

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 12

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.199

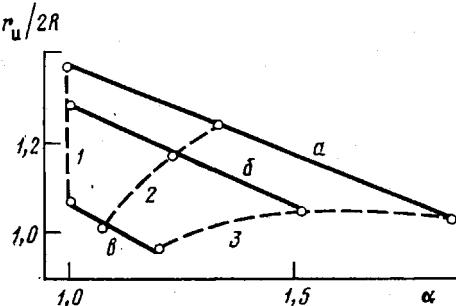
НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВЗАИМОПРОНИЦАЕМОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Эскин В. Е., Барановская И. А., Худайбердиев У.

Недавно мы показали [1], что пологую часть графиков зависимости $cH/I=f(c)$ при измерении светорассеяния растворов полимеров можно использовать для получения количественных данных о взаимопроницаемости макромолекул. Дальнейшие исследования позволили сделать ряд заключений о влиянии на это явление природы растворителя. В частности, была изучена зависимость степени проницаемости для ПС в бензоле, метилэтилкетоне (МЭК) и циклогексане (ЦГ). При этом установлено, что степень проницаемости уменьшается с ухудшением термодинамического качества растворителя в ряду бензол > МЭК > ЦГ. В том же ряду с ростом ММ степень проницаемости уменьшается. В таблице представлены данные, полученные для ПС с $M=1,9 \cdot 10^5$ в растворителях бензоле, МЭК и в ЦГ. Видно, что с ухудшением качества растворителя $r_u/2R$ растет, следовательно, степень проницаемости убывает. Одновременно с этим увеличивается ρ , что отражает термодинамический баланс процесса — энергетическую предпочтительность взаимодействий полимер — полимер по мере ухудшения растворителя.

Важным результатом проведенного исследования является обнаруженное постоянство произведения $\rho\alpha$ (таблица), что позволяет установить связь между степенью проницаемости и набуханием клубков. Из условия $\rho\alpha=\text{const}$ можно получить соотношение $r_u/2R = [\frac{2}{3} \ln(11,6/\alpha^2)]^{1/2}$, определяющее количественно влияние термодинамических свойств системы, характеризуемых величиной α , на степень проницаемости. Заметим, что для других ММ (и полимеров) численный коэффициент в этой формуле (11,6), зависящий от числа звеньев в клубке и его объема R_0^3 , будет иным.

Зависимость ($r_u/2R$) от ММ полимера иллюстрирует рисунок. Установленная закономерность может, по нашему мнению, иметь прямое отношение к химическим процессам, протекающим в растворах полимеров, в частности к реакциям в цепях.



Зависимость относительной проницаемости клубков ПС с $M \cdot 10^{-4}=310$ (1), 19 (2) и 1,05 (3) от коэффициента набухания α для ЦГ (а), МЭК (б) и бензола (с)

Характеристики растворов ПС в разных растворителях

Растворитель	T°	$[\eta]$, см 2 /г	α	$b_0 \cdot 10^{-7}$, см 3	$r_H/2R$	$\rho \cdot 10^{-18}$, см $^{-3}$	$\rho \alpha \cdot 10^{-19}$, см $^{-3}$
Бензол	20°	79,0	1,50	5,98	1,05	22,5	3,38
МЭК	20°	50,0	1,23	4,48	1,17	28,0	3,44
ЦГ	θ+10°	34,0	1,07	3,50	1,23	33,6	3,59
	θ-температура	29,0	1,00	3,14	1,28	35,0	3,50
	θ-10°	24,5	0,93	2,72	1,30	37,0	3,44

Примечание. b_0 — мольный исключенный объем макромолекул при концентрации c_0 «излома» графика $cH/I=f(c)$; r_H — радиус исключенного объема клубков; R — их средний радиус инерции; ρ — плотность звеньев в центре зоны перекрывания двух клубков; α — коэффициент набухания в данном растворителе. Мерой степени проницаемости является отношение $r_H/2R$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 924.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступило в редакцию
13.II.1984

УДК 541.64:532.72

ТЕПЛОВЫЕ ВЗРЫВЫ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Кечекьян А. С.

Известно, что деформирование полимеров может сопровождаться значительным разогревом материала, которое, влияя на его свойства, определяет характер деформации. Наиболее ярким примером такого влияния могут служить автоколебания, возникающие при холодном растяжении полимеров [1].

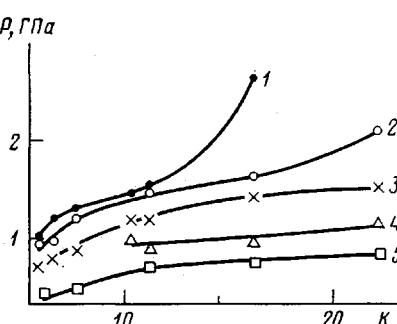
Нами обнаружен комплекс явлений, связанных с разогревом полимеров (ПП, ПЭ, ПЭТФ, ПОМ, полиамидов 6 и 12) при деформировании под действием высоких давлений.

Продавливание полимеров через фильтру с постоянной скоростью движения пuhanсона при определенных соотношениях скорости, коэффициента экструзии K^1 и податливости системы происходит с периодическим скачко-

образным прохождением материала через фильтру и соответствующим резким падением давления. Это явление, по-видимому, полностью аналогично автоколебаниям при растяжении и обусловлено разогревом в зоне деформации. Для образующегося экструдата характерно периодическое изменение внешнего вида с участками, отвечающими «холодной» и «горячей» деформации. При значениях K , больших определенной величины, давление, необходимое для продавливания, резко возрастает, а прохождение полимера через фильтру приобретает характер взрыва, сопровождаясь сильным разогревом извергающегося материала.

Давление, при котором происходит выброс, возрастает с увеличением K ,

Зависимость давления P , при котором возникают выбросы от коэффициента экструзии K для ПП с размерами сферолитов 30–40 (1) и 250–450 мкм (2), ПОМ (3), полиамида 12 (4) и ПЭ высокой плотности (5)



¹ Под коэффициентом экструзии K здесь понимается отношение площадей сечения исходного образца и фильтры. При стационарном процессе выдавливания величина K равна степени вытяжки экструдата.