

ния). Последняя была определена по термомеханическим кривым и вычислена по методике [5]. Наблюдается удовлетворительное совпадение между вычисленными и найденными экспериментально значениями температур стеклования.

Неориентированные пленки из фторсодержащих полиамидов обладают удовлетворительной механической прочностью. Для них значение σ_p составляет 700–800 кГ/см² и относительное удлинение 10%. Путем ориентационной вытяжки при температурах 260–300° прочности на разрыв могут быть повышенены до 1200–1300 кГ/см².

Пленки из полимера I обладают хорошей погодоустойчивостью. Их прочностные характеристики практически не изменяются после испытаний в везерометре по ускоренной методике, имитирующей условия тропического климата в течение по крайней мере 13 лет [6].

Пленки из фторсодержащих полиамидов выдерживают многократное изгибание в среде жидкого азота, что свидетельствует об их высокой морозостойкости.

Таким образом, введение в микроцепи ароматических полиамидов фторэтоксильных заместителей сообщает им ряд важных свойств: сохраняет и даже увеличивает их термическую устойчивость, значительно повышает растворимость и сообщает пленкам на их основе морозостойкость и высокую погодоустойчивость. Более объемистые по сравнению с этоксильной группой перфторалюксильные заместители понижают термическую устойчивость полиамидов исследованного типа.

Сектор нефтехимии
Института физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Е. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, О. Н. Цыпина, Е. И. Зухава, Авт. свид. 537504; Бюлл. изобретений, 1977, № 23, стр. 195.
3. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
5. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A9, 418, 1967.
6. Е. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, О. Н. Цыпина, Е. И. Зухава, Авт. свид. 537088; Бюлл. изобретений, 1976, № 44.

УДК 541(64+24):532.13

О ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ОТ ПАРАМЕТРОВ ИХ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Чистов С.Ф., Скорогодов И.И., Виленкин Я.И.

В работе [1] было установлено, что концентрационная зависимость ньютоновской вязкости для жидких смесей полимергомологов хорошо передается соотношением

$$\eta_{cm}^a = \sum_i w_i \eta_i^a, \quad (1)$$

где $\eta_{\text{см}}$, η_i — ньютоновская вязкость смеси и компонентов, w_i — весовые доли последних, a — постоянная, практически не зависящая от молекулярных масс компонентов при их значении выше 2000. На этом основании было высказано предположение, что зависимость ньютоновской вязкости расплава полимера от параметров его ММР в общем случае должна иметь вид

$$\eta = \{F[g(M)]\}^{1/a}, \quad (2)$$

где $g(M)$ — весовая функция ММР полимера, F — существенно положительная функция, линейная по аргументу. В работе [2] было показано, что частная форма выражения (2), составленная из обычно определяемых в эксперименте моментов ММР — средневесовой \bar{M}_w и среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n , а именно

$$\eta = (A_w \bar{M}_w + A_0 - A_n / \bar{M}_n)^{1/a}, \quad (3)$$

где A_w , A_0 и A_n — неотрицательные постоянные, адекватно описывает многочисленные литературные данные по ньютоновской вязкости как фракций, так и нефракционированных полидиметилсилооксанов (ПДМС).

В данной работе рассматриваются результаты проверки применимости соотношения (3) для описания вязкости расплавов полимеров других классов: ПС, ПИБ и ПЭ высокой плотности. Анализу были подвергнуты данные для фракций ПС и ПИБ, полученные Фоксом с соавторами [3–6], все найденные в литературе данные для ПС [7–14], разбитые на две группы в зависимости от температуры, при которой производили измерения вязкости *, и данные для смесей воска с ПЭ [15]. Результаты работ [16, 17] для ПИБ не были использованы, так как в указанных работах вязкость определяли при температурах, сильно отличающихся как между собой, так и от той, при которой проводили исследования Фокс и Флори [6]. Не использовали также данные для ПЭ [18–20], поскольку они характеризуются большим (полпорядка — порядок) разбросом значений вязкости при высоких ($\sim 10^5$) значениях \bar{M}_w , наличие которого авторы объясняют влиянием не всегда учитываемой в эксперименте длиноцепной разветвленности. Кроме того, в последних работах, как правило, изучали полимеры с «закритическими» значениями молекулярной массы, при которых соотношение (3) приближается к общепринятой степенной зависимости η от \bar{M}_w .

Коэффициенты в соотношении (3) подбирали, как и в работе [2], с использованием метода «скользящего допуска» [21], минимизируя сумму квадратов относительных отклонений измеренных и рассчитанных значений вязкости

$$s = \sum_i \left(\frac{\eta_{\text{изм.}i} - \eta_{\text{расч.}i}}{\eta_{\text{изм.}i}} \right)^2 = \min \quad (4)$$

Доверительные интервалы для коэффициентов уравнения (3) оценивали для вероятности 0,95 с использованием метода, изложенного в работе [22]. Кроме того, в каждом случае вычисляли среднеквадратичную величину относительного отклонения измеренных значений вязкости от рассчитанных по соотношению

$$\sigma = \left(\frac{s}{N-4} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где N — число использованных экспериментальных точек.

Полученные для перечисленных выше экспериментальных данных уравнения типа (3) приведены ниже.

* Приведение данных к выбранным температурам 160 и 217° осуществляли с использованием результатов работ [4, 8].

ПС, фракции, 217°, $N=47$, $3900 \leq M \leq 381\,000$

$$\eta = (0,471 \cdot 10^{-4} \cdot M + 1,457 - 1330/M)^{1/0,223}; \quad \sigma = 0,20 \quad (6)$$

ПС, полимеры, 217°, $N=119$ $3900 \leq \bar{M}_w \leq 710\,000$

$$\eta = (0,470 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w + 1,813 - 2384/\bar{M}_n)^{1/0,254}; \quad \sigma = 0,45 \quad (7)$$

ПС, полимеры, 160°, $N=33$, $3900 \leq \bar{M}_w \leq 2\,600\,000$

$$\eta = (2,527 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w + 6,433 - 16\,270/\bar{M}_n)^{1/0,265}; \quad \sigma = 0,71 \quad (8)$$

ПИБ, фракции, 217°, $N=32$, $530 \leq \bar{M} \leq 1\,480\,000$

$$\eta = (0,785 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M} + 0,556 - 159/\bar{M})^{1/0,277}; \quad \sigma = 0,20 \quad (9)$$

ПЭ, смеси с воском, 150°, $N=30$, $435 \leq \bar{M}_w \leq 175\,000$

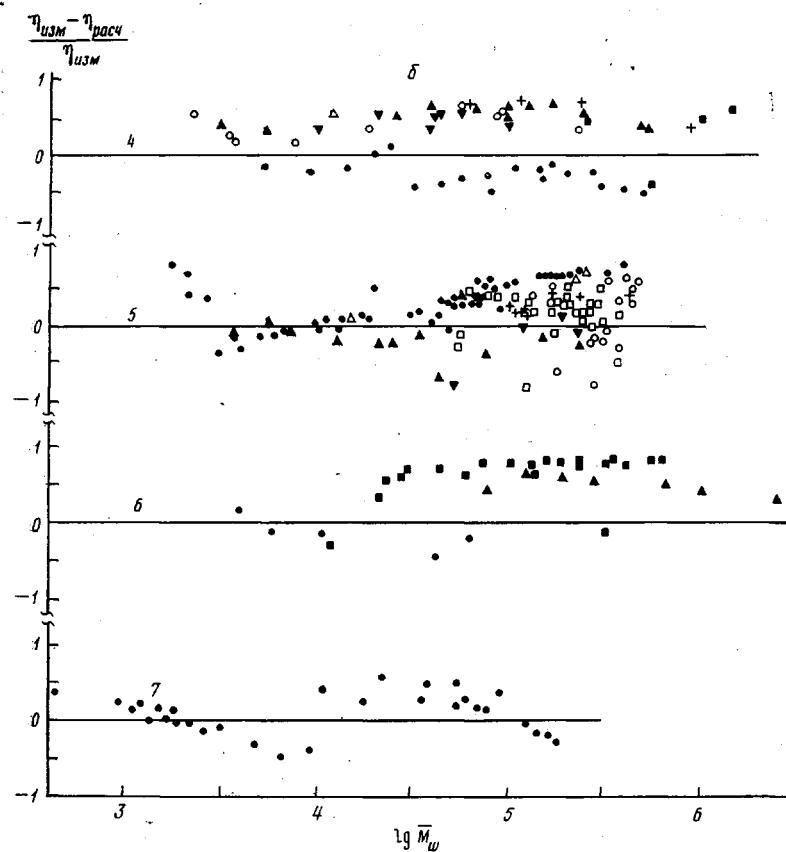
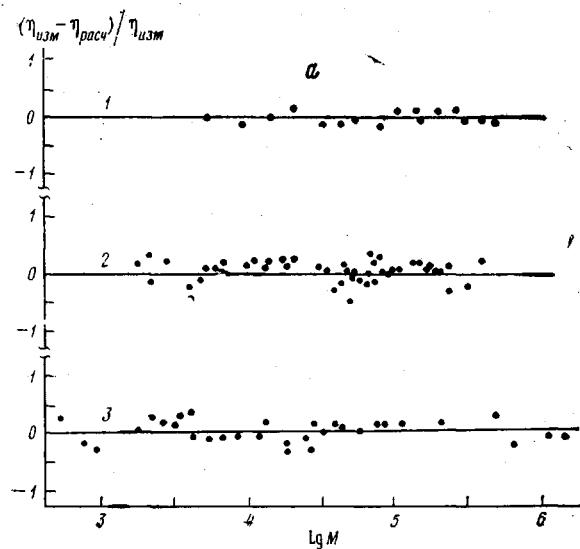
$$\eta = (0,781 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w + 0,389)^{1/0,192}; \quad \sigma = 0,28 \quad (10)$$

При аппроксимации данных для смесей воска с ПЭ соотношением (3) для всех коэффициентов были получены очень широкие доверительные интервалы. После анализа коэффициентов на значимость было принято $A_n=0$, и доверительные интервалы для остальных коэффициентов значительно сузились, причем величина σ увеличилась всего на 0,01.

На рисунке показаны относительные отклонения рассчитанных по соотношениям (6)–(10) значений вязкости от измеренных. Там же приведены аналогичные построения для ПДМС [2]. Видно, что упомянутые отклонения для фракций невелики, не имеют систематического по молекулярной массе характера и вполне могут быть объяснены погрешностями экспериментального определения вязкости и молекулярных масс. Из вышеуказанного можно заключить, что соответствующие уравнения адекватно описывают зависимость вязкости расплавов ПДМС, ПС и ПИБ с узким ММР и могут быть использованы для оценки молекулярных масс-фракций.

В случае нефракционированного ПС при 217° относительные отклонения измеренных и рассчитанных значений вязкости оказались значительно большими, чем для фракций (как и в случае ПДМС [2]); наблюдаются также систематические расхождения между данными различных исследователей. Тем не менее соотношение (7) позволяет рассчитывать вязкость ПС по известным значениям \bar{M}_w и \bar{M}_n с точностью $\sim \pm 50\%$. При более низкой температуре расхождения между измеренными и рассчитанными значениями вязкости нефракционированных ПС возрастают. Это может быть связано с тем, что измерения вязкости полимеров вблизи температуры стеклования проводят методами релаксации напряжений или ползучести, что вызывает необходимость в экстраполяции полученных данных в область ньютоновского течения. Такая экстраполяция не всегда может быть надежно выполнена, особенно для высоковязких полимеров с широким ММР, так как в этом случае ньютоновская область течения значительно уже, чем для монодисперсных полимеров с тем же \bar{M}_w , а зависимость η от скорости деформации носит иной характер (определяемый в основном высокомолекулярными фракциями [23]). Последнее обстоятельство, вероятно, и определяет значительный разброс использованных при математической обработке данных, а также заметное расхождение вязкости высоковязких смесей и фракций с одним и тем же значением \bar{M}_w в работе [5] и полимеров с различной шириной ММР в работе [11] (такое расхождение противоречит уравнению (3)).

В таблице сопоставлены доверительные интервалы для постоянной a , полученные в данной работе и в работе [2] и при аппроксимации концентрационных зависимостей вязкости смесей ПИБ [25], ПС [8, 10], ПЭ [15] и ПДМС [24] уравнением (1). Для этих полимеров в том случае, когда обработка по уравнениям (1) и (3) подвергались одни и те же



Относительные отклонения рассчитанных по уравнениям (6)–(10) значений вязкости от измеренных для фракций (а) и нефракционированных полимеров (б). 1, 4 – ПДМС [2], 20°; 2, 5 – ПС, 217°; 3 – ПИБ, 217°; 6 – ПС, 160°; 7 – ПЭ, 217°. Разными значениями обозначены данные различных исследователей

экспериментальные данные, полученные доверительные интервалы для постоянной a перекрываются. Отсутствие такого перекрытия при обработке различных совокупностей экспериментальных данных для ПДМС (таблица, строки 1 и 2), скорее всего, связано с тем, что в данных [24], использованных для нахождения концентрационной зависимости вязкости смесей, в основном были представлены смеси с малым содержанием высоковязкого компонента w_2 . Это привело к непропорционально большому количеству смесей с низкими значениями \bar{M}_w и \bar{M}_n в использован-

Сопоставление доверительных интервалов для коэффициента a ($p=0,95$), полученных при аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (1) и (3)

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	$N *$	Уравнение	Δa	Источник	$T, ^\circ C$
ПДМС	2,1–1370	57	(3) ₁	0,195–0,244	[2]	20
»	2,9–490	105	(1)	0,185–0,186	[24]	30
ПДМС **	2,9–446	29	(3) ₁	0,170–0,197	[24]	30
ПДМС ***	2,9–490	72	(1)	0,190–0,200	[24]	30
ПС	3,9–710	119	(3)	0,230–0,278	[3–5, 7–11]	217
	3,9–616	33	(3)	0,200–0,330	[12–14]	160
	78–247	9	(1)	0,268–0,269	[8, 10]	182, 227
ПЭВП	0,435–175	30	(3)	0,182–0,202	[15]	150
	0,435–175	27	(1)	0,182–0,184	[15]	150
ПИБ	0,53–1480	32	(3)	0,270–0,285	[6]	217
	30–233	2	(1)	0,230–0,280	[25]	217

* Для уравнения (1) имеется в виду число смесей, для которых $0 < w_2 < 1$.

** Смеси, составленные из компонентов, для которых экспериментально определены \bar{M}_w и \bar{M}_n .

*** Из рассмотрения исключены смеси, для которых $0 < w_2 \leq 0,2$.

ных для расчетов данных. Если же при аппроксимации данных [24] уравнением (1) исключить из рассмотрения составы с $0 < w_2 \leq 0,2$, то полученное с использованием оставшихся данных значение постоянной a будет заключено в интервале 0,19–0,20, перекрывающемся с полученным в работе [2] (таблица, строки 1 и 4).

Итак, можно заключить, что уравнение (3) в принципе пригодно для адекватной аппроксимации зависимости ньютоновской вязкости расплавов самых различных линейных полимеров от параметров ММР, а совпадение величин параметра a , полученных при аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (1) и (3), свидетельствует о том, что соотношение (2) правильно передает зависимость $\eta[g(M)]$.

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Чистов, И. И. Скороходов, З. В. Шуралева. Высокомолек. соед., А20, 1699. 1978.
2. С. Ф. Чистов, И. И. Скороходов, Я. И. Виленкин, М. Е. Ерлыкина, Высокомолек. соед., Б20, 209, 1978.
3. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2384, 1948.
4. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 14, 315, 1954.
5. V. K. Allen, T. G. Fox, J. Chem. Phys., 41, 337, 1964.
6. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Phys. Colloid Chem., 55, 221, 1951.
7. J. F. Rudd, J. Polymer Sci., 44, 459, 1960.
8. J. F. Rudd, J. Polymer Sci., 60, S7, 1962.
9. R. A. Stratton, J. Colloid Sci., 1966, 22, N 5, 517.
10. W. M. Prest, Jr. Roger, S. Porter, Polymer J., 4, N 2, 154, 1973.
11. G. Marvin, J. J. Labaig, Ph. Monde, Polymer, 16, 223, 1975.
12. Sh. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, 3, 109, 1970.

13. T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, Sh. Onogi, Macromolecules, 3, 116, 1970.
14. N. Nemoto, Polymer J., 1, 405, 1970.
15. W. F. Busse, R. Longworth, J. Polymer Sci., 58, 49, 1962.
16. R. D. Andrews, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 221, 1951.
17. R. S. Porter, J. E. Johnston, J. Polymer Sci., 50, 379, 1961.
18. R. A. Mendelson, W. A. Bowles, F. L. Finger, J. Polymer Sci., 8, A-2, 105, 1970.
19. R. A. Mendelson, W. A. Bowles, F. L. Finger, J. Polymer Sci., 8, A-2, 127, 1970.
20. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 46, 409, 1960.
21. Д. Химмельблай, Прикладное нелинейное программирование, «Мир», 1975.
22. Д. Химмельблай, Анализ процессов статистическими методами, «Мир», 1975.
23. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 195.
24. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-1, 307, 1967.
25. T. Fox, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.

УДК 541.64:547.233

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С ТРИМЕТИЛАМИНОМ

*Рахматуллаев X., Чулпанов К., Джалилов А. Т.,
Аскаров М. А.*

Как известно, катионные полимеры главным образом синтезируют хлорметилированием и последующим аминированием полистирола и его производных. Однако при этом методе достижение достаточно высоких степеней превращения и получение катионных полимеров большой молекулярной массы представляет собой сложную задачу из-за протекания побочных процессов, преимущественно на стадии хлорметилирования [1].

В работах [2, 3] было показано, что при взаимодействии винилбензилгалогенидов с третичными аминами протекает самопроизвольная полимеризация с образованием растворимых катионных полимеров с регулярным расположением аммониевых групп и с высокой молекулярной массой.

В данной работе приводятся результаты исследования самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии винилбензилхлорида (ВБХ) с trimетиламином (TMA), и некоторые физико-химические свойства полученных полимеров.

ВБХ синтезировали по описанной методике [4]. Соотношение *n*- и *o*-изомеров по данным хроматографического анализа, составляло 2:1, т. кип. 61–65°/1 tor, n_D^{25} 1,5730; d_4^{25} 1,0782.

TMA использовали в виде 6%-ного раствора в диоксане.

Реакцию самопроизвольной полимеризации осуществляли в массе и в растворе при мольном соотношении ВБХ:TMA=1:1. Полученные продукты обрабатывали гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре. Содержание хлор-иона определяли потенциометрическим титрованием 1%-ных водных растворов полимеров 0,1 н. AgNO₃. Приведенную вязкость полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°. ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 с использованием образцов полимера в виде таблеток с КBr (3 мг полимера на 500 мг КBr), а УФ-спектры – на спектрофотометре СФ-16.

При взаимодействии ВБХ с TMA при 0° и выше протекает самопроизвольная полимеризация, схему реакции которой можно представить следующим образом:

