98
	40	14	0,98
Испарение	2–5	9–10	0,98

творов, резко различно. Для области низких концентраций раствора (в случае удаления растворителя путем сублимации), где структура (согласно [2, 3]) расплава может моделироваться флюктуационной сеткой зацеплений, наблюдаются значения энергии активации вязкого течения расплава полистирола, не зависящие от концентрации исходного раствора и совпадающие с обычно приводимыми в литературе [6]. Это, как и в ранее исследованном случае [2, 3], отвечает неизменности структуры расплава из-за высокой сегментальной подвижности макромолекул в исходных низкоконцентрированных растворах. В то же время, если расплав получен из высококонцентрированного раствора и обладает иной (по [2, 3] агрегированной) структурой, то это приводит к резкому изменению не только абсолютных значений вязкости, но и энергии активации вязкого течения, которая снижается при этом почти до 2 раз.

Для энергии активации это очень большой эффект, сравнимый по значению с наблюдавшимся в работах [2, 3] эффектом 16–20-кратного падения вязкости вследствие структурообразования при растворении полистирола в «хорошем» растворителе.

Значения энергии активации E (также как и вязкости, см. рис. 4 из [3]) для образцов, получаемых сублимацией растворителя из концентрированных растворов или испарением растворителя и прохождением через весь диапазон составов, получаются в последовательных сериях опытов с некоторым разбросом. Это отвечает невозможности абсолютно строгого воспроизведения условий выделения полимера из раствора в таких условиях. Исключительно низкие значения E для образцов, полученных испарением растворителя, возможно, обусловлены тем, что в принятом режиме испарения удавалось получить еще более высококонцентрированные (чем 40%) растворы, так что структура, достигаемая в 40%-ных растворах, еще не полностью отвечает равновесному состоянию полимера.

Таким образом, вышеупомянутые данные по температурной зависимости вязкости расплавов полистирола, полученных из растворов различной концентрации, подтверждают ранее высказанное представление о «па-

мия» расплава к предыстории растворения и о сохранении в расплаве структуры исходного раствора. Это обуславливает существование различных устойчивых структурных форм полистирола со значительной зависимостью механических свойств расплава (вязкости и энергии активации) от его предыстории. Данные такого рода дополняют известные из литературы [7] факты, отражающие влияние предыстории состояния раствора на структуру и свойства твердых полимеров, полученных из таких растворов.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчева
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, Н. П. Красникова, Высокомолек. соед., *B14*, 4, 1972.
2. G. P. Andrianova, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *13*, 95, 1975.
3. Г. П. Андрианова, Е. Л. Нарожная, Высокомолек. соед., *A17*, 923, 1975.
4. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 7, 1134, 1965.
5. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.
6. A. Casale, R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Macromolec. Sci., *C5*, 387, 1971.
7. М. К. Курбаналиев, А. А. Тагер, Б. Н. Нарзулаев, Н. С. Расулов, И. К. Дустов, В. Е. Древаль, А. А. Аникеева, Механика полимеров, 1973, 360.

УДК 541.64:536.495

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ ХЕЛАТНЫХ ТИТАНОСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Кривонищенко В. В., Суворов А. Л., Маляренко А. В.

Перспективным классом термостойких полимеров являются полиметаллоорганосилоксаны, в частности полиорганотитаносилоксаны [1]. Для получения таких полимеров могут быть использованы полифункциональные титаносилоксановые олигомеры. Наличие функциональных групп у атома титана придает олигомерам способность к отверждению и образованию сетчатых полимеров. Однако высокая реакционная способность функциональных групп может явиться причиной нежелательных химических превращений олигомеров при термическом воздействии.

Ранее показано, что процесс термической деструкции полифункциональных алcoxититаносилоксановых олигомеров включает в себя реакцию диспропорционирования, обусловленную взаимодействием алcoxититановых фрагментов с полярными титаносилоксановыми группировками молекул и приводящую к деструкции основной цепи полимера с расщеплением связи Ti—O—Si [2]. Исследование реакции диспропорционирования позволило сделать вывод о том, что ее причиной может явиться координационная ненасыщенность атомов титана, вследствие которой происходит координация последних с атомами кислорода силоксановой и титаносилоксановой группировок с образованием комплекса, который при нагревании и перегруппировывается [3]. Следовательно, введение заместителей, обеспечивающих координационную насыщенность атомов титана, должно препятствовать протеканию реакции диспропорционирования и, таким образом, повышать термическую стабильность органотитаносилоксановых олигомеров.