

- и дегидратации полиаминоамидокислот.— Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 144.
5. Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. Особенности кинетики реакции 3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинона с атактическим полипропиленом.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 377.
  6. Шляпников Ю. А. О кинетических параметрах реакции окисления полимерного вещества.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 503.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27.V.1980

УДК 541.64:539.55

## ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИГИДРОКСИНАФТЕНАТОВ

*Снеговских Н. М., Кряжев Ю. Г.*

Ранее нами описаны полигидроксодинафтенаты (ПГДН) редкоземельных элементов (РЭ), являющиеся координационными полимерами за счет образования цепи  $-O \rightarrow M-$ , где  $M$  — редкоземельный металл [1].

Нами было предпринято изучение вязкостных характеристик растворов ПГДН иттрия, лантана, европия и тербия в сравнении с ПГДН алюминия в бензole, циклогексане, декалине и ТГФ.

Относительную вязкость определяли с помощью вискозиметра типа Уббелоде в интервалах концентраций растворов 2–0,5 для ПГДНРЭ и 0,8–0,05 г/дл для ПГДНAl. Растворы приготавливали последовательным разбавлением. Все растворители очищали по известным методикам (их физико-химические показатели соответствовали литературным). Ошибка в определении вязкости не превышала 5%, параллельные опыты хорошо воспроизводились. Диаметры вискозиметров подбирали таким образом, чтобы время истечения растворителя было не менее 80 с (в таких условиях считали возможным пренебречь поправкой на кинетическую энергию). Так как отношение диаметра капилляра к его длине было «<1, поправкой на концевой эффект также пренебрегали [2].

Для растворов ПГДН в бензole была исследована температурная зависимость вязкости в интервале температур 20–50°. Теплоту активации вязкого течения рассчитывали по углу наклона зависимости  $\lg \eta$  от  $T^{-3}$ , энтропию — по разности свободной энергии и энталпии активации вязкого течения [3].

При взаимодействии с низкомолекулярной жидкостью ПГДН ведут себя по-разному, в зависимости от природы растворителя. В таких полярных растворителях, как вода, ацетон, обладающих значительными дипольными моментами и высокой диэлектрической проницаемостью, они не растворяются и не набухают. С другой стороны, в неполярных растворителях, имеющих низкое значение диэлектрической проницаемости (гексан, октан и др.), они склонны лишь к ограниченному набуханию, слабо возрастающему с увеличением температуры. В то же время, в слабо полярных органических жидкостях с большим донорным числом (ТГФ) или в неполярных (бензол, циклогексан, декалин,  $CCl_4$ ) со средним значением диэлектрической проницаемости ( $\geq 2,0$ ) ПГДН растворяются, проходя (как ковалентно-цепные полимеры) через стадию набухания и образуя растворы различной вязкости в зависимости от концентрации.

Однако растворы ПГДН обладают рядом особенностей. В то время как для растворов гибких ковалентно-цепных полимеров, имеющих такую же величину приведенной вязкости, наблюдали линейную зависимость последней от концентрации, характерным отличием растворов ПГДН в цикло-

гексане и декалине (рис. 1) является нелинейность концентрационной зависимости, а также наличие точки перегиба, причем две ветви кривой различаются крутизной нарастания вязкости (тangenсом угла наклона).

Это явление, возможно, обусловлено наличием в молекуле полимера гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей, поэтому можно предполагать, что в растворах ПГДН с достижением «критической» концентрации проявляется межмолекулярное взаимодействие (об-

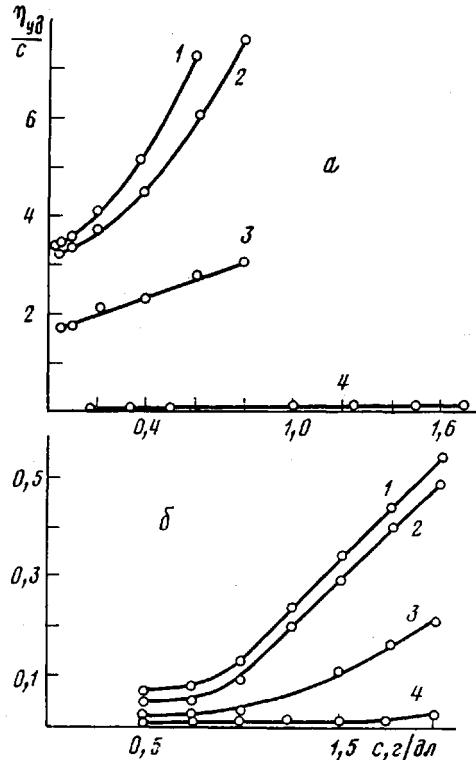


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов полигидроксодинафтенатов алюминия (а) и европия (б) в циклогексане (1), декалине (2), бензоле (3), ТГФ (4) при 30°. (При выражении  $c$  в объемных или весовых долях характер зависимости и порядок расположения растворителей не меняется.)

Рис. 2. Зависимость  $\lg \eta$  от  $T^{-3}$  растворов полигидроксодинафтената иттрия (а), растворов (б) полигидроксодинафтенатов алюминия (1) и редкоземельных элементов: иттрия (2), лантана (3), тербия (4), европия (5). а:  $c=1,75$  (1); 1,50 (2); 1,25 (3); 1,00 (4); 0,75 (5); 0,50 (6); 0,25 г/дл (7); б:  $c=0,6$  (1); 1,0 г/дл (2—5)

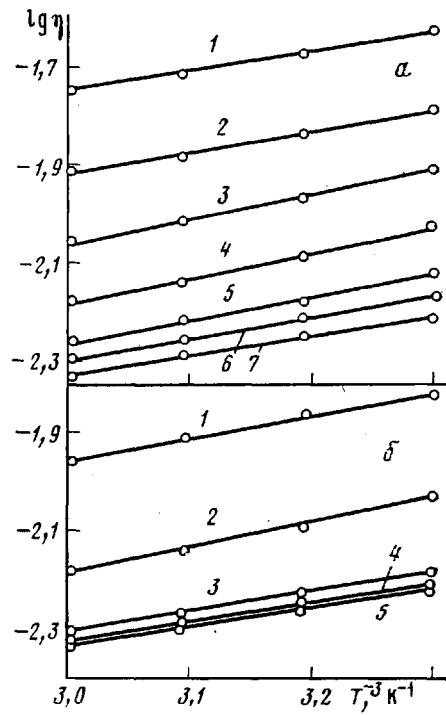


Рис. 2

разование структурной сетки зацеплений), которое и приводит к аномальному ходу концентрационной зависимости.

Кроме того, нельзя исключить изменение ММ ПГДН с концентрацией. Разбавление может вызывать существенное уменьшение ММ вследствие разрушения координационных связей, т. е. частичную деструкцию полимеров [4].

Попытки линеаризовать концентрационную зависимость вязкости по Кремеру и Шульцу — Блашке [5] к успеху не привели. Зависимость  $\ln(\eta_{ud}/c)$  от  $c$  в соответствии с уравнением Мартина оказалась линейной для растворов ПГДН Al и ПГДН У в декалине и циклогексане.

Исследование поведения ПГДН показало зависимость реологических свойств системы от природы растворителя (рис. 1). Однако тогда как для

гибкоцепных полимеров вязкость и константа Хаггинаса в зависимости от качества растворителя изменяются в противоположном направлении, величина относительной и приведенной вязкостей ПГДН, а также угол наклона кривых одновременно возрастают в ряду растворителей (независимо от природы иона металла): ТГФ < бензол < декалин < циклогексан.

Как известно [6], влияние природы растворителя на величину вязкости раствора определяется вязкостью самого растворителя и гибкостью цепей полимера в данном растворителе. В исследуемых системах первый фактор, очевидно, играет второстепенную роль, так как по величине собственной вязкости растворители располагаются в существенно иной ряд: бензол (0,600 мПа·с) < циклогексан (0,898 мПа·с) < ТГФ (2,21 мПа·с) < декалин (2,415 мПа·с). Учитывая специфику изучаемых веществ (наличие координационной связи), следует принимать во внимание также донорную способность растворителя. Так, очень низкие значения  $\eta_{отн}$  и  $\eta_{прив}$  растворов ПГДН в ТГФ по сравнению с другими растворителями и слабое влияние концентрации на вязкость растворов по всей видимости связаны с его значительной донорной способностью. Молекулы ТГФ, благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме кислорода, вероятно, могут оказывать конкурирующее воздействие на координационное окружение атомов металла и способны как разрушать координационную связь  $M \leftarrow O$  в ПГДН (и этим вызывать частичную деструкцию полимера), так и препятствовать взаимодействию между макромолекулами. В результате характер концентрационной зависимости вязкости становится близким к линейному.

Было предпринято изучение влияния температуры на вязкость бензольных растворов ПГДН. Согласно активационному подходу к описанию температурного изменения вязкости полимерных растворов с позиций теории Френкеля – Эйринга,  $\eta = A \cdot \exp(-\Delta H/RT)$ , где  $A = A' \cdot \exp(-\Delta S/RT)$ ,  $\Delta H$  – теплота активации вязкого течения,  $T$  – температура, К,  $R$  – газовая постоянная,  $\Delta S$  – энтропия активации вязкого течения.

Линейный характер зависимости  $\lg \eta$  от обратной температуры позволил определить теплоты активации вязкого течения изучаемых систем (рис. 2). Сравнительно небольшие значения  $\Delta H$  (~8,7 кДж/моль) свидетельствуют о том, что цепи ПГДН не слишком жесткие. Положительные значения  $\Delta H$  свидетельствуют о том, что из двух процессов, одновременно протекающих в растворах полимеров с увеличением  $T$  (ослабления влияния межмолекулярных взаимодействий и увеличения объема макромолекулы [5]), в исследуемых системах преобладает первый. В изученном интервале концентраций (2–0,25 г/дл) величина теплоты активации вязкого течения оказалась практически неизменной.

В то же время величины  $\Delta S$  изменяются от -21,5 до -8,7 Дж/моль·К. Отрицательные значения  $\Delta S$  свидетельствуют о том, что при течении ориентационные процессы, сопровождающиеся распрямлением макромолекул, доминируют над разрушением имеющихся в растворе структур [7].

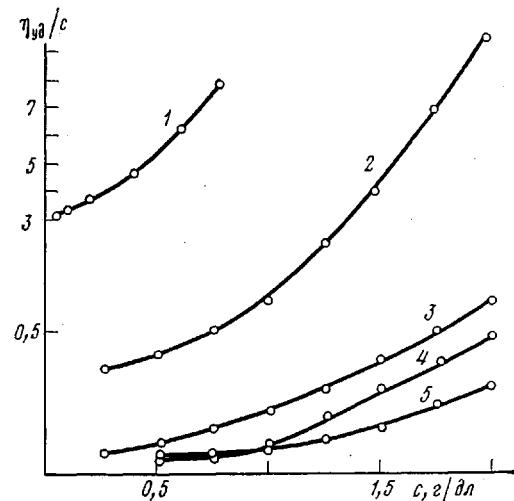


Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов полигидроксоцианафтенатов в декалине при 30°: 1 – алюминий; 2 – иттрий; 3 – лантан; 4 – европий; 5 – тербий

Следует отметить, что приведенная и характеристическая вязкости эквиконцентрированных растворов различных ПГДН снижаются в зависимости от природы иона металла, входящего в основную цепь полимера (но независимо от растворителя) в следующей последовательности: ПГДН Al>ПГДН Y>ПГДН La≈ПГДН Eu≈ПГДН Tb (рис. 3). Это, вероятно, связано с тем, что в той же последовательности возрастает эффективный заряд иона и убывает электроотрицательность, что должно приводить к увеличению полярности связей M—O и O—H, следовательно, к снижению гибкости полимерной цепи. Совокупное влияние этих факторов, вероятно, приводит к меньшему развертыванию макромолекул и к понижению вязкости раствора.

Таким образом, на основании изучения полигидроксодинафтенатов методом вискозиметрии исследуемые вещества можно отнести к полимерам с полужесткими цепями макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Снеговских Н. М., Седельникова Н. И., Пуговкин М. М., Белоусов Ю. П., Кирилец В. М., Кряжев Ю. Г. Спектры люминесценции полигидроксонафтенатов некоторых редкоземельных элементов.— Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 32, вып. 1, с. 179.
2. Будгов В. П., Арефьевева В. В. Характеристическая вязкость низкомолекулярных цепных молекул.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1353.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978, с. 544.
4. Виноградов Г. В. Мыла, растворы и гели мыл.— Успехи химии, 1951, т. 20, № 5, с. 533.
5. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 328.
6. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хасина Ф. А. Концентрированные растворы полимеров.— Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 432.
7. Тагер А. А., Ботвинник Г. О., Древаль В. Е. Энергия, теплота и энтропия активации вязкого течения концентрированных растворов полимеров.— В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 229.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
2.VI.1980

УДК 541.64:539.2

#### СОВМЕЩЕНИЕ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ С АМОРФНЫМИ

Жорин В. А., Миронов Н. А., Александрова Т. А.,  
Крючков А. Н., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С.

Аморфные полиолефины широко используют в настоящее время для модификации ПП и ПЭ. Введение в ПЭ и в изотактический ПП таких полиолефинов, как этиленпропиленовый каучук (СКЭП), полизобутилен (ПИБ) и бутилкаучук (БК), позволяет увеличивать морозостойкость, ударную вязкость, стойкость к растрескиванию, а также улучшать некоторые другие свойства полимеров [1–2]. Смеси ПЭ и ПП с аморфными полиолефинами получают обычно смешением компонентов в расплаве. По имеющимся литературным данным такие смеси, как правило, неоднородны, причем их физические и механические свойства существенно зависят от размера неоднородности. На гетерогенность смеси ПП : СКЭП, которая исследована наиболее подробно, указывает, в частности, наличие у нее двух значений температуры стеклования [3]. Исследование этой смеси методами оптической микроскопии показало, что при содержании