

Таблица 2

Исследование термических превращений ОБДК-900

| Режим термообработки | | Изомерный состав цепи | | M_0, M_T | СЦ, % |
|----------------------|------------|-----------------------|-------|------------|-------|
| T° | время, мин | R_1 | R_2 | | |
| 0 | 0 | 0,22 | 0,30 | 900 | 0 |
| 150 | 120 | 0,21 | 0,31 | 905 | 0 |
| 190 | 120 | 0,22 | 0,30 | 907 | 17 |
| 220 | 120 | 0,23 | 0,33 | 910 | 48 |
| 260 | 720 | 0,05 | 0,30 | — | 83 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Mareci T. H., Scott K. N. // Analyt. Chem. 1977. V. 49, № 14, P. 2130.
2. Могилевич М. М., Туров Е. С., Морозов Ю. И. Жидкие углеводородные каучуки. М., 1983. С. 31.
3. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. С. 239.
4. Tanaka Y., Hatada K. // Polymer Letters Ed. 1973. V. 11. P. 569.
5. Formacek V., Desnoyer L., Kellerhals H. P., Keller T., Clerc J. T. ^{13}C Data Bank. V. 1. Karlsruhe, 1976.
6. Морозов Ю. А., Княжинский С. А., Захаров Н. Д., Федюкин Д. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 1942.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
10.VII.1987

УДК 541.64:539.199

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Баранов В. Г., Амрибахшов Д. Х., Агранова С. А.,
Френкель С. Я.

Изучение концентрационной зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}} = \eta_c / \eta_0$ (η_c — вязкость раствора концентрации c ; η_0 — вязкость растворителя) поли- γ -бензил- L -глутамата в спирализующем растворителе показало [1], что в общем случае в широком интервале концентраций c

$$\ln \eta_{\text{отн}} = ([\eta]_0 c)^a, \quad (1)$$

где $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость при бесконечном разбавлении; a — показатель степени: $a=1$ при $[\eta]_0 c < 1$; $a \approx 2/3$ при $[\eta]_0 c > 1$. Как следует из рис. 1, на котором приведены зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от $[\eta]_0 c$ в двойном логарифмическом масштабе для ряда фракций ПС в хорошен растворителе (бромоформе), соотношение (1) справедливо не только для палочкообразных, но и для гибкоценных линейных макромолекул.

Попытаемся, используя соотношение (1), построить зависимость фундаментального времени релаксации макромолекулы τ_c от концентрации. Известно [2, 3], что при экстраполяции на бесконечное разбавление для τ справедлив следующий инвариант:

$$\tau_0 = A \frac{M [\eta]_0 \eta_0}{RT}, \quad (2)$$

где M — ММ, T — температура, R — газовая постоянная, A — некоторая константа, которую мы будем считать не зависящей от c .

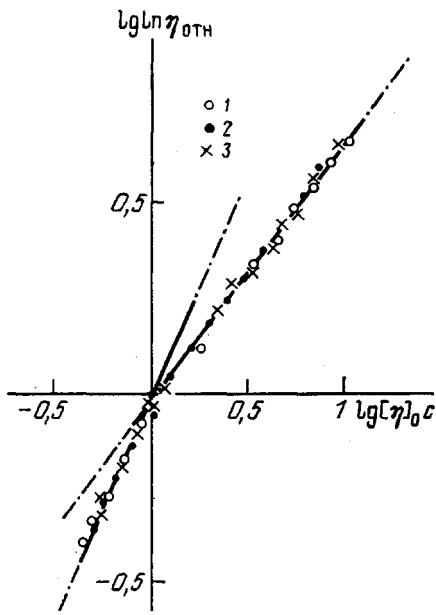


Рис. 1

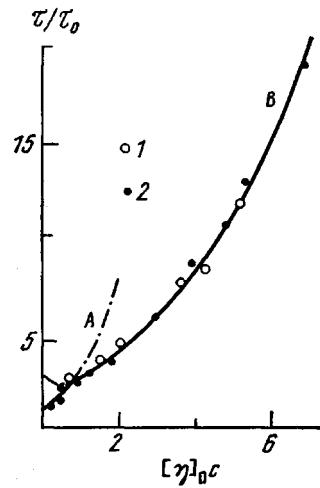


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\ln \eta_{\text{отн}}$ от $[\eta]_0 c$ для растворов ПС в бромоформе в двойном логарифмическом масштабе. $M \cdot 10^{-6} = 0,93$ (1); 1,5 (2) и 1,94 (3). Штрихпунктирные линии указывают углы наклона

Рис. 2. Зависимость τ/τ_0 от $[\eta]_0 c$ для образцов с $M \cdot 10^{-6} = 0,93$ (1) и 1,45 (2). А — кривая, соответствующая уравнению (9), В — уравнению (10)

Предположим далее, что для τ_c инвариантность сохраняется с учетом изменений $[\eta]$ и η с ростом c

$$\tau_c = \frac{AM}{RT} [\eta]_c \eta_c, \quad (3)$$

где $[\eta]_c$ — так называемая текущая характеристическая вязкость.

Обозначая $[\eta]_0 c = x$, из соотношения (1) имеем

$$\eta_c = \eta_0 e^{x^a} \quad (4)$$

С другой стороны, для $[\eta]_c$ справедливо [4]

$$\ln \eta_{\text{отн}} = [\eta]_c c \quad (5)$$

или

$$[\eta]_c = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} \quad (5a)$$

Подставляя соотношение (1) в формулу (5a), получаем

$$[\eta]_c = x^a/c \quad (6)$$

или так как $x = [\eta]_0 c$

$$[\eta]_c = [\eta]_0 x^{a-1} \quad (7)$$

Далее подставляя формулы (5) и (7) в уравнение (3), получим

$$\tau_c = A \frac{M [\eta]_0 \eta_0}{RT} x^{a-1} e^{x^a} = \tau_0 x^{a-1} e^{x^a} \quad (8)$$

Таким образом, при малых концентрациях

$$\tau_c = \tau_0 e^x, \quad x < 1 \quad (9)$$

и при больших

$$\tau_c = \tau_0 \frac{e^{x^{1/2}}}{x^{1/2}}, \quad x > 1 \quad (10)$$

Экспериментально τ при различных концентрациях для ряда M были определены по описанной ранее методике [5, 6], использующей эффект распрямления макромолекулы в продольном гидродинамическом поле. На рис. 2 кривая A соответствует соотношению (9), а кривая B – соотношению (10); сплошная линия – кривая, которой должен следовать эксперимент. Различные точки на рисунке – экспериментальные данные для растворов двух фракций ПС в бромоформе.

Видно хорошее совпадение результатов опыта с зависимостью, предсказываемой соотношениями (9) и (10), в частности в области умеренных концентраций. Особое значение это обстоятельство имеет для не очень высоких ММ, поскольку позволяет определять τ_0 по данным, полученным при больших c , так как в этих случаях прямые экспериментальные наблюдения эффектов ДЛП при малых c либо крайне затруднены, либо невозможны.

Интересным побочным результатом соотношений (6), (7) и (10) являются необычные зависимости $[\eta]_c$ и τ_c от ММ. На самом деле,

$$[\eta]_c \sim ([\eta]_0)^{1/2} \quad \text{и} \quad \tau_c \sim ([\eta]_0)^{1/2} M,$$

а так как в свою очередь в хорошем растворителе $[\eta]_0 \sim M^{0.5}$, то в итоге при $[\eta]_0 c \geq 1$ имеем

$$[\eta]_c \sim M^{0.53} \quad \text{и} \quad \tau_c \sim M^{1.53},$$

т. е. показатели степени в зависимостях τ и $[\eta]$ при умеренных концентрациях практически такие же, как в θ -растворителе, где

$$[\eta]_0 \sim M^{0.5} \quad \text{и} \quad \tau_0 \sim M^{1.5}$$

Это обстоятельство может приводить и приводит при несоблюдении условия $[\eta]_0 c < 1$ к ошибочным выводам об изменении размеров макромолекул с ростом концентрации до размеров, равных размерам в θ -состоянии. В частности, мы были близки к этой ошибке в работах [4, 7] в опытах по изучению концентрационной зависимости вязкости растворов ПС, а Келлер – при анализе зависимости τ от ММ [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Агранова С. А., Бресткин Ю. В., Шабельс Б. М., Пинкевич В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 745.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.
3. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Амрибахшов Д. Х., Саддиков И. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1190.
4. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Пинкевич В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 841.
5. Frank S., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
6. Саддиков И. С. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1985. 19 с.
7. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Поддубный В. И., Агранова С. А., Пинкевич В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2516.
8. Keller A., Odell J. A. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР.

Поступила в редакцию
13.VII.1987