

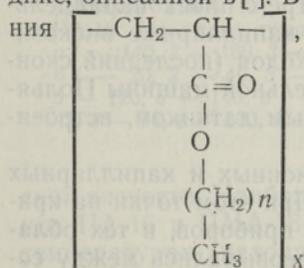
Т. ПООЛАК, А. МАЛКИН, В. ШИБАЕВ, Н. ПЛАТЭ, Г. ВИНОГРАДОВ

РЕОЛОГИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ С ДЛИННЫМИ БОКОВЫМИ ОТВЕТВЛЕНИЯМИ

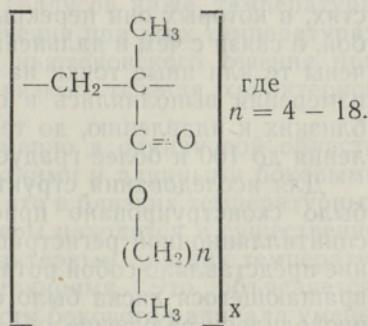
Внимание многих исследователей привлекли линейные полимеры с боковыми ответвлениями, расположенными в каждом мономерном звене вдоль основной цепи, длина которых достигает 18 атомов углерода, что придает соединениям такого типа многие специфические особенности строения и свойств [1-9]. Основным структурным фактором, предопределяющим свойства полимеров такого строения, является склонность боковых ответвлений к структурообразованию, оказывающая влияние также и на конформацию главной цепи. Исходя из определяющей роли структурообразования в проявлении вышеуказанного типа полимеров, основное внимание уделялось изучению твердого состояния этих объектов. Однако и высокоэластические свойства этих полимеров весьма специфичны [7], что связано с энергетическими взаимодействиями боковых ответвлений. Можно полагать, что особенности строения этих полимеров сохраняются и при более высоких температурах, когда отчетливо проявляются их способности к вязкому течению. Сказанное и определяет задачу настоящей работы, где исследовались два ряда соединений — полиэфиры алкилакриловой (ПА) и алкилметакриловой (ПМА) кислот с различным числом атомов углерода в боковом алкильном радикале. Это исследование позволит дополнительно рассмотреть влияние разветвленности полимерной молекулы на реологические свойства расплавов сопоставляемых полимеров.

Экспериментальная часть

Мономеры, использованные в настоящей работе, получены по методике, описанной в [9]. В исследованную серию ПА входили образцы строения



Серия ПМА включала образцы строения



В дальнейшем образцы обозначены буквами, показывающими принадлежность к тому или иному ряду, и цифрой, соответствующей количеству атомов углерода в алкильном радикале. Полимерные образцы акрилового (ПА) и метакрилового (ПМА) рядов были получены фотополимеризацией соответствующих мономеров в 50%-ном растворе гексана без инициатора в отличие от [9], где полимеризация осуществлялась в растворе хлороформа в присутствии перекиси бензоила. Полимеризация проводилась от 20 до 50 ч в зависимости от вида получаемого полимера. Полученные растворы полимеров в гексане подвергались четырехкратному переосаждению метанолом с целью удаления непрореагировавшего мономера. ИК-спектры полученных полимеров не содержали соответствующей связи $\text{CH}_2=\text{CH}-$ полосы поглощения при 1640 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии мономера в полимере. Варьируя условия синтеза (время облучения УФ-светом), пытались получить образцы для реологических исследований по возможности с близким молекулярным весом (таблица).

Некоторые показатели характеристики полимеров с боковыми ответвлениями

Полимер	Формула	Растворитель	Температура, °С	Характеристическая вязкость $\frac{dl}{g}$	Мол. вес. $M \cdot 10^{-5}$
ПА-4	$[\eta]=7,15 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,75}$	Ацетон	25	1,55	8,3
ПМА-4	$[\eta]=1,56 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,81}$	Метилэтилкетон	23	1,20	9,8
ПА-10	$[\eta]=1,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,65}$	Гептан	21	—	—
ПМА-10	—	—	—	1,04	—
ПА-16	$[\eta]=1,38 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,62}$	Гептан	21	0,55	6,3
ПМА-16	$[\eta]=3,92 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,75}$	Гептан	21	0,91	8,1
ПА-18	$[\eta]=2,5 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,75}$	Гептан	30	0,43	5,0

Измерения реологических свойств расплавов выполнялись с использованием широкого комплекса приборов и методов. Основные измерения проводились на ротационном эластовискозиметре РЕВ-1 с рабочим узлом типа конус-плоскость [10, 11] и сдвигом пластометре с плоскопараллельными пластинками. Кроме того, использовались капиллярные вискозиметры постоянных давлений [12] и постоянных расходов (последний сконструирован на основе привода и станины испытательной машины Поляни). Давление в цилиндре измерялось мембранным датчиком, встроенным в дно поршня.

Результаты измерений, проводимых на ротационных и капиллярных приборах, обрабатывались обычными методами. При этом точки на кривых течения, полученные при помощи различных приборов, в тех областях, в которых они перекрывались, хорошо согласовывались между собой, в связи с чем в дальнейшем метод, при помощи которого были получены те или иные точки на кривых течения, указывать не будет. Все измерения выполнялись в области температур, начиная с температур, близких к плавлению, до температур, превышающих температуру плавления до 100 и более градусов.

Для исследования структурных превращений при сдвигом течении было сконструировано приспособление к дифрактометру УРС-50И со сцинтилляционной регистрацией и излучением $\text{CuK}\alpha$. Это приспособление представляло собой ротационное устройство типа диск-диск. В центре вращающегося диска было сделано небольшое отверстие, через которое проводилось облучение образца. Интенсивность рентгеновского рассея-

ния измеряли для угла $4\alpha 21^\circ 12'$, который был рассчитан по уравнению Вульфа-Брэгга для межплоскостного расстояния $d=4,19 \text{ \AA}$ [9]. Длина волны $\lambda=1,54 \text{ \AA}$.

Результаты и обсуждение

Кривые течения, построенные в координатах $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ (τ — напряжение и $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига), приведены на рис. 1 для ПА и на рис. 2 — для ПМА. По этим рисункам выявляются следующие характерные особенности полученных результатов. Для некристаллизующихся полимеров (ПА-4, ПМА-4, ПА-10, ПМА-10) характерна резко выраженная аномалия вязкости во всем исследованном диапазоне переменных, не имеющая тенденций к переходу в область ньютоновского течения при низких скоростях сдвига, и кривые течения во всем диапазоне $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ удовлетворительно описываются степенным законом Оствальда, при этом в области низких скоростей эффективная вязкость даже при максимально изученных температурах достигает 10^8 пз . Для полимеров с длинными боковыми ответвлениями в области температур, превышающих $T_{пл}$, характерны кривые течения с относительно более слабо выраженной аномалией вязкости и довольно легко достигаемой областью наибольшей ньютонов-

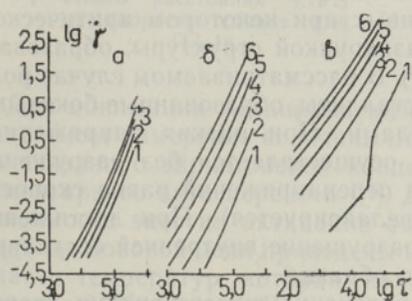


Рис. 1. Кривые течения полиалкилакрилатов ПА-4 (а), ПА-10 (б) и ПА-16 (в) при температурах, $^{\circ}\text{C}$: а 1 — 140, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 200; б 1 — 45, 2 — 70, 3 — 100, 4 — 120, 5 — 120, 6 — 140; в 1 — 35—40, 2 — 42, 3 — 70, 4 — 100, 5 — 120, 6 — 140.

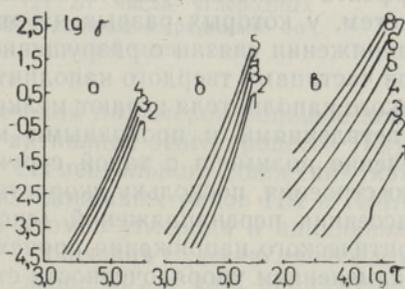


Рис. 2. Кривые течения полиалкилметакрилатов ПМА-4 (а), ПМА-10 (б) и ПМА-16 (в) при температурах, $^{\circ}\text{C}$: а 1 — 140, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 200; б 1 — 45, 2 — 70, 3 — 100, 4 — 120, 5 — 140; в 1 — 15—20, 2 — 21, 3 — 30, 4 — 50, 5 — 70, 6 — 100, 7 — 120, 8 — 140.

ской вязкости. Наиболее интересной особенностью кривых течения образцов ПА-16 и ПМА-16 является сохранение возможности течения и при температурах, находящихся на несколько градусов ниже температуры плавления, а также появление на кривых течения при этих температурах скачка, отделяющего область практически ньютоновского течения при низких напряжениях от области аномально-вязкого течения, характерной и для более высоких температур.

Различие в форме кривых течения примерно в одинаковой области скорости деформации для образцов с короткими и длинными боковыми ответвлениями, по-видимому, связано с тем, что в близких температурных областях измерений сопоставляемые полимеры находятся в существенно различных состояниях по отношению к характерным для них температурам переходов между физическими состояниями. Это объясняется, во-первых, тем, что с ростом длины алкильного бокового радикала умень-

шается температура стеклования, так что, например, полимер ПА-4 при 140° находится гораздо ближе к своей $T_{ст}$, чем ПА-16. Во-вторых, тем, что длина цепи полимера с коротким алкильным радикалом больше, чем эквимолекулярного полимера с длинными боковыми ответвлениями, так что при одинаковом молекулярном весе число сегментов в сопоставляемых образцах оказывается существенно различным. Указанные два фактора и приводят к тому, что у полимеров с длинными алкильными радикалами вязкость в изотермических условиях оказывается существенно меньшей и аномалия вязкости выражена значительно слабее, чем у полимеров с короткими боковыми ответвлениями.

Что касается скачка на кривых течения при переходе от ньютоновского режима в области аномального течения, то для расплавов полимеров подобного эффекта ранее никогда не наблюдалось. Это явление не следует связывать со срывом [13, 14], характерным для монодисперсных полимеров и связанным с переходом из текущего в высокоэластическое состояние. Различие между этими явлениями связано не только с существенно разными уровнями напряжения, при которых наблюдается скачок, но и с прекращением течения при срыве, а в данном случае при напряжениях, больших, чем соответствует скачку, происходит обычное устойчивое течение, характерное для полимерных жидкостей.

Можно полагать, что наиболее близкой аналогией для обнаруженного эффекта является существование скачка на кривых течения полимерных систем, у которых разрыв на этих кривых при некотором критическом напряжении связан с разрушением квазихрупкой структуры, образованной частицами твердого наполнителя [15]. В рассматриваемом случае роль такого наполнителя играют мелкие кристаллиты, образованные боковыми ответвлениями и проходными молекулами. При низких напряжениях течение полимера с такой структурой осуществляется без разрушения его строения, поскольку скорость роста перенапряжений равна скорости рассеяния перенапряжений (система релаксируется). При достижении критического напряжения происходит разрушение внутренней структуры с изменением упорядоченности строения образца.

Высказанное предположительное объяснение существования скачка на кривых течения расплавов ПА-16 и ПМА-16 было подтверждено прямыми рентгеноструктурными исследованиями деформируемого образца. Для этого измерялась интенсивность рассеяния рентгеновского излучения под углом $2\alpha = 10^\circ 36'$, отвечающим величине межплоскостного расстояния в $4,19 \text{ \AA}$, характерного для гексагональной упаковки ПА боковых цепей [4-6, 9]. Влияние скорости деформации на интенсивность рентгеновского рассеяния показано на рис. 3 для ПА-16 при температурах, близких к $T_{пл}$. Измерения показали, что при низких скоростях сдвига, находящихся ниже области скачка, интенсивность рассеяния не зависит от скорости сдвига. В области скоростей сдвига, соответствующих скачку кривых течения (рис. 1), т. е. резкому падению вязкости полимера, наблюдается существенное снижение интенсивности рассеяния, которая при дальнейшем увеличении скорости сдвига продолжает снижаться, хотя изменение интенсивности рассеяния с ростом скорости сдвига здесь выражено значительно слабее, чем в области скачка. При сравнении численных значений скоростей сдвига, приведенных на рис. 1 и 3, следует иметь в виду некоторую неопределенность условий деформирования в обсуждаемом эксперименте, впрочем, несущественную для нашей работы.

Обсуждаемое явление течения частично закристиализованных расплавов ПА и ПМА по своей природе близко к описанному в работе [16] случаю течения частично закристиализованного полиэтилена. Однако существенно новым фактом, установленным в настоящей работе, явля-

ется обнаружение скачка на кривых течения, что позволяет формально сопоставить частично закристаллизованные и наполненные полимерные системы, а также обнаружение прямого доказательства того, что при течении частично закристаллизованных полимеров происходит разрушение их кристаллической структуры.

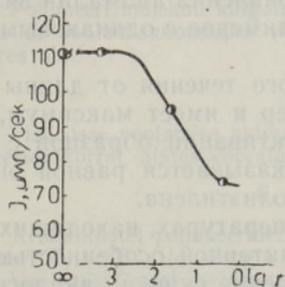


Рис. 3. Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния для межплоскостного расстояния 4,19 Å от скорости сдвига для ПА-16.

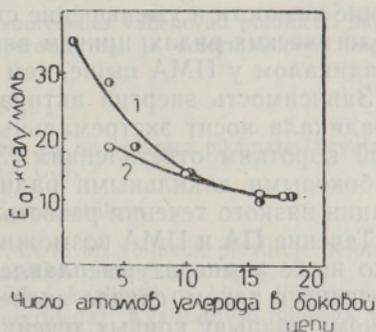


Рис. 4. Зависимость энергии активации вязкого течения полиалкилметакрилатов (1) и полиалкилакрилатов (2) от числа углеродных атомов в алкильном радикале боковой цепи.

Для понимания механизма вязкого течения полимеров большое значение имеет измерение величины энергии активации этого процесса (E_a), что связано с эйринговской концепцией сегментального движения как элементарного акта переноса [17]. Для исследованных рядов ПА и ПМА зависимости энергии активации от числа атомов углерода в алкильном радикале боковой цепи приведены на рис. 4. Значения E_a вычислялись для области температур, которая находится выше $T_{пл}$ и для напряжения сдвига $\tau = 10^4$ дин/см². Что касается кривых на рис. 1 и 2, построенных для температуры, находящейся на несколько градусов ниже $T_{пл}$, то, если при построении температурной зависимости вязкости в аррениусовских координатах брать значение вязкости, находящееся выше скачка, они будут находиться на общей линейной зависимости $\lg \eta$ от T^{-1} , отвечающей всей области температур. Значение вязкости, соответствующее «неразрушенной» структуре полимера, оказывается явно резко завышенным. Это и понятно, поскольку области ниже скачка отвечает иной механизм течения, чем для всех остальных состояний материала.

Характер кривых на рис. 4 довольно типичен для разветвленных полимеров гребнеобразного строения с различной длиной боковых ответвлений. Такой же падающий характер зависимости E_a от длины цепи в области больших длин наблюдался и для поли- α -олефинов [18]. Характерным для поли- α -олефинов является то, что при длинных боковых алкильных ответвлениях энергия активации равняется 5—7 ккал/моль, которая точно совпадает с величиной энергии активации линейного полиэтилена. В случае такой же длины боковых алкильных ответвлений (16 и 18 углеродных атомов) величина энергии активации для ПА и ПМА равняется 10—11 ккал/моль. Отсюда видно, что E_a у ПА и ПМА выше, чем у соответствующих поли- α -олефинов, это и понятно, поскольку в молекулах ПА и ПМА имеется полярная карбоксильная группа, которая, увеличивая силу взаимодействий между макромолекулами, увеличивает их жесткость и E_a .

Выводы

1. Исследованы вязкостные свойства расплавов эквимолекулярных образцов (ПА) и (ПМА), содержащих в боковой цепи от 4 до 18 атомов углерода.

2. С увеличением длины боковых ответвлений наблюдается резкое снижение вязкости и уменьшение степени проявления аномалии вязкости в гомологических рядах, причем вязкость полимеров с одинаковым боковым радикалом у ПМА выше, чем у ПА.

3. Зависимость энергии активации вязкого течения от длины бокового радикала носит экстремальный характер и имеет максимум, отвечающий коротким ответвлениям. Энергия активации образцов с длинными боковыми алкильными радикалами оказывается равной энергии активации вязкого течения разветвленного полиэтилена.

4. Течение ПА и ПМА возможно при температурах, находящихся несколько ниже температуры плавления. Характерной особенностью кривых течения в таком случае является появление скачка, аналогичного известному разрыву кривых течения расплавов наполненных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Turner-Jones A., Makromolek. Chem., **71**, 1 (1964).
2. Turner-Jones A., Polymer., **6**, 249 (1965); **7**, 23 (1965).
3. Цветков В. Н., Высокомолекул. соед., **A11**, 132 (1969).
4. Платэ Н. А., Шibaев В. П., Петрухин Б. С., Каргин В. А., J. Polymer Sci., **C23**, 37 (1968).
5. Шibaев В. П., Петрухин Б. С., Платэ Н. А., Каргин В. А., Высокомолекул. соед., **A12**, 140 (1970).
6. Платэ Н. А., Шibaев В. П., Высокомолекул. соед., **A13**, 410 (1971).
7. Каргин В. А., Шibaев В. П., Халиков Д. Х., Платэ Н. А., Леменовская А. Ф., Докл. АН СССР, **190**, 76 (1970).
8. Rehberg C., Eisher C., J. Am. Chem. Soc., **9**, 493 (1952).
9. Шibaев В. П., Петрухин Б. С., Зубов Ю. А., Платэ Н. А., Каргин В. А., Высокомолекул. соед., **A10**, 216 (1968).
10. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Рогов Б. А., Малкин А. Я., Конюх И. В., Заводск. лаборатория, **30**, 364 (1964).
11. Толстой Д. М. Коллоидн. ж., **9**, 450 (1947); **10**, 133 (1948).
12. Виноградов Г. В., Прозоровская Н. В., Пластмассы, № 5, 50 (1965); № 10 (1963).
13. Виноградов Г. В., Высокомолекул. соед., **A13**, 294 (1971).
14. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Яновский Б. Г., Борисенкова Е. Г., Ярлыков Б. В., Бережная Г. В., Шаталов В. П., Шалтанова В. Г., Юдин В. П., Высокомолекул. соед., **A14** (1972).
15. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Сабсай Ю. Ю., Николаева Н. Е., В сб.: Проблема тепла и массопереноса, М., 1970, с. 222.
16. Porter R. S., Johnson J. F., J. Appl. Sci., **7**, S. 33 (1963).
17. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948, гл. 9.
18. Wang J. S., Porter R. S., Кнох J. R., J. Polymer Sci., **88**, 671 (1970).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10/1 1972

T. POOLAK, A. MALKIN, V. SIBAJEV, N. PLATE, G. VINOGRADOV

PIKKADE KÜLGAHELATEGA POLOMEERIDE SULAMITE REOLOOGIA

Käsitletakse polüalküülakrülaaside PA ja polüalküülmetakrülaaside PMA reoloogiliste karakteristikate (voolamiskõverad, viskoosse voolamise aktivatsioonienergia) sõltuvust polümeeri molekuli külghela pikkusest. Peamised tulemused kokkuvõtlikul kujul on järgmised:

1. Polümeeri molekuli külghela pikkuse suurenedes vähenevad polümeeri sulami viskoossus ja voolamisanomaalia võrdselel temperatuuridel ja deformatsiooni tingimustes, kusjuures alati

$$\eta_{PMA} > \eta_{PA}$$

2. Viskoosse voolamise aktivatsioonienergia E_a on väiksem pikemate kõrvalahelatega polümeeride korral, alates kõrvalahela pikkusest C_{15} :

$$E_{a PA(PMA)} = E_a \text{ polüetüleen}$$

3. Kristallilistel polümeeridel PA-16 ja PMA-16 on võimalik plastiline deformatsioon tingimusel $T_{def} < T_{sul}$ (analoogia metallide plastilise deformatsiooniga).

4. Voolamiskõverat iseloomustab antud juhul kvalitatiivne hüpe (hargnenud ahelatega polümeeride analoogia täiteainega polümeeridega). Kvalitatiivse hüppega voolamiskõveral kaasneb polümeeri struktuuri muutus, mis on jälgitav röntgeni-difraktsioonimeetodil.

T. POOLAK, A. MALKIN, V. SHIBAYEV, N. PLATE, G. VINOGRADOV

RHEOLOGY OF MELTS OF POLYMERS WITH A LONG SIDE BRANCH

1. The viscous properties of equimolecular melts of polyalkylacrylates (PA) and polyalkylmethacrylates (PMA) were investigated. The samples contained from 4 to 18 C-atoms in a side branch. The measurements were carried out in a wide range of shear rates and temperatures, beginning with just below the melting points of crystallizable polymers.

2. With the increasing length of in a side branch viscosity falls and the degree of the viscosity anomaly decreases, the viscosity of PA being lower than that PMA with the same side radical.

3. The dependence of activation energy of the viscous flow upon the length of a side radical has an extreme form with the maximum for polymers with short branches. The activation energy of polymers with very long branches is close to that of branched polyethylene.

4. The flow of PA and PMA is possible even at a temperature lying somewhat below the melting point. In those cases one can see a characteristic discontinuity of flow curves, analogous to the known jump in the flow curves of highly filled polymer systems.