

системе наблюдается активирование полимеризации ММА не только эпоксидиамином, но и продуктами его взаимодействия с ПБ, подобно тому, как при полимеризации стирола, инициированной системой ПБ — диметиланилин [3].

Были определены порядки $w_{\text{пол}}$ по ПБ и ЭА (рис. 2). Порядок w по ПБ оказался постоянным во всем исследуемом концентрационном интервале и равным 0,4. Порядок w по ЭА равен 0,3 только в концентрационном интервале 100–10 моль/м³, при более низкой концентрации ЭА он уменьшается.

Численные значения w в зависимости от концентраций компонентов инициирующей системы приведены в таблице. Как видно, введение в систему ЭА и увеличение его концентрации приводит к возрастанию w по сравнению со скоростью полимеризации, инициированной только ПБ.

Таким образом, ЭА подобно диметиланилину ускоряет полимеризацию ММА, инициированную ПБ, и его можно рекомендовать в качестве акти-ватора полимеризации ММА в массе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, с. 240.
2. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 1152.
3. Галибей В. И., Волошановский И. С., Эпимахов Ю. К. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 602.

Одесский государственный
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
1.III.1983

УДК 541.64 : 539.199 : 532.77

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Цветков В. Н., Лезов А. В.

Для количественной интерпретации экспериментальных данных по вискозиметрии применяются теории, связывающие конформационные характеристики полимерных молекул с их гидродинамическими свойствами, изучаемыми в растворе. Среди этих теорий широко используется теория Хирста [1, 2], моделирующая гидродинамические свойства цепной молекулы червеобразным ожерельем. Формула, связывающая характеристическую вязкость раствора $[\eta]$ с молекулярной массой M для достаточно длинной цепи ($L/A \gg 1$) в этой теории представлена в каноническом виде

$$M/[\eta] = \Phi_\infty^{-1} (M_L/A)^{4/5} M^{1/5} + 0,89 \Phi_\infty^{-1} (M_L^2/A) \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (1)$$

где M_L — молекулярная масса единицы длины цепи, $\Phi_\infty = 2,2 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, L — контурная длина цепи, A — длина сегмента Куна, d — гидродинамический диаметр цепи.

Первый член в формуле (1) учитывает гидродинамическое взаимодействие, а второй — эффект протекания. В выражении (1) член протекания становится равным нулю при $A/d = 4,18$, т. е. при этом значении A/d

гидродинамические свойства молекулы в области больших ММ должны соответствовать свойствам непротекаемой гауссовой цепи.

Как следует из соотношения (1), в области достаточно больших ММ зависимость $M/[\eta]$ от M^h должна быть линейной. Однако для ряда реальных жесткоцепных полимеров построение $M/[\eta]$ от M^h приводит к нелинейной зависимости, не соответствующей формуле (1) [3].

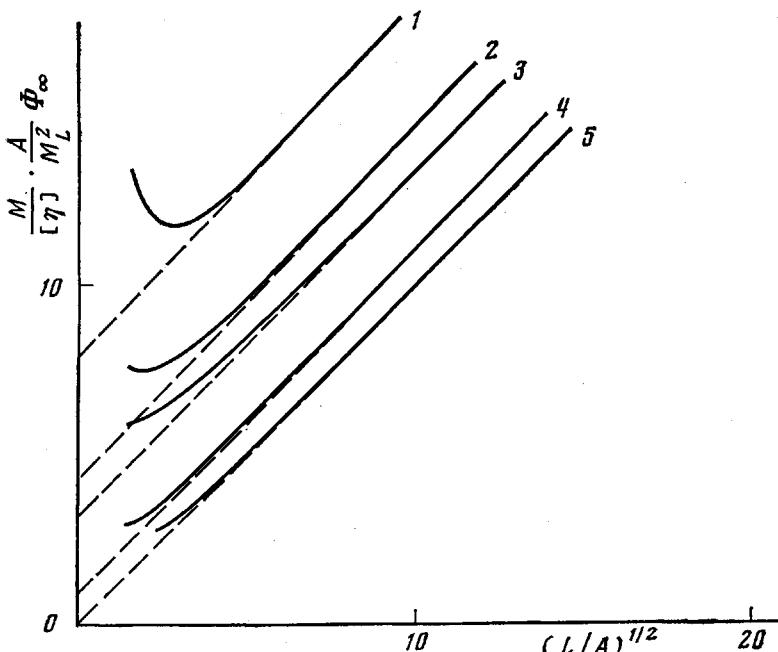


Рис. 1. Зависимости величин $(M/[\eta])(A/M_L^2)\Phi_\infty$ от $(L/A)^{1/2}$, рассчитанные согласно формуле (4) при значениях $d/A=0,01$ (1); $0,06$ (2); $0,1$ (3); $0,3$ (4) и $0,47$ (5). Штриховые прямые соответствуют зависимостям величин $(M/[\eta])(A/M_L^2)\Phi_\infty$ от $(L/A)^{1/2}$, полученным согласно формуле (6) при тех же значениях d/A

Сравнительно недавно Ямакава [4, 5] предложил теорию характеристической вязкости растворов цепных молекул, моделируемых червеобразными сфироцилиндрами. Согласно этой теории, зависимость $M/[\eta]$ от M^h при $L/A>2,278$ может быть представлена в виде

$$M/[\eta]=\Phi_\infty^{-1}(M_L/A)^{1/2}M^h\varphi(L, d, A), \quad (2)$$

где $\Phi_\infty=2,87 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Функция $\varphi(L, d, A)$ определяется выражением

$$\varphi(L, d, A)=1-[C_1(A/L)^{1/2}+C_2(A/L)+C_3(A/L)^{3/2}+C_4(A/L)^2] \quad (3)$$

Коэффициенты C_1, C_2, C_3, C_4 зависят только от параметра d/A и для $d/A \leq 0,1$ и $0,1 < d/A < 1$ представлены формулой (23) и таблицами 1 и 2 работы [5] соответственно.

Вид зависимости $M/[\eta]$ от M^h (формулы (2) и (3)) отличается от канонической формулы (1), и использование формул (2) и (3) для обработки экспериментальных данных требует привлечения расчетов на ЭВМ, вследствие сложности выражений для C_1, C_2, C_3 и C_4 . Поэтому представляется важным исследовать характер зависимости $M/[\eta]$ от M^h , следующей из общей формулы (2) для области $L/A \gg 1$ и сравнить ее с асимптотической формулой (1) теории Хирста для той же области L/A .

С этой целью преобразуем уравнение (2) с учетом формулы (3) к сле-

дующему виду:

$$(M/[\eta])(A/M_L^2)\Phi_\infty = (L/A)^{1/2} - [C_1 + C_2(A/L)^{1/2} + C_3(A/L) + C_4(A/L)^{3/2}] \quad (4)$$

Зависимость величины $(M/[\eta])(A/M_L^2)\Phi_\infty$ от $(L/A)^{1/2}$ согласно соотношению (4) представлена кривыми рис. 1, вычисленными при различных значениях d/A .

Общий вид этих кривых качественно схож с видом кривых зависимости $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$, полученными экспериментально [3].

Чтобы количественно охарактеризовать наклон этих кривых на рис. 2, а представлена зависимость величины Δ :

$\Delta = d[(M/[\eta])(A/M_L^2)\Phi_\infty]d(L/A)^{1/2}$ для различных значений d/A , из которой видно, что каждая из кривых рис. 1 (соответствующих различным значениям d/A) с возрастанием приведенной длины цепи L/A вырождается в асимптотическую прямую с наклоном, равным единице. С уменьшением длины цепи L/A асимптотическая прямая переходит в кривую изогнутую вверх, что соответствует изменению конформации цепи от клубка до изогнутой палочки. Следует отметить, что линейность зависимости $[M/[\eta]](A/M_L^2)\Phi_\infty$ от $(L/A)^{1/2}$ сохраняется при тем меньших значениях L/A , чем больше d/A , что отражено на рис. 2, б, где за критерий отклонения зависимости (4) от линейной принято отличие Δ от 1 на 5 %. Изгиб кривых рис. 1 тем более резок и заметен, чем меньше соответствующее им значение d/A (т. е. больше равновесная жесткость цепи).

При больших значениях L/A

$(L/A \gg 1)$, когда зависимость $[M/[\eta]](A/M_L^2)\Phi_\infty$ от $(L/A)^{1/2}$ представляется прямой линией с постоянным наклоном, в формуле (4) можно пренебречь членами, содержащими отношение A/L . Тогда она может быть переписана в следующем виде:

$$M/[\eta] = \Phi_\infty^{-1}(M_L/A)^{1/2}M^{1/2} + (M_L^2/A)\Phi_\infty^{-1}C_1 \quad (5)$$

С увеличением d/A (т. е. с уменьшением равновесной жесткости цепи) отрезки, отсекаемые на оси ординат асимптотами кривых 1, 2, 3, ... уменьшаются, и при $d/A = 0,47 \pm 0,02$ или $\ln \frac{A}{d} = 0,75$ асимптота проходит через начало координат.

Характер кривых рис. 1 в области больших L/A (где они вырождены в прямые) качественно соответствует зависимости $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ для модели червеобразного ожерелья Хирста. Поэтому для асимптотического предела формулы (4) для червеобразного сфероцилиндра с хорошим приближением вместо соотношения (5) может быть использовано выражение

$$M/[\eta] = \Phi_\infty^{-1}(M_L/A)^{1/2}M^{1/2} + 2,2\Phi_\infty^{-1}(M_L^2/A)[\ln(A/d) - 0,75] \quad (6)$$

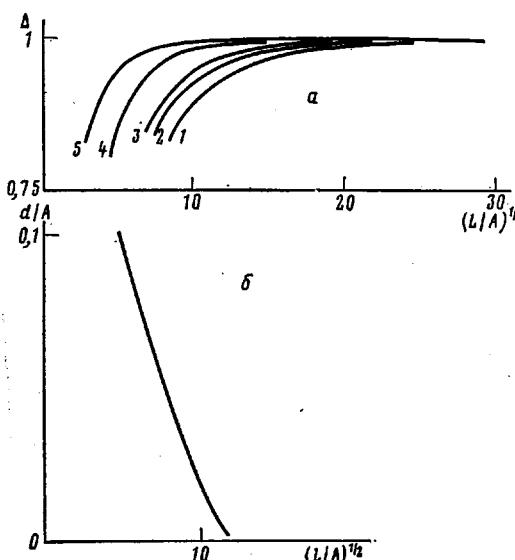


Рис. 2. Зависимости величин Δ от $(L/A)^{1/2}$ при значениях $d/A = 0,001$ (1); $0,01$ (2); $0,03$ (3); $0,06$ (4) и $0,1$ (5) (а) и минимальные значения d/A в зависимости от $(L/A)^{1/2}$, для которых отклонение кривых рис. 1 от линейности не превышает 5 % (б)

На рис. 1 штриховые прямые построены согласно зависимости (6) при значениях параметра d/A , соответствующих его значениям для кривых 1–5. Видно, что при $L/A > 20$ асимптотические прямые практически совпадают с соответствующими кривыми и потому в указанной области значений L/A выражение (6) идентично с общей формулой [2].

Формула (6) удобна для практического использования, так как позволяет определить по наклону прямой длину сегмента Куна A , а по отсекаемому отрезку — диаметр цепи d .

Если в формуле (5) использовать C_1 в виде, предложенном Ямакава (формула (38) работы [4]), а отрезок, отсекаемый на оси ординат

Значения коэффициента C_1 , вычисленные согласно формуле (38) работы [4] при $d/A \leq 0,1$

d/A	C_1	d/A	C_1
0,001	13,9204	0,008	9,4945
0,002	12,3368	0,010	9,0655
0,003	11,4523	0,030	6,9455
0,004	10,8494	0,050	5,4485
0,005	10,3979	0,070	4,1882
0,006	10,0399	0,085	3,4991
0,007	9,7448	0,100	3,1261

асимптотами кривых (рис. 1), обозначить через B , то для определения искомого d/A необходимо решить следующее трансцендентное уравнение:

$$2,463404 \left[\ln \frac{d}{A} + 1,31 \right] - \\ - 1422,067 \left(\frac{d}{A} \right)^2 \left[\ln \frac{d}{A} + 1,34 \right] - 143,7458 \frac{d}{A} = -B, \quad (7)$$

где $d/A \leq 0,1$.

Левая часть уравнения (7) вычислена при различных значениях d/A и представлена в таблице. Таким образом, для определения d/A можно воспользоваться, например, графическим способом решения уравнения (7). Подстановка в правую часть уравнения (7) значений отрезков, отсекаемых на оси ординат асимптотами кривых 1, 2, 3, ... рис. 1, позволяет определить значение d/A с точностью до 10%.

Сопоставляя выражения (5) и (6) с формулой для зависимости $M/[\eta]$ от M^h для червеобразного ожерелья [1], нетрудно убедиться, что для одних и тех же экспериментальных данных по $[\eta]$, M и L модель червеобразного цилиндра приводит к несколько меньшим значениям A и несколько большим значениям d по сравнению с теми, которые можно получить, используя модель червеобразного ожерелья. Следует отметить, что формулу (5) с учетом соотношения (7) и формулу (6) можно применять для обработки экспериментальных данных лишь в том случае, когда на экспериментальной зависимости $M/[\eta]$ от M^h можно выделить линейный участок.

Иллюстрацией применения соотношений (5)–(7) для обработки экспериментальных данных служит рис. 3, на котором представлены экспериментальные зависимости $M/[\eta]$ от M^h для циклонейного фенилсилоxана (ЦЛФС-2) в бромоформе [6] и лестничного полифенилизобутилсилоxана (ПФБС-1) в бутилацетате [7]. В этих двух случаях экспериментальные точки ложатся на прямые, наклоны которых позволяют определить длину сегмента Куна A , а отсекаемые на оси ординат отрезки — значение гидродинамического диаметра молекулы d . В случае ЦЛФС-2 в бромоформе длина сегмента Куна $A=58 \cdot 10^{-8}$ см, а $d=-6 \cdot 10^{-8}$ см, что хорошо согласуется с полученными ранее для этих

полимеров значениями [6]. Для ПФБС-1 в бутилацетате $A=93 \cdot 10^{-8}$ см и $d=8 \cdot 10^{-8}$ см, что также близко к значениям A и d , полученным в работе [7]. Следует отметить, что, как для ЦЛФС-2, так и для ПФБС-1 значение A , определенное по формулам (5) и (6), оказывается несколько меньшим, чем то же значение A , определенное по данным поступательной диффузии. Такое различие в значениях A , получаемых из двух методов, отмечалось и ранее и, по всей видимости, связано с тем, что экспериментально определенная величина гидродинамического инварианта A_0 оказывается обычно меньше теоретического значения $A_0=3,87 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, которое вычислено при $P=5,11$ и $\Phi_\infty=2,87 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Ясно, что такая завышенная по сравнению с экспериментальным значением A_0 величина гидроди-

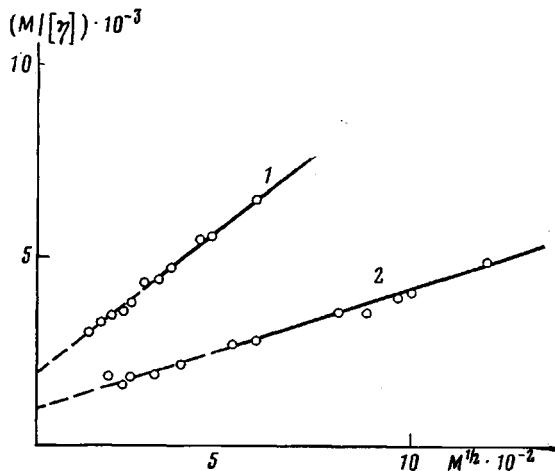


Рис. 3. Зависимость величины $M/[\eta]$ от M^h для растворов фракций образца ЦЛФС-2 в бромоформе [6] (1) и для растворов фракций образца ПФБС-1 в бутилацетате [7] (2)

намического инварианта может получаться либо при заниженном значении P , либо при завышенном значении Φ_∞ . Из этих двух возможных причин скорее следует выбрать вторую, поскольку в ряде теорий поступательного трения цепных молекул величина Φ_∞ получалась различной, в то время как величина P оставалась неизменной [1, 4, 5].

Кроме того, следует отметить, что значение A для образца ЦЛФС-2, определенное по формулам (5) или (6), оказывается меньшим, чем значение A ($74 \cdot 10^{-8}$ см), вычисленное по формуле (1) [6]. Причина такого расхождения заключается в различной величине константы Флори Φ_∞ , полученной в теории Хирста и Штокмайера и в теории Ямакава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
2. Hearst J. E., Tagami Y. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 9, p. 4149.
3. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 2494.
4. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
5. Yamakawa H., Yoshizaki T. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 633.
6. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Охрименко Г. И., Штеникова И. Н., Фомин Г. А., Витовская М. Г., Пахомов В. И., Ярош А. А., Андреев Д. Н. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1892.
7. Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Бушин С. В., Сказка В. С., Ямщиков В. М., Макарова Н. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2549.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
15.III.1983