

Таким образом, термообработка ХПНС в атмосфере воздуха позволяет повышать теплостойкость и термоокислительную устойчивость полимеров, причем целесообразно проводить этот процесс при умеренных температурах (483–513 К) и в присутствии 25–40% элементной серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М., Одинцов В. В. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 1, с. 186.
2. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Антоник Л. М., Кейко В. В., Халиуллин А. К., Одинцов В. В., Витковский В. Б. Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 4, с. 976.
3. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 2, с. 374.
4. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. Б. 1977, т. 19, № 5, с. 396.
5. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972, с. 133.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
29.XII.1982

УДК 541.64:532.72

ВЯЗКОСТЬ И ДИФФУЗИЯ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

Чистов С. Ф.

В работе [1] с применением модели перекрывающихся статистических клубков в предположении о полном уничтожении ближнего порядка в расплаве при переходе его к течению было выведено соотношение, связывающее коэффициент самодиффузии D и ньютоновскую вязкость η_0 расплавов монодисперсных полимеров с преимущественно ван-дер-ваальсовым взаимодействием контактирующих сегментов

$$\eta_0 = \frac{A_0 k T}{D} \exp \left\{ \frac{x \kappa}{2m} \left[\frac{3\sqrt{3}}{16} \frac{V_m}{(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} + \sum_{l=2}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{1/2}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left\{ \frac{V_m}{(2\langle s^2 \rangle / 3)^{1/2}} \right\}^l \right] \right\} = \frac{A_0 k T}{D} \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} A_l x^{(2-l)/2} \right] \quad (1)$$

Здесь A_0 — константа, имеющая размерность обратной длины; x — число связей в главной цепи молекулы; m — число связей в статистическом сегменте; κ — коэффициент упаковки; V_m — занятый (ван-дер-ваальсов) объем молекулы; $\langle s^2 \rangle$ — средний квадрат ее радиуса инерции.

В работе [1] было показано, что величина $\partial(\lg \eta_0) / \partial(x^{1/2})$, рассчитанная из соотношения (1) с использованием экспериментальных данных работы [2] о невозмущенных размерах молекул полимеров в разбавленных растворах и вычисленных в соответствии с работой [3] значений V_m , количественно согласуется с экспериментальными данными для ПЭ линейного строения, ПС, ПИБ и полидиметилсилооксана (ПДМС) в области $x \geq 14000$, когда зависимостью $D(x)$ можно пренебречь.

В данной работе проведена проверка соотношения (1) при меньших значениях x , когда зависимостью $D(x)$ пренебречь нельзя.

Использованы те же экспериментальные данные о вязкости ПС и ПДМС, что и в работе [1], данные о вязкости полибутадиена (ПБД), содержащего 50% цис-звеньев, при 27° [4], а также данные о зависимостях $D(x)$ для ПДМС при 33° [5], ПБД при 150° [6] и фракций ПС при 150° [7]. Для ПБД величину $\partial(\lg \eta_0)/\partial(x^{1/2}) \approx A_1 \lg e$, входящую в соотношение (1) и оказавшуюся равной 0.020, рассчитали, принимая $\langle s^2 \rangle/x = 2.27 \text{ \AA}^2$, значение удельного объема $v_{ud} = 1.11 \text{ см}^3/\text{г}$ [8] и $m = 10.7$ (получено с учетом геометрии цепи [9]).

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости $\lg \eta_0(x^{1/2})$ для ПС, ПБД и ПДМС, вычисленные так же, как и в работе [1], зависимости $F_1(x^{1/2}) = x^{1/2}A_1 \lg e + C_1$ и расчетные зависимости η_0 от x : $\lg \eta_{op} = F_1 - \lg D + C_2$. Постоянные C_1 и C_2 подбирали так, чтобы расчетные и эксперимен-

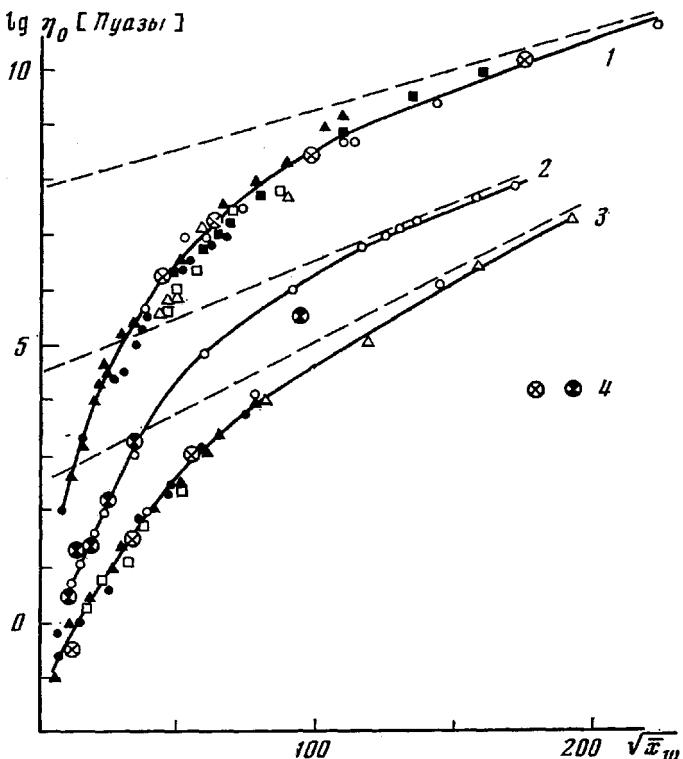


Рис. 1. Зависимости экспериментально измеренных значений ньютонаской вязкости ПС при 160° (1), ПБД при 27° (2) и ПДМС при 20° (3) от $x^{1/2}$ в сравнении с соответствующими зависимостями функций F_1 (штриховые линии) и F_2 (4)

тальные зависимости совмещались наилучшим образом, значения D были взяты из работ [5–7], значения x принимали постоянными и характерными для полимеров с бесконечно большой ММ.

Из рис. 1 видно, что зависимости $\lg \eta_{op}(x^{1/2})$ хорошо совпадают с экспериментальными данными, причем для ПДМС и ПБД это совпадение сохраняется вплоть до $x \approx 100$, т. е. практически во всей области применимости модели перекрывающихся статистических клубков (для ПС экспериментальные данные о D получены в области больших значений x). Значительное расхождение результатов расчета и эксперимента наблюдается лишь для одной точки (ПБД, $x=8900$) и может быть вызвано либо неблагоприятным сочетанием погрешностей при определении D и расчете коэффициента A_1 , либо иным, чем у всех прочих составом образца, для которого определяли D .

Аналогичную картину наблюдали и при сопоставлении зависимостей $\lg D(\lg x)$, полученных экспериментально и рассчитанных по соотношению (1) с использованием экспериментальных значений вязкости: $\lg D + C_3 = F_1 - \lg \eta_0$. Из рис. 2 видно удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей (с точностью до постоянного множителя C_3). Исключение составляет уже упомянутая точка для ПБД.

В работе [10] для образцов ПЭ с широким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 5$) изучена зависимость $D(x)$ в области $200 \leq x \leq 1500$ и получено $D \sim x^{-2.0 \pm 0.1}$

(большая ширина ММР вызывает сомнения в надежности установленного значения показателя степени [7]). Среднее значение углового коэффициента для соответствующей расчетной зависимости на рис. 2 в указанной области значений x составляет -2.5 , что не слишком сильно отличается от результатов работы [10].

Перейдем теперь к анализу возможного вида зависимости $D(x)$ для расплава полимера. Полученный в общепринятой к настоящему времени теории Доя — Эдвардса результат $D \sim x^{-2}$ не согласуется с данными работ [5—7], как и выводы работы [11]: $D \sim 1/x$. Вероятно, это в немалой степени связано с неучитываемой в обеих теориях зависимостью от x коэффициента упаковки полимера, существенным образом связанным с вероятностью реализации элементарного акта процесса массопереноса. В настоящее время целесообразно, по-види-

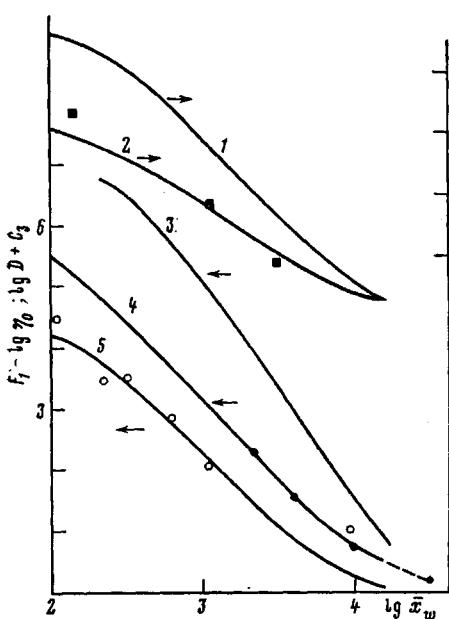


Рис. 2. Расчетные зависимости $F_1 - \lg \eta_0 = -f(\lg x)$ для ПИБ (1), ПДМС (2), ПЭ (3), ПС (4) и ПБД (5) в сопоставлении с экспериментальными данными о коэффициентах диффузии (точки). Величина C_3 составляет 14,8 для ПС, 10,2 для ПДМС и 11,0 для ПБД

мому, в дальнейшем использовать как v/v_f (v — занятый объем полимера, v_f — свободный объем), определяющего в соответствии с известным уравнением Коэна — Тернбулла [12] вероятность p образования вакансии, объем которой не меньше объема кинетической единицы (повторяющегося звена полимера): $p \sim \exp(-v/v_f)$. Предположим, что реализуется некоторое мелкомасштабное движение полимерной цепи, вследствие которого может происходить «распутывание» макромолекул, и будем считать это движение элементарным актом процесса. Пусть это движение заключается в одновременном переходе n соседних повторяющихся звеньев (от i -го до $i+n$ -го) в новые положения, причем $i-1$ -е и $i+n+1$ -е звенья сохраняют неизменные положения в пространстве.

Такое движение требует одновременного наличия n вакансий, сопряжено с изменением конформационного состояния нескольких связей и, следовательно, с преодолением некоторого энергетического барьера E и приводит к перемещению центров масс указанных звеньев в пространстве на величину d порядка длины связи в некотором направлении (т. е. к перемещению центра масс макромолекулы в пространстве на величину $l = nd/x$ в том же направлении). Учитывая характерные для полимеров значения E и отношения v/v_f , можно заключить, что вероятность реализации рассматриваемого события для участка цепи из n звеньев $p \ll 1$,

откуда следует, что $i - 1$ -е и $i+n+1$ -е звенья с вероятностью, близкой к 1, сохранят свое положение в пространстве. Кроме того, можно полагать, что соседние участки макромолекулы, в которых одновременно осуществляется элементарный акт переноса, разделены достаточно большим количеством повторяющихся звеньев для того, чтобы можно было считать перемещения центра масс макромолекулы случайно ориентированными относительно друг друга. Поэтому средний квадрат геометрической суммы его «случайных блужданий» $\langle L^2 \rangle$ можно считать пропорциональным

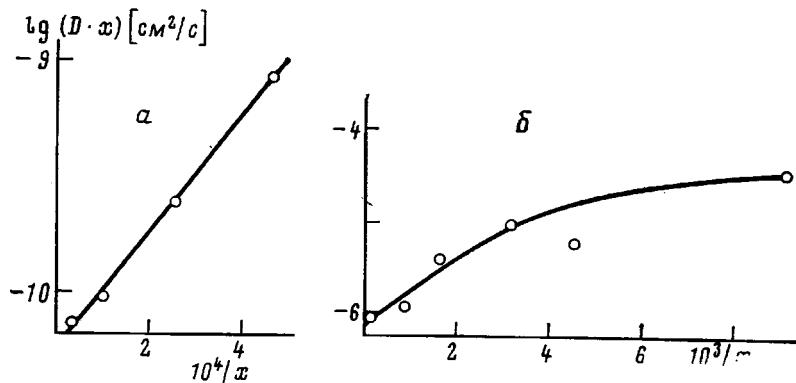


Рис. 3. Зависимости $\lg(D \cdot x)$ от $1/x$ для ПС (а) и ПБД (б) при 150° по данным работ [6, 7]

их числу j , умноженному на квадрат перемещения центра масс макромолекулы вследствие реализации одного акта: $\langle L^2 \rangle \sim j l^2 \sim \Delta t p x (nd/x)^2$.

Определяя далее D как величину отношения $\langle L^2 \rangle / \Delta t$ и считая образование вакансии размером в одно повторяющееся звено и преодоление энергетического барьера E независимыми случайными событиями, получим

$$D \sim p x (nd/x)^2, \quad D = \frac{C}{x} \exp(-v/v_f - E/kT), \quad (2)$$

где C — постоянная.

Из соотношения (2) видно, что зависимость $D(x)$ обусловлена множителем $1/x$ и зависимостью свободного объема от x . Сопоставим этот вывод с имеющимися экспериментальными данными. При этом придется ограничиться качественным сопоставлением, поскольку систематические данные о зависимости $v/v_f = f(x)$ для полимеров отсутствуют. При $x \rightarrow \infty$ это отношение стремится к постоянной величине, а поэтому при достаточно больших значениях x следует ожидать, что $D \sim 1/x$. Это согласуется с данными для фракций ПС [7] при $x \geq 9580$ и не противоречит данным для ПБД при $x > 1110$ [6] (рис. 2).

В области сравнительно малых, «докритических» значений x зависимость v/v_f от x должна проявляться особенно сильно, однако коррекция зависимостей $\eta_0(x)$ для ПС, ПИБ, ПДМС и ПВА, выполненная таким образом, чтобы удовлетворить условию постоянства температуры и плотности (т. е. свободного объема), показала, что при $x \leq 200-300$ $\eta_0 \sim x$ [13]. Пренебрегая в соотношении (1) экспоненциальным членом в этой области значений x , получаем $D \sim 1/\eta_0 \sim 1/x$.

И, наконец, в «критической» области значений x зависимость свободного объема от x выражена слабо, что позволяет, разложив ее в ряд по степеням $1/x$ и ограничившись линейным членом, получить $v/v_f = a - b/x + c/x^2$ (a , b и c — постоянные). Использовав это соотношение, а также соотношение (2), легко показать, что зависимость $\lg(Dx) = f(1/x)$

должна быть выпуклой кривой, аппроксимируемой в области больших значений x прямой. Экспериментальные данные для ПС [7] во всей изученной области ($x \geq 1930$) и для ПБД [6] при $x > 317$ согласуются с этим выводом (рис. 3). Для ПДМС в указанной области «критических» значений x получено лишь два значения D , что не позволяет судить о виде зависимости $\lg(Dx) = f(1/x)$.

Таким образом, соотношение (2) качественно согласуется с экспериментальными данными о диффузии в расплавах полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чистов С. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2053.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.
3. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 39.
4. Gruver J. T., Kraus G. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 2, p. 797.
5. Tanner J. E. Macromolecules, 1971, v. 4, № 6, p. 748.
6. Пестряев Е. М., Скирда В. Д., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 3.
7. Kitagai Y., Watanabe H., Miyasaka K. J. Chem. Engng Japan, 1979, v. 12, № 1, p. 1.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 185.
9. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 209, 213.
10. Klein J., Briscoe B. J. Proc. Roy. Soc. London A, 1979, v. 365, № 1720, p. 53.
11. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
12. Cohen M. H., Turnbull D. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 5, p. 1164.
13. Fox T. G., Allen V. R. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 2, p. 344.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
10.I.1983

УДК 541(64+15):539.3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УГЛОВОЙ КОРРЕЛЯЦИИ γ -КВАНТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН

Зеленев Ю. В., Заславский Б. И., Будницкий Г. А.,
Костров Ю. А., Андреев В. Г.

В настоящее время все больший интерес приобретают исследования процессов проницаемости полимерных материалов, особое место среди которых занимает ПП. Что касается его структуры и свойств в различных термодинамических условиях, то в литературе имеется обширный материал, который не всегда вписывается в рамки существующих моделей и представлений [1–5], в частности, это касается явления образования системы сообщающихся пустот (пор) при одноосном растяжении пленок или волокон.

За исключением традиционных методов исследования проницаемости в литературе отсутствуют сведения по другим независимым методам измерений, позволяющим скоррелировать результаты наблюдаемых изменений со структурой материала. Это в значительной мере обделяет имеющиеся результаты исследований и затрудняет получение наиболее полной информации о происходящих в полимере структурных перестройках.

В связи с этим представляло интерес проведение параллельных исследований деформированных образцов полипропилена методом угловой кор-