

Таким образом, наблюдаемые изломы на термомеханических кривых при малых напряжениях соответствуют λ -переходам, связанным с существованием надмолекулярной структуры в эластомерах, природа которой обсуждалась в предыдущих работах [5–7].

Следует отметить, что такого типа термомеханические кривые с изломами при малых напряжениях для ряда эластомеров были впервые обнаружены в работе [3], причем авторы этой работы объясняли такой вид кривых наличием в эластомерах участков различной эластичности вследствие их хранения в различных условиях.

Таким образом, метод термомеханических кривых при малых напряжениях является прямым методом изучения релаксационных переходов в эластомерах и перспективным методом изучения их структуры.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 231.
3. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, М. Г. Береговский, Т. А. Ягфарова, Каучук и резина, 1962, № 8, 3.
4. Н. Р. Прокопчук, В. В. Кренев, Р. Я. Резлер, А. А. Беспалов, Л. Н. Юржавин, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A19, 1605, 1977.
5. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 1970.
6. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., A15, 1450, 1973.
7. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. В. Алексеев, Высокомолек. соед., A20, 1020, 1978.
8. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 448.
9. А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига, Методы измерения механических свойств полимеров, «Химия», 1978, стр. 336.
10. Р. Ф. Бойер, В сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 305.
11. S. J. Stadnicki, F. K. Gillham, R. F. Boyer, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1245, 1976.
12. C. A. Glandt, H. K. Toh, F. K. Gillham, R. F. Boyer, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1277, 1976.

УДК 541. 64:532.77

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ И АССОЦИАЦИИ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Кошелева И. М., Гембицкий П. А.

Установлено, что регулярно построенный линейный полиэтиленмин проявляет значительно большую склонность к ассоциации, чем разветвленный. В то время как заметная ассоциация макромолекул разветвленного полиэтиленамина появляется лишь в водно-спиртовых растворах, содержащих более 10% воды, линейный полиэтиленмин образует растворимый микрогель даже в растворе 96,4%-ного спирта (реактификат).

Возрастание ассоциации макромолекул линейного полиэтиленамина с ростом молекулярной массы приписано «кооперативному» сложению большого числа водоводородных связей между полимерными цепями.

Данная работа посвящена сравнительному исследованию методом осмометрии полиэтиленамина линейной (ЛПЭИ) [1] и разветвленной (РПЭИ) структуры. Помимо определения среднечисленных значений молекулярной массы данное исследование было направлено на выяснение влияния воды на свойства полиэтиленамина в водно-спиртовых смесях. Интерес к такому исследованию связан с чрезвычайно высокой гигроскопичностью ПЭИ [2–4].

Выполненные осмотические измерения позволили установить значения второго вириального коэффициента A_2 и характер его зависимости от содержания воды в водно-спиртовых растворах ПЭИ, выявить влияние воды в таких растворителях на определяемые значения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n ПЭИ, на коэффициент его полидисперсности \bar{M}_v/\bar{M}_n и на относительное уменьшение концентрации $\Delta c/c$ растворов в ходе измерений одинаковой продолжительности (55 мин). Последняя величина является важной характеристикой дисперсности полимеров, поскольку

Данные сравнительного исследования линейного и разветвленного полиэтиленимина в растворах абсолютного спирта и его водного азеотропа методом осмометрии

Образец (фракция)	Данные осмотических измерений в растворителях							
	абсолютный спирт			ректификат				
	$\gamma_1 = \Delta c/c, \%$	$A_2 \cdot 10^4, \text{моль} \cdot \text{см}^3/2^2$	$\bar{M}_{n1} \cdot 10^{-3}$	$\gamma_2 = \Delta c/c, \%$	$A_2 \cdot 10^4, \text{моль} \cdot \text{см}^3/2^2$	$\bar{M}_{n2} \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_v/\bar{M}_n	γ_1/γ_2
ЛПЭИ-I (1)	6,0	—	37,9	1,6	26	59,9	1,6	3,7
ЛПЭИ-I (4)	13,9	26	48,3	8,3	41	25,4	1,4	1,7
ЛПЭИ-I (7)	10,8	93	16,8	9,8	120	20,5	1,2	1,1
ЛПЭИ-II (1a)	6,5	43	14,6	10,7	97	22,7	1,6	—
ЛПЭИ-II (2)	—	—	—	21,7—1,1	97	29,7	—	—
ЛПЭИ-II (3)	—	—	—	27,1—3,0	99	23,4	—	—
РПЭИ-VI (6a)	5,4	23	23,5	—	—	—	—	—
РПЭИ-VI (6б)	4,4	23	31,2	3,0	89	33,5	1,0	1,5
ЛПЭИ-I (нефракционированный)	—	—	—	1,9	26	35,2	—	—

дает представление об относительном количестве в них низкомолекулярной фракции с молекулярной массой ниже критического значения для использованных мембран. Исследования проводили с образцами ЛПЭИ, РПЭИ и их фракциями. В таблице и на рисунке представлены результаты этого исследования, существенно различающиеся для линейного и разветвленного полимеров.

Из данных, приведенных на рисунке, видно, что для исследованных фракций РПЭИ-VI зависимости $A_2=f(n)$, $\bar{M}_v/\bar{M}_n=f(n)$ и $\Delta c/c=f(n)$, где n — состав растворителя, имеют сходный характер. Это обстоятельство свидетельствует об одинаковом и независящем от молекулярной массы изменении свойств макромолекул РПЭИ в растворах с изменением содержания в них воды. Такое изменение может быть объяснено гидратацией и ассоциацией макромолекул.

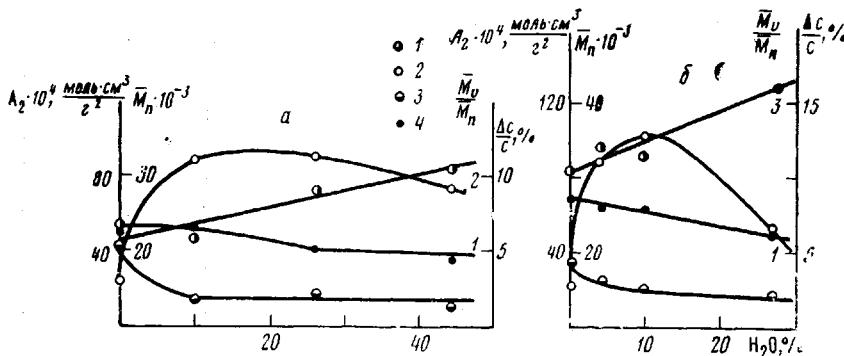
Возрастание A_2 , которое мы рассматриваем как признак гидратации, наблюдается даже для спиртовых растворов РПЭИ, содержащих воду в виде незначительной примеси. В присутствии же 4—10% воды в смешанном растворителе значение A_2 РПЭИ оказывается в ~4 раза больше этой величины для раствора в абс. спирте (рисунок, таблица, фракция 6б). Ассоциация гидратированных макромолекул РПЭИ в агрегаты наступает, по-видимому, лишь в растворах, содержащих значительные количества воды, и приводит, наоборот, к некоторому снижению A_2 . В результате сложения двух отмеченных эффектов зависимость $A_2=f(n)$ приобретает вид кривой с максимумом. Поскольку во всем исследованном интервале изменения состава водно-спиртового растворителя A_2 имеет более высокий

* \bar{M}_v — средневязкостная молекулярная масса, вычисленная из соотношения Куна — Марка — Хаувинка [2]. Необходимо отметить, что в работе (2) в табл. 3 вместо $K \cdot 10^{-4}$ следует читать $K \cdot 10^4$, а для нефракционированного образца 4 вместо $\bar{M}_n=98 \cdot 10^3$ — $\bar{M}_n=28 \cdot 10^3$.

кое значение, чем для растворов в абс. спирте, следует считать, что смеси спирта с водой в термодинамическом смысле являются для РПЭИ более «хорошими» растворителями, чем абс. спирт.

В отличие от второго вириального коэффициента, величина $\Delta c/c$ уменьшается как вследствие гидратации, так и ассоциации макромолекул. Из представленного рисунка видно, что при переходе от растворов РПЭИ в абс. спирте к водно-спиртовым смесям величина $\Delta c/c$ снижается в ~2 раза. В том же направлении действует снижение проницаемости осмотических мембран, которое наблюдается при увеличении содержания воды в смешанном растворителе.

Расчеты показывают, что при 20%-ном содержании воды в водно-спиртовой смеси завышение измеряемой величины \bar{M}_n по отношению к



Изменение свойств водно-спиртовых растворов РПЭИ в зависимости от состава смешанного растворителя:

а — фракция ба, б — 6б; 1 — M_n , 2 — A_2 , 3 — $\Delta c/c$, 4 — \bar{M}_n/M_n

его значению в абс. спирте достигает ~30%; соответственно оказываются заниженными коэффициенты полидисперсности \bar{M}_v/\bar{M}_n (рисунок). Таким образом, в результате выполненных осмотических измерений установлено, что присутствие воды в спиртовых растворах обусловливает определенные изменения макромолекул РПЭИ, подобные отмеченным в литературе [5, 6] при оценке гибкости цепей.

Очевидно, что известные неточности в измерениях осмотическим методом для ПЭИ могут возникать даже при попадании влаги из воздуха в силу высокой гигроскопичности полимера и растворителя [2]. В связи с этим для повышения точности измерений мы рекомендуем при работе с РПЭИ использовать в качестве растворителя не абс. спирт, а его водный азеотроп-ректификат. Согласно характеру зависимости $A_2=f(n)$, в этом случае процесс гидратации макромолекул ПЭИ превалирует над процессом ассоциации так, что последняя практически не оказывает влияния на величину определяемого значения \bar{M}_n , в то время как гидратация и уменьшение проницаемости мембран в этих условиях способствуют повышению точности измерений.

В отличие от хорошо растворимого в воде РПЭИ, характерным свойством ЛПЭИ является весьма низкая растворимость в воде при комнатной температуре вследствие структурной гидратации [4]. Эта особенность была использована нами при разделении ЛПЭИ на фракции. Из сравнения результатов осмотических измерений, выполненных на растворах ЛПЭИ и РПЭИ в абс. спирте и ректификате, можно заключить, что макромолекулы первого обладают большей склонностью к гидратации и особенно ассоциации с образованием растворимого микрогеля [7]. О более интенсивной ассоциации линейных макромолекул в растворах ректификата свидетельствуют более низкие значения A_2 для ЛПЭИ (нефракционированный образец 1 и фракция 4 этого образца) по сравнению с величиной A_2

для РПЭИ с близкой молекулярной массой (фракции 2, 3 и 6б). Вообще из полученных данных можно заключить, что ассоциация линейных макромолекул наблюдается даже в растворах с весьма малым содержанием воды; соответствующие этому низкие значения A_2 отмечаются уже для растворов ЛПЭИ в ректификате. В случае же РПЭИ заметное образование ассоциатов и снижение A_2 наблюдаются лишь в смесях, содержащих более 15% воды. С увеличением разветвленности для образцов ПЭИ близкой молекулярной массы (фракции 4, 1а и 3) наблюдается возрастание A_2 в растворах, приготовленных на ректификате. Обратная зависимость установлена для полиэтилена [8]. Следовательно, использование величины A_2 для характеристики разветвленности полимера правомерно лишь в случае, если его макромолекулы не претерпевают каких-либо изменений в растворе [8] и, в частности, не образуют ассоциатов.

Ассоциация макромолекул ЛПЭИ в водно-спиртовых растворах приводит к более низким значениям $\Delta c/c$ для фракций 1, 4 и 7 в ректификате по сравнению с абс. спиртом. Следует отметить также аномально низкое значение величины $\Delta c/c$ для нефракционированного ЛПЭИ-І.

В то время как растворы в ректификате малоразветвленного ПЭИ (фракция 1а ЛПЭИ-ІІ) по своим свойствам незначительно отличаются от растворов близкого к нему по молекулярной массе линейного полимера (фракция 7 ЛПЭИ-І), для более разветвленных фракций 2 и 3 наблюдается уменьшение $\Delta c/c$ с ростом исходной концентрации. Это обстоятельство отличает их как от линейного, так и от разветвленного ПЭИ, а также от высокомолекулярных соединений других классов, для которых отмечена независимость $\Delta c/c$ от начальной концентрации раствора в осмотрометре [9]. Очевидно, что при малых начальных концентрациях линейные макромолекулы в присутствии разветвленных теряют способность эффективно контактировать друг с другом, необходимую для появления ассоциации. Такие неассоциированные молекулы ПЭИ с $M=20 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^3$ легко проникают через мембрانу, что и приводит к высоким значениям $\Delta c/c$. С ростом исходных концентраций вероятность ассоциации линейных макромолекул возрастает, образующиеся ассоциаты теряют способность проникать сквозь мембранны и соответственно снижается величина $\Delta c/c$.

Повышенная склонность молекул ЛПЭИ к ассоциации в растворах, содержащих даже малые количества воды, приводит к завышенным значениям \bar{M}_n в ректификате. Поэтому для исследования ЛПЭИ, в отличие от РПЭИ, следует рекомендовать в качестве растворителя абс. спирт, хотя в термодинамическом отношении ректификат является более «хорошим» растворителем как для разветвленного, так и для линейного полимеров. Увеличение отношений γ_1/γ_2 и $\bar{M}_{n,2}/\bar{M}_{n,1}$ с возрастанием молекулярной массы ЛПЭИ (таблица) свидетельствует о том, что ассоциация макромолекул ПЭИ тем значительнее, чем выше молекулярная масса. На то же указывает и более резкое снижение A_2 для РПЭИ большей молекулярной массы с увеличением содержания воды в растворителе (рисунок). Все эти данные подтверждают ранее высказанное [4] соображение о структурной гидратации ЛПЭИ.

Оsmотическому исследованию были подвергнуты нефракционированный образец ЛПЭИ-І с $M_n=35,2 \cdot 10^3$ и его фракции 1, 4 и 7; фракции 6а и 6б образца РПЭИ-ІІ с $M_n=47,0 \cdot 10^3$ [2], а также фракции 1а, 2 и 3 образца ЛПЭИ-ІІ с $M_v=16,0 \cdot 10^3$ возрастающей разветвленности, полученные последовательным экстрагированием образца ЛПЭИ-ІІ равными порциями воды при комнатной температуре. В качестве растворителей использовали свежеперегнанный абс. спирт и его азеотроп с водой — ректификат, а также смеси абс. спирта с водой разного состава вплоть до соотношения компонентов 1:1 по объему. Все исследования проводили в условиях и по методике, примененной ранее при изучении свойств РПЭИ [2]. При этом особое внимание обращали на снижение контакта образцов и их растворов с внешней средой. В работе использовали осмотические мембранны марки SM 115, 33 фирмы «Sartorius-Membranfilter GmbH», (Göttingen, BRD). Значения $\Delta c/c$ исследуемых образцов определяли исходя из величины остатка полимера, полученного при высыпывании до постоянного веса проб растворов, взятых из осмотметра до и после

проведения осмотических измерений. Высушивание проводили в вакууме над пятиокисью фосфора в течение 10–15 час при 60°. Перед взвешиванием образцы охлаждали в эксикаторе над гидроксидом натрия.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
11 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Н. А. Клеццева, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., A20, 1505, 1978.
2. И. М. Кошелева, П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Л. М. Колесова, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Изв. АН ССР, серия химич., 1971, 1636.
3. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971.
4. П. А. Гембицкий, Н. А. Клеццева, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., A20, 2613, 1978.
5. P. H. Wahl, J. Polymer Sci., 29, 375, 1958.
6. A. Teramoto, M. Morimoto, J. Nishijima, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1021, 1967.
7. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan, J. Polymer Sci., 59, 241, 1962.
8. W. R. Krigbaum, Q. A. Tremontozzi, J. Polymer Sci., 28, 295, 1958.
9. Л. Е. Гусельников, А. Ю. Кошелева, И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская, Высокомолек. соед., 7, 860, 1965.

УДК 541.64:539.2

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Сабсай О.Ю., Лукъянова Л.П., Малкин А.Я.,
Виноградов Г.В., Чочуа К.А., Азовцев В.П.

В работе [1] были рассмотрены реологические свойства гелей на основе спиртного силоксанового каучука, пластифицированного силоксановой жидкостью. Было показано, что существует узкая область напряжений, в которой необратимые деформации, развивающиеся в образце, катастрофически возрастают. В настоящем сообщении описываются и обсуждаются результаты исследования кинетики этого перехода.

Резкое возрастание необратимых деформаций в узком интервале напряжений рассматривается как критическое явление, которому соответствует переход через предел текучести. В работе [2] было показано, что даже у систем, которые могут быть отнесены к дисперсным, переход через предел текучести развивается во времени, а долговечность (время от начала деформирования до начала интенсивного разрушения структурного каркаса, образованного дисперсной фазой) зависит от действующего напряжения.

Цель настоящей работы — изучение условий перехода полимерных гелей через предел текучести на примере кремнийорганического геля. Экспериментальное обнаружение и исследование таких временных эффектов позволяет говорить об их общности для разнообразных структурирующихся систем, способных к накоплению неограниченно больших необратимых деформаций. Количественное изучение зависимости долговечности от напряжений и скоростей деформаций позволяет распространить концепцию долговечности, имеющую фундаментальное значение для твердых тел [3], резин [4] и несшитых эластомеров при переходе последних в резиноподобное состояние [5], на системы типа полимерных гелей.

Образцы готовили смешением при комнатной температуре силоксанового эластомера марки СКTH (молекулярная масса $(7+1) \cdot 10^4$) с полидиметилсилоксановой жидкостью (вязкость 0,4 Пас при 25°) в соотношениях 1:3 и 1:5. Затем в указанную смесь добавляли спивающий агент (тетраэтоксисилан и диэтилоловодикаприлат) в количестве 0,03 вес. ч. и тщательно перемешивали.

Эксперимент проводили на сдвиговом пластометре, между двумя плоскими параллельными пластинами которого помещали образец определенной толщины. К верхней пластинке прикладывали постоянную силу, при этом напряжения сдвига составляли $1 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$ н/м².