

уменьшением жесткости боковых групп при перестройке структуры цепи из атактической в стереорегулярную [3].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об особых свойствах поливинилtrimетилсилана и их существенной зависимости от термической предыстории образца. Это хорошо видно при сопоставлении полученных нами данных для образца, полученного из раствора и высущенного при комнатной температуре, с термомеханическими данными для образца, изготовленного горячим прессованием при 230°, полученными в работе [1].

Автор благодарит Ю. В. Пасечника за предоставленный образец.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарян, Докл. АН СССР, 166, 1118, 1966.
2. А. Е. Нестеров, С. Ю. Липатов, Т. Д. Игнатова, Высокомолек. соед., Б20, 93, 1978.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 691.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 21.

УДК 541.64:532.77:539.55

## О ВЛИЯНИИ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЯЗКОСТЬ УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Будтов В. П.

Изучению влияния качества растворителя (температуры) посвящено большое число экспериментальных работ [1–4] в связи с тем, что это очень существенно для переработки растворов, получения волокон и пленок, kleев и покрытий [5].

В работах [6] была предложена теория вязкости умеренно концентрированных растворов полимеров. Однако вопрос о влиянии качества растворителя не был рассмотрен.

В данной работе проводится расчет вязкости растворов полимеров в растворителях разного качества и дается сопоставление с основными экспериментальными закономерностями.

**Основные теоретические соотношения.** Для вязкости  $\eta$  растворов полимеров ранее [6] было получено соотношение

$$\eta = \eta_0 (\eta_{\text{лок}}/\eta_0) (1 + \gamma c[\eta])^{1/\gamma}, \quad (1)$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $c$  — концентрация полимера,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость,  $\gamma$  — коэффициент, характеризующий термодинамическое межмолекулярное взаимодействие;  $\eta_{\text{лок}}$  — «локальная» вязкость в растворе полимера, определяемая подвижностью элементарных единиц в растворе.

$$\eta_{\text{лок}} = \eta_0 \exp \left\{ \frac{H_0}{RT} \frac{a\varphi}{1-a\varphi} \right\}, \quad (2)$$

где  $a = 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \left( 1 - \frac{T^*}{T} \right)$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — коэффициенты теплового расширения

расторовителя и полимера,  $T^*$  — характеристическая температура полимера ( $T^* = T_g - 50^\circ$ ). Величина  $a$  обычно лежит в пределах 0,4—0,9. Влияние величины  $\eta_{\text{лок}}$  на  $\eta$  проанализировано в работах [6, 7], и здесь мы не будем рассматривать этот вопрос.

Величина  $\gamma$  сложным образом зависит от молекулярной массы полимера и качества растворителя. Однако анализ экспериментальных данных и теоретических соотношений [6, 8] показывает, что в первом приближении выполняется соотношение

$$\gamma \approx \begin{cases} 0,4(\alpha^3 - 1), & \alpha^3 < 2 \\ 0,4, & \alpha^3 > 2 \end{cases} \quad (3)$$

Для характеристической вязкости можно использовать соотношение  $[\eta] = [\eta]_0 \alpha^3 *$ , где  $[\eta]_0$  – характеристическая вязкость в  $\theta$ -растворителе. Для  $\alpha^3$  используем выражение:  $\alpha^3 = 1 + 2Z$  [9], где величина  $Z$  дается соотношением, полученным при анализе результатов работы [10]

$$Z \approx B \sqrt{M} \left( 1 - \frac{\theta_1}{T} \right) \left[ 1 - \frac{\theta_2}{\theta_2 - \theta_1} \left( 1 - \frac{\theta_1}{T} \right) \right], \quad (4)$$

где  $B$  – коэффициент, зависящий от жесткости цепи,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  –  $\theta$ -температуры. Соотношение (4) описывает поведение раствора между верхней и нижней критическими температурами расслоения.

Температурный коэффициент  $\rho$  характеристической вязкости равен

$$\rho = - \frac{d \ln [\eta]}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{2\theta_1 B \sqrt{M}}{\alpha^3} \left[ 1 - \frac{2\theta_2}{\theta_2 - \theta_1} \left( 1 - \frac{\theta_1}{T} \right) \right] \quad (5)$$

Можно показать, что при  $\alpha^3 < 2$   $\frac{d \ln \gamma}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = -\rho \frac{\alpha^3}{\alpha^3 - 1}$  ( $\gamma \neq 0$ ). Тогда для

$\Delta H = H - H_{лок}$  – температурного коэффициента вязкости раствора ( $H_{лок}$  – энталпия активации «локальной» вязкости) получаем

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{d \ln (\eta / \eta_{лок})}{d(1/T)} = \frac{\rho}{\alpha^3 - 1} \left\{ \alpha^3 \ln \frac{\eta}{\eta_{лок}} - \frac{c[\eta]}{1 + \gamma c[\eta]} (2\alpha^3 - 1) \right\} \quad (6)$$

При достаточно больших концентрациях и в хороших растворителях вторым слагаемым можно пренебречь и тогда соотношение (6) описывает эмпирический закон [6]:  $\frac{\Delta H}{R} \approx \frac{330}{\alpha^3} \ln \frac{\eta}{\eta_0}$ .

В  $\theta$ -условиях соотношения (1) и (6) упрощаются

$$(\eta / \eta_0)_0 = e^{c[\eta]_0}; \quad \frac{\Delta H_0}{R} = -\rho_0 c[\eta], \quad (7)$$

где  $\rho_0$ -значения  $\rho$  в  $\theta$ -условиях.

Полученные соотношения позволяют рассчитать зависимость вязкости раствора от концентрации при вариации качества растворителя и температуры.

Результаты расчета и сопоставление с экспериментальными данными. Мы провели расчет  $\eta$  и  $\Delta H/R$  по соотношениям (1)–(7) с использованием параметров  $[\eta]_0 = 100 \text{ см}^3/\text{г}$ :

- 1)  $\alpha^3 = 0,8$ ,  $\gamma = -0,08$ ,  $\rho = 1250$ ; 2)  $\alpha^3 = 1$ ,  $\gamma = 0$ ,  $\rho_0 = 1000$ ;
- 3)  $\alpha^3 = 1,2$ ,  $\gamma = 0,08$ ; 4)  $\alpha^3 = 1,5$ ,  $\gamma = 0,2$ ,  $\rho = 670$ ;
- 5)  $\alpha^3 = 2$ ,  $\gamma = 0,3$ ,  $\rho = 500$ .

\* Здесь мы будем считать, что  $[\eta]_0$  не зависит от  $T$ .

(Мы приняли  $\rho = \rho_0 / \alpha^3$  для упрощения расчетов.) Кроме того, рассчитали величину  $\eta_{лок}$ , приняв  $a = 0,8$ ,  $H_0 = 2,4$  ккал/моль.

Результаты расчетов для  $\eta$  и  $H$  приведены на рис. 1\* и 2. Видно, что при изменении качества растворителя вязкость может измениться в 10 и

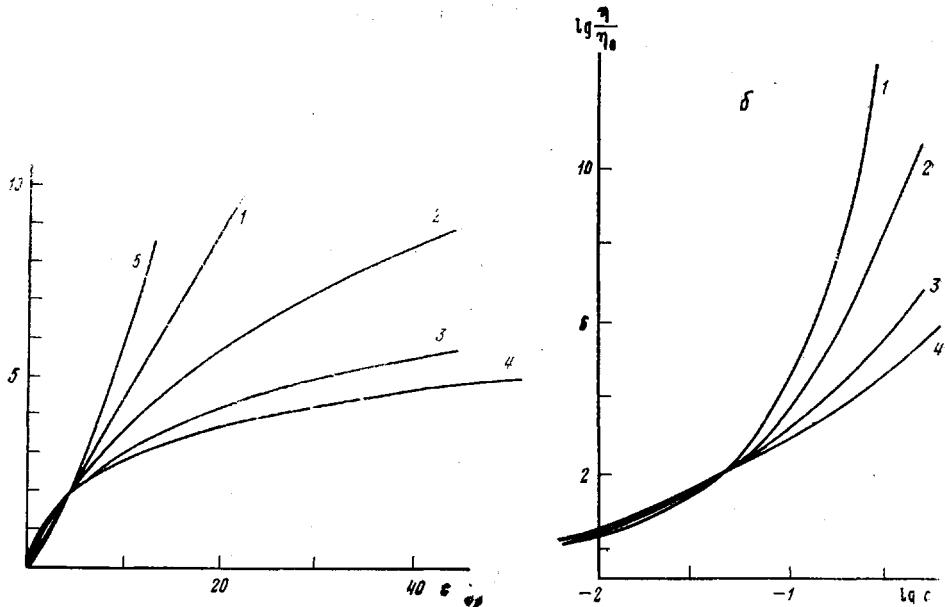


Рис. 1. Зависимость  $\lg(\eta/\eta_{лок})$  от  $c$  (а) и от  $\lg c$  (б) для значений параметров, указанных в тексте статьи  $\alpha^3 = 1$  (1), 1,2 (2), 1,5 (3), 2 (4), 0,8 (5)

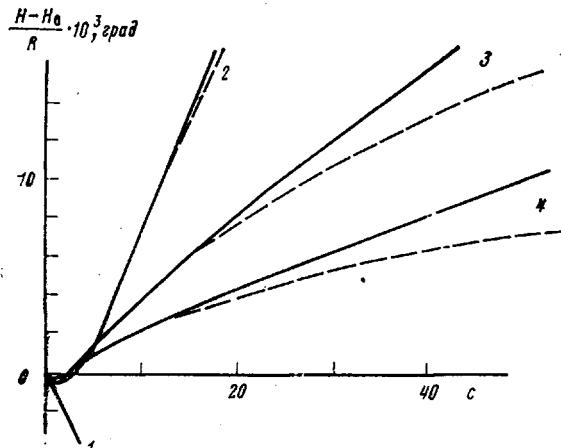


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $H - H_0$  от  $c$  для значений параметров, указанных в подписи рис. 1 (пунктир – без учета «локальной» вязкости раствора)

Рис. 3. Зависимость  $\lg(\eta/\eta_0)$  от  $\alpha^3$  (качество растворителя) для концентраций 1 (1), 5 (2), 10% (3)

более раз. При этом характерно, что в области малых концентраций при улучшении качества растворителя вязкость раствора возрастает, а при умеренных концентрациях – вязкость уменьшается (рис. 3). Именно такие

\* На рис. 1, б приведены зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg c$  для того, чтобы показать, что при простом преобразовании оси абсцисс наблюдается появление «излома» зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg c$ .

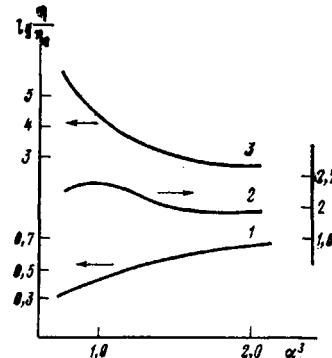


Рис. 3

зависимости вязкости раствора от качества растворителя и наблюдались экспериментально [1, 4] \*. При этом необходимо отметить, что подобное изменение вязкости при вариации качества растворителя должно наблюдаться как при приближении к  $\theta_1$ , так и к  $\theta_2$  (области верхних и нижних критических температур расслоения). Поэтому если при изменении внешних параметров  $\alpha$  сначала растет (качество растворителя улучшается), а потом падает, то вязкость умеренно концентрированных растворов сначала падает (рис. 3), достигает минимального значения, а потом растет. Именно такая закономерность изменения вязкости и была обнаружена для одной из систем в работе [4] (рис. 1 в работе [4]) \*\*.

В работе [1] при понижении температуры наблюдался незначительный рост относительной вязкости раствора, появление небольшого максимума и резкое падение вязкости. Подобная зависимость получена также и нами (рис. 3, кривая 2), за исключением резкого падения вязкости. В работе [1] такое резкое изменение вязкости связывалось с выпадением полимера из раствора (помутнения). Этот эффект легко учесть и в наших расчетах, если считать, что величина  $[\eta]$  резко уменьшается от  $[\eta]_0$  до  $2,5 \bar{\eta}$ .

К сожалению, необходимо отметить, что экспериментальных данных для  $\eta$  при  $\alpha < 1$  (особенно вблизи низкой критической температуры расслоения) фактически не имеется, что затрудняет сопоставление теории с экспериментом.

На рис. 4 приведены зависимости отношения вязкости полимера в двух растворителях (второй — лучшего качества). Если оба растворителя плохие, то наблюдаются достаточно сильные зависимости  $\lg(\eta_1/\eta_2)$  от  $c$ . Для двух хороших растворителей величина  $\lg(\eta_1/\eta_2)$  слабо зависит от концентрации. Полученные зависимости  $\lg(\eta_1/\eta_2)$  от  $c$  очень близки к экспериментальным (работа [4], рис. 3).

Приведенные соотношения (1)–(6) позволяют рассчитать и значение концентрации  $c_0$ , при которой  $\lg(\eta_1/\eta_2)=0$ . Если ограничиться областью сравнительно малых концентраций, то

$$c_0 \approx 2 \frac{[\eta]_2 - [\eta]_1}{\gamma_2 [\eta]_2^2 - \gamma_1 [\eta]_1^2} \quad (8)$$

Проведем анализ данных рис. 2 (зависимость  $\Delta H$  от  $\alpha$ ). Видно, что в области малых  $c$  для плохих растворителей  $\Delta H < 0$ , что соответствует экспериментальным данным [8, 11, 12] \*\*\*. В области больших концентраций при улучшении качества растворителя  $\Delta H$  уменьшается, что также соответствует экспериментальным данным [2].

Очень часто рассматривают температурную зависимость величины  $\eta_{\text{уд}}/c$ . При  $c \rightarrow 0$   $\frac{d \lg(\eta_{\text{уд}}/c)}{d(\frac{1}{T})}$  стремится к  $\frac{d \lg[\eta]}{d(\frac{1}{T})}$  т. е. к величине, отрица-

тельной при  $T$ , близкой к  $\theta_1$ . При значительно больших концентрациях эта величина равна  $H/2,3R$ , т. е. влияние качества растворителя должно быть аналогично влиянию его на  $H$ .

На рис. 5 приведены зависимости  $\frac{d \lg(\eta_{\text{уд}}/c)}{d(1/T)}$  от  $c$  для растворов ПС

в циклогексане по данным работы [12]. Видно, что при  $c < 3\%$  эта вели-

\* В работе [4] качество растворителя изменялось добавлением плохого растворителя (или нерастворителя). Если не наблюдается специфических взаимодействий в системе, то качество растворителя достаточно хорошо можно описать величиной  $\alpha^3$ .

\*\* Мы не приводим строгого сопоставления этих экспериментальных данных с теоретическими в связи с отсутствием необходимой информации, например, констант Хаггинаса. Вообще хотелось бы отметить, что определению вязкости разбавленных растворов в большинстве работ уделяется мало внимания.

\*\*\* Более подробно см. работы [8, 13].

чины меньше нуля, при больших концентрациях  $\frac{d \lg \frac{\eta_{\text{пп}}}{c}}{d(1/T)}$  больше нуля.

При этом при улучшении качества растворителя (температуры области 34–37 и 42–50°) эта величина становится меньше в соответствии с расчетными данными (рис. 2).

Вблизи нижней критической температуры расслоения экспериментальных данных нет, хотя можно было бы ожидать очень интересную зависимость  $\Delta H$  от  $c$ .

Таким образом, проведенное исследование показывает, что наблюдаются хорошие качественные и полукачественные корреляции между

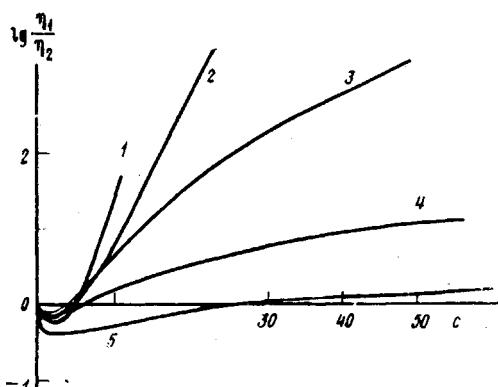


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\lg(\eta_1/\eta_2)$  от  $c$  при значениях  $\alpha^3$ : 0,8 и 1 (1); 1 и 1,2 (2); 1,2 и 1,5 (3); 1,5 и 2 (4), 2 и 4 (5)

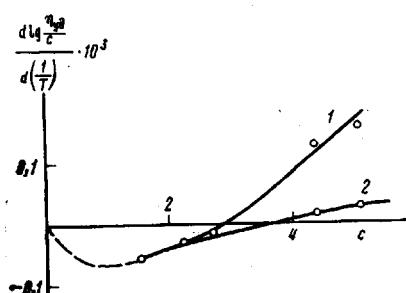


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $\frac{d \lg (\eta_{\text{пп}}/c)}{d(1/T)}$  от  $c$  для растворов ПС в циклогексане. Температурный интервал 34–37° (1); 42–50° (2)

теоретическими и экспериментальными данными. Для установления точного количественного совпадения необходимы более детальные экспериментальные исследования в области разбавленных растворов наряду с областью умеренных концентраций.

Все это свидетельствует о том, что при интерпретации зависимостей вязкости для растворов гибкоцепных полимеров в обычных растворителях от концентрации, качества растворителя, температуры, молекулярной массы нет необходимости связывать это с представлением об образовании и разрушении сетки захлестов\*, агрегировании, структурообразовании и т. д.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
15 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 6, 34, 1964.
2. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., 6, 1592, 1964.
3. В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, А. Я. Малкин, А. А. Тагер, Механика полимеров, 1972, № 6, 1110.
4. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидрова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.
5. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.

\* О влиянии сетки захлестов см. работу [14].

6. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970; Механика полимеров, 1976, № 1, 172; Труды Всесоюзной школы по реологии. Сб. Реология, полимеры и нефть, Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1977, стр. 7.
7. Е. В. Консетов, В. П. Будтов, В сб. Полимеризационные процессы, аппаратурное оформление и математическое моделирование, ОНПО «Пластполимер», 1976, стр. 41.
8. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A9, 758, 1967.
9. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
10. B. Eichinger, J. Chem. Phys., 53, 561, 1970.
11. P. Okada, H. Tanigawa, J. Polymer Sci., A3, 4294, 1965.
12. С. А. Вшивков, Кандидатская диссертация, МГУ, 1978.
13. В. П. Будтов, В сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977, стр. 173.
14. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A20, 2675, 1978.

УДК 541(64+14)

## ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛАТА ФЕНОЛФТАЛЕИНА И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

*Сайд-Галиев Э. Е.*

Первые работы по изучению светостойкости пленок полиарилата Ф-2 [1, 2] дали ответ на ряд вопросов, связанных с механизмом фотодеструкции, однако дальнейшего развития эти исследования не получили.

В данном сообщении приведены количественные данные по фотолизу полиарилата Ф-2 и показано влияние деструктивных процессов на изменение некоторых свойств полимера.

Исследованный образец был получен из фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты методом высокотемпературной поликонденсации в  $\alpha$ -хлорнафталине [3]. Полимер имел  $[\eta]_{\text{DMSO}}^{25} = 0,48 \text{ дL/g}$ ,  $M_w = 28 \cdot 10^3$ , MMP = 2,2. Методика эксперимента описана в работе [4].

Расчет квантовых выходов летучих продуктов фотолиза полимера проводили как и ранее [4] с помощью составной формулы, основанной на уравнении Менделеева – Клапейрона, с поправкой на нормальные условия. Однако формула была переделана так, чтобы расчет вести не на единицу веса, а на единицу площади образца

$$\Phi = \frac{273,2pV \cdot \text{об. \%} \cdot N}{760(273,2+t) \cdot 22,4S \cdot R \cdot 100},$$

где  $p$  – конечное давление в камере облучения,  $\text{torr}$ ;  $V$  – объем камеры,  $\text{l}$ ; 22,4 – объем 1 моля газа при нормальных условиях;  $S$  – площадь образца,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $R = I_a t$  – доза радиации, полученная пленкой за время  $t$ ,  $\text{квант}/\text{см}^2$ ; при этом  $I_a = I_0$ , где  $I_a$  и  $I_0$  ( $\text{квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ) – интенсивность падающего и поглощенного света соответственно;  $N$  – число Авогадро.

Эта формула позволяет исключить погрешность, связанную с трудностью учета толщины деструктируемого слоя материала и ее изменения в условиях переменного коэффициента поглощения. Толщину слоя выбирали такой, чтобы  $I_a = I_0$  в течение всего периода облучения. Расчет по указанной формуле дает результаты, несколько отличающиеся от полученных ранее [4].

Исследования показали, что УФ-излучение вызывает в полиарилате Ф-2, так же как и в других полиарилатах [4], два одновременно протекающих процесса – деструкцию и структурирование. Деструкция связана с разрывом цепей и выделением летучих продуктов; структурирование происходит вследствие поперечного спшивания цепей и приводит к образованию гель-фракции.

Кинетика выделения летучих продуктов, их состав и квантовые выходы приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Из рис. 1 можно сделать вывод, что скорость распада в течение 4,5 часа при облучении светом с  $\lambda = 253,7 \text{ нм}$  остается постоянной.

Первый анализ летучих продуктов удалось сделать через 4,5 часа облучения, поэтому пришлось ввести допущение, что кинетические кривые для отдельных газов носят, так же как и суммарная кривая, линейный