

Предэкспоненциальные множители при $T < T_u$ составляют $10^{-9} - 10^{-10}$ с и больше значений $10^{-11} - 10^{-12}$ с при $T > T_u$, близких к частотам ориентационных колебаний частиц в конденсированной фазе. Эффективные энергии активации вращения зондов мало различаются для разных образцов и равны 14–20 кДж/моль выше T_u . Для области $< T_u$ они заметно меньше (5–10 кДж/моль). Такое поведение характерно для вращательной диффузии зондов в твердых полимерах [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983. 295 с.
2. Тээяэр Р. Э., Липпмаа Э. Т., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Шипина О. Т., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 841.
3. Белькова Л. П., Громов В. С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы». Рига, 1981. С. 86.
4. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986. 246 с.
5. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Тюкова И. С., Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Сопин В. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 194.
6. Тагер А. А., Сопин В. Ф., Цилипоткина М. В., Тюкова И. С., Маршева В. Н., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 371.
7. Марупов Р., Бободжанов П. Х., Костина Н. В., Шапиро А. Б. // Биофизика. 1976. Т. 21. № 5. С. 825.
8. Yalpani M., Hall L. D. // Canad. J. Chem. 1984. V. 62. № 5. P. 975.
9. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Раеве Э. Л., Плотников О. В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Т. 2. Рига, 1975. С. 130.
10. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 764.
11. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Слыши Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 612.
12. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Озолиня Г. А. // Тез. докл. Всесоюз. семинара «Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой». Рига, 1979. С. 17.
13. Борисова Т. И., Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2031.

Поступила в редакцию
17.04.89

УДК 541(24+64):539.199

© 1990 М. А. Журавлев, Н. Г. Таганов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАЗРЫВОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В СЛУЧАЕ ШИРОКОГО ММР

Разработан новый метод расчета концентрации разрывов цепи полимеров при деструкции по закону случая по изменению характеристической вязкости их растворов, использующий также экспериментальные данные о ММР исходного полимерного образца. Метод применим для образцов полимеров с широким ММР ($M_w/M_n > 2$) в виде суперпозиции произвольного числа экспоненциальных ММР. Метод был апробирован при изучении термического распада перекисных радикалов в высокомолекулярном поливинилхлориде и позволил на 60–80% уточнить значения концентрации разрывов цепи по сравнению с описанными в литературе методиками расчета.

При изучении инициированного превращения полимеров в ряде случаев ставится задача определения вклада разрывов макромолекулярных цепей в общий механизм старения. Расчет концентрации разрывов S может быть проведен по формуле

$$S = \frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_n^0}, \quad (1)$$

где \bar{M}_n^0 и \bar{M}_n — среднечисленные значения ММ до и после деструкции (в предположении статистического характера процесса по закону случая и отсутствия сшивания). Однако такой расчет часто оказывается невозможным в силу экспериментальных сложностей определения \bar{M}_n^0 и \bar{M}_n . Значительно более простым и доступным в экспериментальном отношении является вискозиметрический метод определения S [1, 2]. Однако этим способом концентрацию разрывов можно корректно и относительно легко рассчитать лишь в случае наиболее вероятного ММР. Учет ширины ММР значительно усложняет расчеты. Рабочая формула для вычисления концентрации разрывов по изменению вязкости в случае $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ имеет вид

$$S = \frac{1}{\bar{M}_n^0} [\Gamma(\alpha+2)]^{1/\alpha} \left[\left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (2)$$

где \bar{M}_n^0 — средневязкостная ММ исходного образца; $[\eta]_0$ и $[\eta]$ — значения характеристической вязкости образца до и после деструкции соответственно; α — константа из уравнения Марка — Куна — Хаувинка; $[\eta] = K \bar{M}_n^\alpha$, $\Gamma(\alpha+2)$ — γ -функция.

Однако на практике довольно часто приходится иметь дело с полимерами, у которых ММР в той или иной степени отличается от наиболее вероятного. Попытка применить в таких случаях формулу (2) будет приводить к заведомо завышенному значению концентрации разрывов при широком распределении ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$) и заниженному при узком ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$). Ошибка в определении S тем выше, чем больше ММР отличается от наиболее вероятного.

В работе [2] описан способ расчета количества разрывов по изменению вязкости, учитывающий ширину распределения. Однако аппроксимация широкого ММР бимодальным экспоненциальным распределением, которую используют авторы, допустима далеко не для всякого широкого ММР.

В настоящей работе предлагается более общий метод расчета, предполагающий наличие информации о функции ММР исходного полимерного образца и ограничивающийся лишь значениями $[\eta]$ для охарактеризования ММР полимера после деструкции. Метод основан на предположении о том, что широкое, достаточно гладкое ММР всегда представимо в виде суперпозиции бесконечного числа наиболее вероятных (экспоненциальных) распределений

$$F(M) = \int_0^{+\infty} U(M') G(M, M') dM', \quad (3)$$

где $F(M)$ — массовая функция ММР; $G(M, M')$ — парциальное экспоненциальное ММР с $\bar{M}_n = M'$; $U(M')$ — статистический вес экспоненциального ММР с $\bar{M}_n = M'$ в исходном образце.

Поскольку случайные статистические разрывы не могут изменить вид экспоненциального распределения $G(M, M')$ [3], влияние деструкции на ММР будет обусловлено в соответствии с формулой (3) исключительно изменением функции $U(M')$, которая по мере развития деструкции будет смещаться в более низкомолекулярную область. Связь функции распределения экспоненциальных распределений $U(M)$ до деструкции с аналогичной функцией $U'(M)$ после деструкции можно определить исходя из соотношения (1), справедливого одновременно для всех парциальных экспоненциальных ММР, и закона сохранения локальных площадей

$$U'(M') dM' = U(M) dM$$

Искомое соотношение имеет вид

$$U'(M) = U \left(\frac{M}{1-SM} \right) \frac{1}{(1-SM)^2} \quad (4)$$

Подставляя в выражение для характеристической вязкости

$$[\eta] = K \frac{\int F(M) M^\alpha dM}{\int F(M) dM}$$

функцию $F(M)$ из уравнения (3), после некоторых преобразований можно получить

$$[\eta] = K \frac{\int U(M) M^\alpha dM}{\int U(M) dM} \Gamma(\alpha+2) \quad (5)$$

Отсюда для отношения характеристических вязкостей полимерного образца до и после деструкции с помощью соотношения (4) получим выражение

$$\frac{[\eta]_0}{[\eta]} = \frac{\int U(M) M^\alpha dM}{\int U(M) \left(\frac{M}{1+SM} \right)^\alpha dM},$$

которое может быть использовано для определения S .

В соответствии с изложенным методом был проведен расчет концентрации разрывов макроцепи при термическом распаде перекисных радикалов в высокомолекулярном ПВХ ($M_n = 1,4 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 4,80$; инициатор — триалкилбор и элементоорганический пероксид; температура полимеризации 15° , характеристическая вязкость до деструкции $[\eta]_0 = 2,60$, а после $- [\eta] = 2,40$). Перекисные радикалы получали низкотемпературным окислением алкильных в соответствии с работой [4]. Анализ исходного ММР проводили при 25° методом ГПХ на приборе GPC-200 фирмы «Waters», используя набор стандартных колонок с размерами пор 10^5 и 10^6 Å. Константы уравнения, связывающего ММ с соответствующим ей элюентным объемом

$$M = D_1 \exp(-D_2 V), \quad (6)$$

определяли экспериментально: константу D_1 — с помощью градуировочных ПС-стандартов, константу D_2 — с использованием значений $[\eta]$ для ПВХ. Характеристическую вязкость растворов полимера определяли на вискозиметре Уббелоде. Средневязкостную ММ рассчитывали по соотношению $[\eta] = 4,5 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,77}$ [5]. Численные расчеты проводили на персональном компьютере «Электроника МС 0502».

Поскольку при ГПХ-анализе информация о ММР содержится в хроматограмме $\bar{F}(V)$, представляющей собой дифференциальную зависимость массы полимера в образце от логарифма ММ, на составляющие экспоненциальные распределения целесообразнее разлагать именно последнюю, не пересчитывая ее в массовую функцию $F(M)$. Выражение, описывающее разложение хроматограммы, аналогично формуле (3)

$$\bar{F}(V) = \int_0^{+\infty} \bar{U}(V') \bar{G}(V, V') dV', \quad (7)$$

где подынтегральные функции \bar{U} и \bar{G} имеют тот же смысл, что и функции U и G в уравнении (3). Переход от экспоненциальной функции распределения $G(M, M')$ к функции $\bar{G}(V, V')$ осуществляется по формуле (6) с учетом соотношения $GdM = \bar{G}dV$.

Для решения интегрального уравнения (7) использовали итерационный алгоритм, предложенный в работах [6, 7] и описываемый схемой

$$\bar{U}_{n+1}(x) = \frac{\bar{F}(x) \bar{U}_n(x)}{\int \bar{U}_n(x') \bar{G}(x, x') dx'} \quad (8)$$

Здесь $\tilde{U}_n(x)$ — n -е приближение к искомой функции $\tilde{U}(x)$. Формула (8) была положена в основу рабочей программы, составленной на алгоритмическом языке ФОРТРАН-IV. За нулевое приближение $\tilde{U}_0(x)$ принимали исходную гель-хроматограмму.

В целях повышения точности расчета исходную хроматограмму, заданную в виде массива 75 чисел, сглаживали по формуле $\tilde{F}(V_k) = -0,5(\tilde{F}(V_{k+1}) + \tilde{F}(V_{k-1}))$, а затем кусочно интерполировали свободными кубическими сплайнами. Специально проведенные модельные расчеты показали, что для широких гладких распределений \tilde{F} погрешность вычисления \tilde{U} по формуле (8), определяемая как $\varepsilon_n = \|\tilde{U}_n - \tilde{U}\| / \|\tilde{U}\|$, минимальна для четвертой итерации и не превышает в этом случае 2,5 %.

Применение изложенного метода расчета для количественного определения степени деструкции ПВХ дает следующее значение концентрации разрывов: $S = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Относительная погрешность вычислений составляет 4,2 %. Погрешность оценивали по формуле $\delta = |[\eta]_0 - [\eta]_0^*| / [\eta]_0$, где значение вязкости $[\eta]_0^*$ рассчитывали в соответствии с формулой (5) при использовании вместо функции $U'(M)$ функции $U(M)$. Использование в этом случае соотношения (2) приводит к значению S , завышенному в ~1,8 раза, а метод, предложенный в работе [2] для широкого ММР, — к значению, заниженному в 1,6 раза.

Таким образом, данный метод при своей относительной простоте (информация о ММР требуется только для исходного образца, для деструктированного же достаточно знания характеристической вязкости его раствора) дает высокую точность вычислений и может быть успешно использован для анализа деструкции полимеров с широким ММР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. 676 с.
2. Лисицкий В. В., Янборисов В. М., Берлин А. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 931.
3. Берлин А. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.
4. Ivanov V. B., Zhuravlev M. A. // Polymer Photochem. 1986. V. 7. № 1. P. 55.
5. Bohdanecky M., Solc K., Kratochvil D., Kolinsky M., Pyska M. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 2. P. 343.
6. Smith W. N. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 5. P. 639.
7. Ishige T., Lee S.-I., Hamielec A. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. № 7. P. 1607.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.04.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 С. С. Шейко, Э. Ф. Олейник

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТАХ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ НАГРЕВАНИИ

Исследовали восстановление остаточной деформации в монокристаллических матах ПЭ при нагревании. Образцы одновременно сжимали в диапазоне $-140 \dots +25^\circ$. Температура, при которой начинается восстановление, всегда соответствует температуре деформирования, значительная доля (до 25–30%) остаточной деформации восстанавливается ниже температуры плавления и, по-видимому, не связана прямо с размораживанием известных для ПЭ типов молекулярной подвижности. Таким образом, деформационное поведение матов монокристаллов ПЭ имеет много общего с поведением стеклообразных полимеров.

Недавно новые интересные данные о природе пластичности стеклообразных полимеров были получены из анализа кривых восстановления остаточной деформации при нагревании [1–4]. Представляют несомненный