

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ
ВЯЗКОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА
ОТ НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА**

Атюсман Е. Г.

Полиэтиленоксид большой молекулярной массы (10^6 – 10^7) обладает рядом ценных качеств: является прекрасным флотирующим агентом, способен снижать гидродинамическое сопротивление потока жидкости. Поэтому исследование гидродинамических свойств молекул высокомолекулярного ПЭО имеет как научное, так и практическое значение.

Некоторые сведения о поведении макромолекул в потоке могут быть получены при исследовании зависимости характеристической вязкости полимера $[\eta]$ от градиента скорости потока G (или напряжения сдвига τ). Теория и эксперимент показывают [1], что как для жестких, так и для гибких макромолекул $[\eta]$ является функцией G , т. е. растворы полимеров являются нецентрированными жидкостями. Для жестких асимметричных частиц снижение $[\eta]$ с ростом G обусловлено их ориентацией вдоль направления потока, приводящей к уменьшению возмущений в потоке, вызванных наличием этих частиц. Что касается гибких макромолекул, то зависимость $[\eta]$ от G может быть обусловлена различными факторами: например, наличием внутренней вязкости [2], являющейся мерой кинетической жесткости молекулярного клубка и проявляющейся при его деформации в потоке, или же изменением гидродинамического взаимодействия сегментов цепи, возникающим за счет увеличения расстояния между ними при деформации макромолекулы в потоке [3].

Интересно отметить, что для идеально гибких цепей зависимость $[\eta]$ от G отсутствует [1]. Объясняется это одновременной ориентацией и деформацией идеального клубка в растворе. Ориентация приводит к уменьшению $[\eta]$, а деформация за счет увеличения асимметрии — к увеличению $[\eta]$. Так как цепь идеально гибкая, второй эффект компенсирует первый [1].

В работе [4] предложено выражать зависимость $[\eta]$ от G уравнением

$$G/(1-[\eta]_r) = aG + b, \quad (1)$$

где $[\eta]_r$ — отношение характеристической вязкости при некотором $G([\eta]_r)$ к характеристической вязкости при $G=0$ ($[\eta]_0$); величина a связана с $[\eta]_{r,\infty} ([\eta]_r)$ при $G=\infty$ выражением

$$[\eta]_{r,\infty} = [\eta]_\infty / [\eta]_0 = 1 - a^{-1} \quad (2)$$

Если принять, что уравнение (1) справедливо при $G=\infty$, то величина a характеризует поведение макромолекул при малых G

$$\left(\frac{d[\eta]_r}{dG} \right)_{G=0} = b^{-1} \quad (3)$$

В работах [4, 5] показано, что уравнение (1) позволяет свести в одну простую форму как теоретические, так и экспериментальные результаты для полимеров с жесткими и гибкими цепями. Если градиент скорости представить в приведенном виде $M[\eta]_0 \eta_0 G / RT = \beta$, где M — молекулярная масса полимера, η_0 — вязкость растворителя, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, то градиентные зависимости $[\eta]$, полученные для различных полимеров в различных растворителях и при разных температурах, можно изобразить на одном графике и сравнить между собой [5].

Результаты работы [5] показывают, что если $a < 1,35$, то макромолекулу в растворе можно отождествить с жестким стержнем или с жесткой цепью; если $a > 2,9$, значит гибкие макромолекулы находятся в плохом растворителе или θ -растворителе; в случае $1,9 < a < 2,3$ гибкие макромолекулы находятся в хорошем растворителе.

Численное значение ϑ для жестких эллипсоидов теоретически лежит в пределах от 0 до 11,3, следовательно, если экспериментальное значение $\vartheta > 12$, конфигурация молекулы не может быть представлена жестким эллипсоидом, и макромолекула заведомо гибкая. Однако экспериментальные данные показали, что для ряда несомненно гибких полимеров $\vartheta < 12$. Чтобы решить вопрос о конфигурации цепи в этом случае, автор работы [5] предлагает исследовать зависимость ϑ от M . Для жестких эллипсоидов ϑ с ростом M падает, для гибких клубков — растет.

Если быть точно уверенным, что уравнение (1) справедливо для любых экспериментальных данных, то в принципе можно измерить три достаточно отличающихся друг от друга значения $[\eta]_c$, чтобы рассчитать значения $[\eta]_0$, a и ϑ с помощью системы трех линейных уравнений [4].

В свете вышеизложенных представлений была исследована зависимость $[\eta]$ высокомолекулярного ПЭО от напряжения сдвига. Исследовали ПЭО марки «Alcox» ($7,5 \cdot 10^6$) в ацетоне, бензole, воде и метаноле при 30° .

Для измерения вязкости растворов при различных напряжениях сдвига был использован пятишариковый вискозиметр [6], сконструированный для работы с водными растворами, но не исключающий также использование органических растворителей. Так как растворы ПЭО оказались заметно неньютоновскими, расчет относительной вязкости $\eta_{отн}$ по относительному времени истечения раствора $t_{отн}$ проводили по формуле [7]

$$\eta_{отн} = t_{отн} [4 / (3 + d \lg G / d \lg \tau)] \quad (4)$$

Для определения характеристической вязкости при нулевом напряжении сдвига $[\eta]_0$ мы применили метод двойной графической экстраполяции приведенной удельной вязкости $(\eta_{уд}/c)$ к нулевой концентрации и нулевому напряжению сдвига. Для этого строили график, на оси ординат которого откладывали значения $\eta_{уд}/c$, а на оси абсцисс — сумму величин напряжения сдвига и концентрации, умноженной на произвольно выбранный коэффициент. Коэффициент выбирали так, чтобы число, соответствующее концентрации, было соизмеримо с величиной напряжения сдвига. Так как напряжение сдвига в вискозиметре изменялось примерно от 1 до $10 \text{ дин}/\text{см}^2$, а концентрация раствора — от 0,020 до $0,005 \text{ г}/\text{дл}$, то коэффициент умножения в данном случае равен 100. При таком построении получали сетку (рис. 1), похожую на диаграмму Зимма, предложенную для определения светорассеяния.

На рис. 1 кривая 1 представляет собой зависимость $[\eta]$ от напряжения сдвига, а прямая 2 — зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации при нулевом напряжении сдвига. Пересечение этих линий друг с другом и осью ординат дает значение $[\eta]_0$.

Значения $[\eta]_0$ ПЭО в названных растворителях приведены ниже

Растворители	Ацетон	Бензол	Вода	Метанол
$[\eta]_0$	16,15	34,60	29,50	23,75
a	1,86	1,94	1,95	1,86
b	3,0	4,5	4,2	6,2
$[\eta]_0^*$	16,0	36,3	29,60	23,85
a^*	1,76	1,95	1,90	1,93
b^*	3,34	3,27	4,25	5,92

Полученные величины $[\eta]_0$ позволяют расположить исследованные растворители в ряд по мере улучшения их качества: ацетон, метанол, вода, бензол.

* Величины, рассчитанные по уравнению (1).

Из рис. 2 видно, что экспериментальные точки ложатся на прямые линии, следовательно, уравнение (1) справедливо для нашего случая. По рис. 2 были найдены величины a и b , которые представлены выше.

Как было указано, значения $[\eta]_0$, a и b можно рассчитать по уравнению (1), если экспериментальные величины удовлетворяют его условиям. Результаты расчета обозначены звездочкой. Ошибка в определении $[\eta]_0$ методом экстраполяции не превышает 1%, за исключением одного случая, обусловленного, очевидно, разбросом экспериментальных точек и недостаточно тщательной экстраполяцией.

Найденные величины a ,

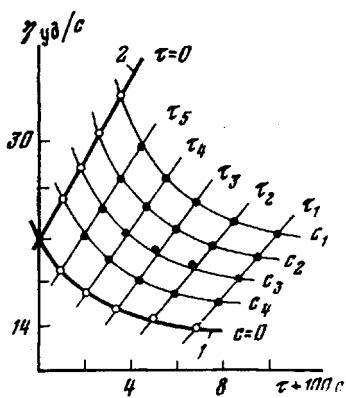


Рис. 1

Рис. 1. Графическое определение характеристической вязкости при нулевом напряжении сдвига $[\eta]_0$

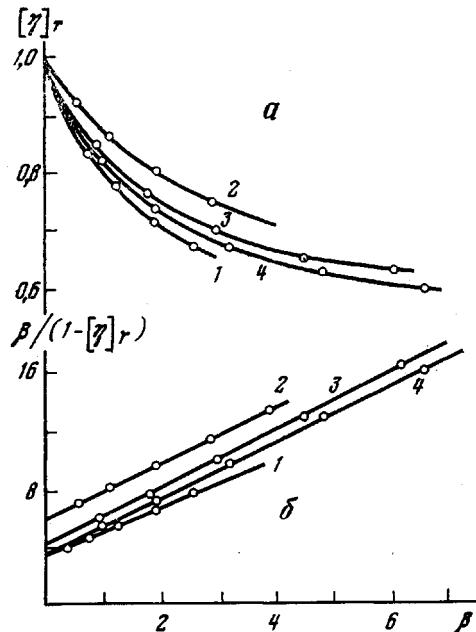


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от напряжения сдвига в координатах $[\eta]_r - \beta$ (а) и $\beta/(1 - [\eta]_r) - \beta$ (б); растворители: ацетон (1), метanol (2), вода (3), бензол (4)

ближкие к 1,9, свидетельствуют о том, что во всех четырех растворителях молекулы ПЭО являются гибкими.

Значения b слишком малы, чтобы без сомнения подтвердить сделанный вывод, но, как сказано выше, малые значения b могут иметь не только жесткие, но и несомненно гибкие макромолекулы.

Из рис. 2, а видно, что в расположении кривых существует определенная закономерность, которую можно связать с качеством растворителя (исключая кривую 1). Чем «хуже» растворитель, тем выше лежит кривая, т. е. тем меньше неньютоновский эффект. Объяснить это можно в свете представлений о внутренней вязкости макромолекул. Чем «хуже» растворитель, тем выше кинетическая подвижность сегментов цепи (меньше внутренняя вязкость), тем легче молекулярный клубок деформируется в потоке, компенсируя эффект ориентации. Что касается ПЭО в ацетоне, то большой неньютоновский эффект можно объяснить, с одной стороны, очень низкой вязкостью ацетона, а с другой — сильными внутримолекулярными водородными связями, препятствующими деформации слабонабухшего клубка.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

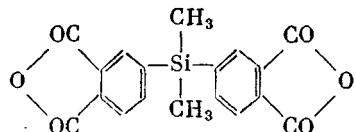
1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 162.
2. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 28, 2533, 1945.
3. B. Zimm, Ann. N. Y. Acad. Sci., 89, 670, 1961; A. Peterlin, J. Chem. Phys., 33, 1799, 1960.
4. C. Wolff, Comp. Rend., 254, 4296, 1962.
5. C. Wolff, J. Phys. Chem., 32, 263, 1971.
6. H. Van Oene, L. H. Cragg, J. Polymer Sci., 57, 175, 1962.
7. A. B. Bestul, H. V. Belcher, J. Colloid. Sci., 5, 303, 1950.

УДК 541.64:542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА бис-(3,4-ДИКАРБОКСИФЕНИЛ)ДИМЕТИЛСИЛНА

*Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С.,
Киселева Т. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н.*

Одним из путей повышения растворимости и плавкости полииimidов является введение в основную цепь полимеров силоксановых [1, 2] и силиановых [3, 4] группировок. Первые такие исследования были проведены на полипиромеллитимидах, полученных на основе алифатических диаминов, содержащих силоксановые группы. Они были плавкими и растворимыми, но разлагались около 370°. Замена метиленовых групп на фениленовую группу в таких диаминах приводила к получению нерастворимых и неплавких полипиромеллитимидов [1, 2]. Сравнительно недавно описан синтез диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих различные силиановые группы [3], и имеются очень краткие сведения о том, что на их основе получены полииimidы и определены некоторые физические константы [4, 5]. Нам представлялось целесообразным провести систематическое исследование ряда ароматических полииimidов на основе наиболее простого кремнийорганического диангидрида, а именно диангидрида бис-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана



Синтез такого рода полииimidов проводили двухстадийным методом. Пленки готовили из растворов соответствующих полииамидокислот в полярных растворителях и имидизовали обычным термическим путем.

Как видно из таблицы, наиболее высокими деформационно-прочностными свойствами обладают полииimidы 1, 2 и 6 на основе диаминов, содержащих фениленоксидные звенья. Переход от *пара*- к *мета*-замещенным диаминам приводит к повышению эластичности пленок и понижению температуры размягчения с 230 до 206°. Введение алканоксидных групп в состав диаминов позволяет уменьшить температуры размягчения пленок до 185—200° при одновременном некотором понижении их прочности. Сравнение полииimidов № 1 и № 7 показывает, что замена атома кислорода на метиленовую группу в диаминной компоненте приводит к ухудшению свойств пленок. В случае жестких ароматических и гетероциклических диаминов получались очень термостойкие, но хрупкие полииimidы. Исключением явился кремнийсодержащий полииimid 12 на основе 2,5-бис-(4'-(4-аминофенокси)фенил)оксадиазола-1,3,4, для которого были получены прочные пленки. Этот полимер был плавким и обладал высокой