

УДК 541.64:539.3

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ
ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТОВ И ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ**

***Н. А. Платэ, А. Я. Малкин, В. П. Шибаев,
Т. Х. Пюолак, Г. В. Виноградов***

Исследованы вязкостные свойства расплавов полиалкилакрилатов (ПА) и полиалкилметакрилатов (ПМА), содержащих в боковой цепи от 4 до 18 атомов углерода. Показано, что 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 выше у ПМА по сравнению с ПА. Энергия активации вязкого течения E с увеличением длины бокового радикала уменьшается. Максимум отвечает первым членам ряда — полиметилметакрилату и полиметилакрилату. Величина E для полимеров с длинными боковыми алкильными радикалами равна значению E полипропилена в отличие от ряда поли- α -олефинов, для которых E у высших гомологов соответствует E линейного полиэтилена.

Обнаружено, что течение ПА и ПМА с длинными боковыми ответвлениями, способными кристаллизоваться, возможно при температурах, лежащих несколько ниже температуры плавления. Характерной особенностью кривых течения в этом случае является возникновение скачка. Доказано, что появление этого скачка связано с разрушением кристаллической структуры полимера.

В последние годы внимание многих исследователей привлекают полимеры гребнеобразного строения, макромолекулы которых содержат длинные боковые α -алифатические ответвления в каждом мономерном звене [1—9]. Склонность гребнеобразных полимеров к структурообразованию, наиболее четко проявляющаяся в их легкой способности к кристаллизации (даже при атактическом строении макромолекул), находит свое отражение в их физико-механических свойствах и, в частности, в особенностях процессов высокоэластической деформации [10]. Причины такого поведения гребнеобразных полимеров, связанные с особым строением макромолекул, могут быть найдены при изучении их реологических свойств при температурах, позволяющих реализовать способность гребнеобразных макромолекул к вязкому течению.

Исследование динамического поведения полимеров с цепными разветвлениями в условиях реализации сегментальной подвижности в высокоэластическом [10] и вязкотекучем состояниях при наложении механического поля дает возможность получить информацию о поведении основных цепей макромолекул (что в значительной степени затруднено при изучении свойств полимеров в статических условиях) и тем самым определить роль каждой из составляющих компонент гребнеобразной макромолекулы в проявлении физико-механических свойств.

Цель настоящей работы — изучение реологических свойств гребнеобразных полиалкилакрилатов (ПА) и полиалкилметакрилатов (ПМА) и нахождение определенных корреляций между молекулярными параметрами полимеров (длина боковых ответвлений и природа основной цепи при равенстве длины боковых цепей) и их реологическим поведением в расплаве.

Экспериментальная часть

В исследованную серию ПА строения $\left(-\underset{\text{COOR}}{\underset{|}{\text{CH}_2-\text{CH}}}\right)_n$ входили образцы с R=C₄H₉, C₁₀H₂₁, C₁₆H₃₂, C₁₈H₃₇. Серия ПМА строения $\left(-\underset{\text{COOR}}{\underset{|}{\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3}}\right)_n$ включала образцы с R=C₄H₉, C₆H₁₃, C₁₀H₂₁ и C₁₆H₃₃. Ниже образцы полимеров будут обозначаться буквами, показывающими их принадлежность к тому или иному ряду, и цифрой, соответствующей количеству атомов углерода в алкильном радикале.

Образцы ПА и ПМА получали фотополимеризацией соответствующих мономеров в 50%-ных растворах мономеров в гексане при комнатной температуре. Полимеризацию вели в течение 20–50 час. в зависимости от типа используемого мономера. Полученные полимеры подвергали четырехкратному переосаждению метанолом из растворов полимеров в гексане. Варьируя условия синтеза, пытались получить образцы по возможности с близкими значениями степени полимеризации. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрическим методом (таблица).

Молекулярные веса, температуры плавления и температуры стеклования гребнеобразных полимеров [11–15]

Полимер	Коэффициенты уравнения Марка – Хаувинка		Растворитель	T, °C	[η], дЛ/г	M·10 ⁻⁵	T _{пл.} , °C	T _c , °C
	K·10 ⁵	α						
ПА-4	7,15	0,75	Ацетон	25	4,55	8,3	—	-55
ПА-10	1,8	0,65	Гептан	21	1,5	10,0	-55	-60
ПА-16	1,38	0,62	»	21	0,55	6,3	38–40	-80
ПА-18	1,33	0,69	»	30	0,43	5,0	49–51	—
ПМА-4	1,56	0,81	Метилэтилкетон	23	1,20	9,8	—	20
ПМА-10	—	—	Гептан	21	1,04	—	—	-50
ПМА-16	3,92	0,75	»	21	0,91	8,1	22,0	-70

Измерение реологических свойств расплавов выполняли, используя широкий комплекс приборов и методов. Основные измерения проводили на ротационном вискозиметре РЭВ-1 с рабочим узлом типа конус – плоскость [16] и на сдвиговом пластометре с плоскопараллельными пластинками [17]. Кроме того, применяли капиллярный вискозиметр постоянных давлений МВ-2 [18].

Отношение l/d капилляров для измерения вязкости на капиллярном микровискозиметре МВ-2 составляло 11,2; 7,3; 4,3; 2,9 (l – длина и d – диаметр капилляра). Капилляры с меньшим отношением использовали для измерения вязкости при низких температурах.

Результаты измерений, проводимых на ротационных и капиллярных приборах, обрабатывали обычными методами. При этом точки на кривых течения, полученные на различных приборах, в тех областях, в которых данные перекрывались, хорошо согласовывались между собой. Все измерения выполняли в области T>T_c для аморфных полимеров, а для кристаллических полимеров, начиная от области, близкой к плавлению, и вплоть до T>T_{пл.} на 100° и более.

Для исследования структурных превращений при сдвиговом течении было сконструировано приспособление к дифрактометру УРС-50И со спиритуляционной регистрацией и излучением Cu K_α (λ=1,54 Å). Это приспособление представляло собой ротационное устройство типа диск – диск. В центре врачающегося диска было сделано небольшое отверстие, через которое излучение от источника попадало на образец. За характеристику скорости сдвига, при которой проводили измерения интенсивности рассеяния I, принимали значения, отвечающие краю отверстия.

Результаты и их обсуждение

Из данных рис. 1 можно выявить следующие характерные особенности изученных систем. Для некристаллизующихся полимеров (ПА-4, ПМА-4, ПА-10, ПМА-10) типична резко выраженная аномалия вязкости во всем исследованном диапазоне переменных, без тенденции к переходу в область ньютоновского течения при низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$. При этом в области низких скоростей эффективная вязкость даже при максималь-

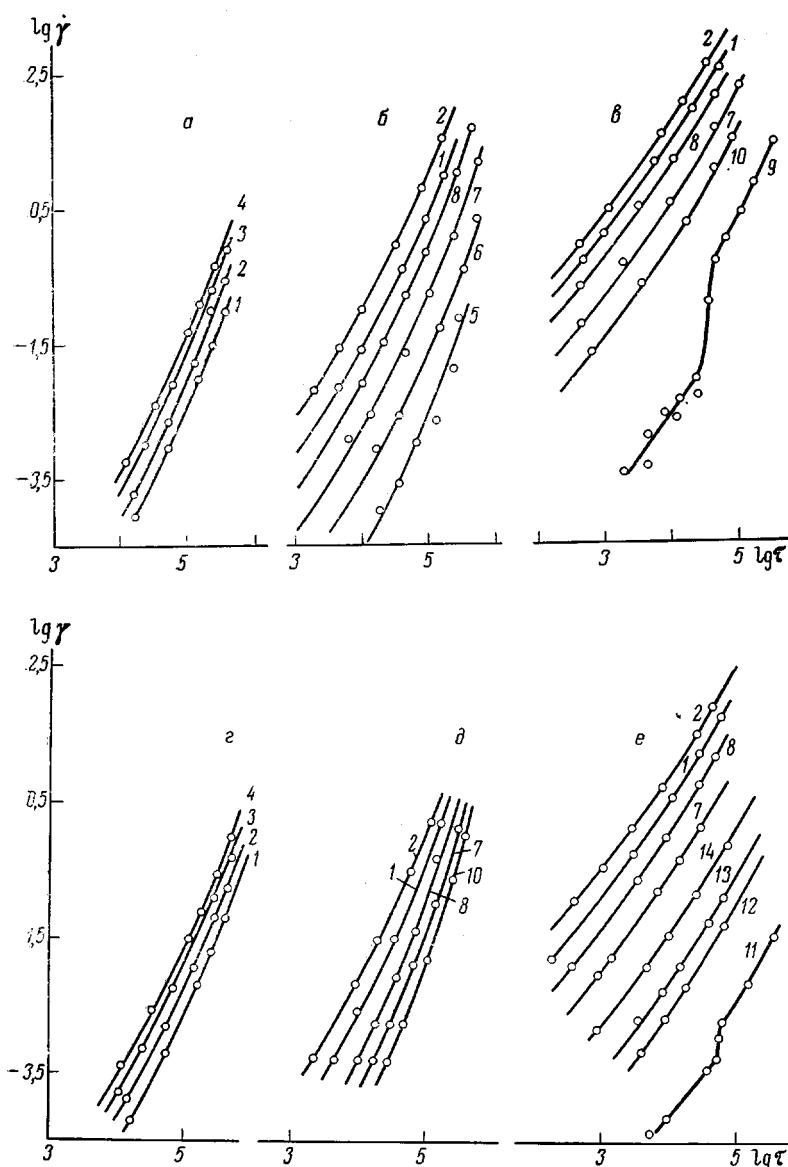


Рис. 1. Кривые течения ПА-4 (а); ПА-10 (б); ПА-16 (в); ПМА-4 (д); ПМА-10 (е) при 120 (1); 140 (2); 160 (3); 180 (4); 20 (5); 40 (6); 70 (7); 100 (8); 35–40 (9); 45 (10); 15–20 (11); 25 (12); 30 (13) и 50° (14)

ных изученных температурах достигает 10^8 пуз. Для полимеров с более длинными боковыми ответвлениями (ПА-16, ПА-18, ПМА-16, ПМА-18) в области $T > T_{\text{пл}}$ наблюдаются кривые течения с относительно слабо выраженной аномалией вязкости и довольно легко достигаемой областью наибольшей ньютоновской вязкости.

Наиболее интересной особенностью кривых течения образцов ПА-16 и ПМА-16, а также ПА-18 и ПМА-18 является сохранение возможности течения при температурах, лежащих на несколько градусов ниже $T_{\text{пл}}$, и появление при этих температурах скачка на кривых течения, отделяющего область практически ньютоновского течения при низких напряжениях от области аномально вязкого течения, характерной и для более высоких температур.

Различие в форме кривых течения в примерно одинаковой области скоростей 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 температу-

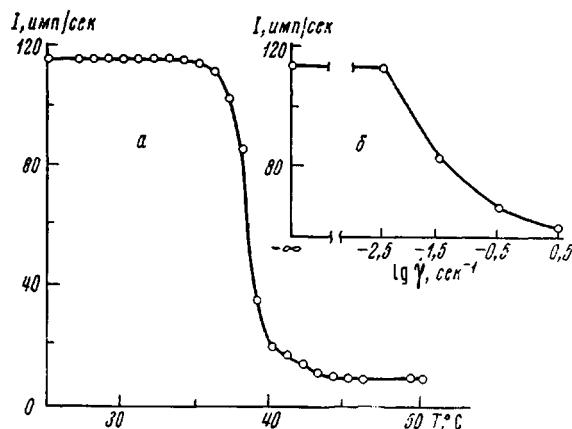


Рис. 2. Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния для межплоскостного расстояния 4,19 Å ПА-16 от температуры (а) и скорости сдвига при 35° (б)

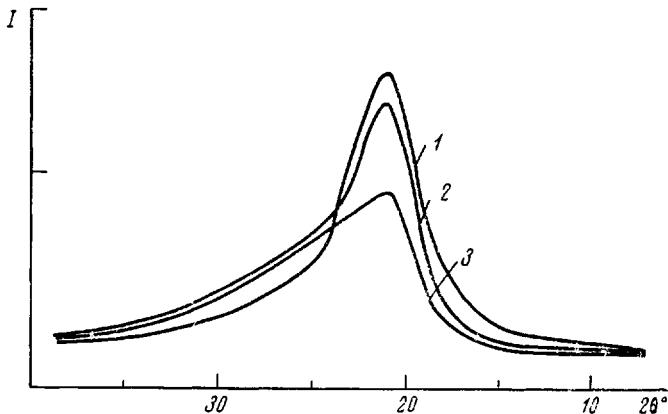


Рис. 3. Результаты фотометрирования дебаевского кольца с $d=4,19$ Å на рентгенограмме ПА-18, подвергнутого деформации при $\lg \gamma=2,5$ (1), $-1,5$ (2) и $-0,5$ (3)

рам переходов между физическими состояниями. Это объясняется тем, что с ростом длины алкильного бокового радикала понижается T_c , например, полимер ПА-4 при 140° находится гораздо ближе к своей T_c , чем ПА-16. Последнее приводит к тому, что у полимеров с длинными боковыми 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 течения к области аномально вязкого течения, то для расплавов полимеров подобного эффекта ранее не наблюдалось. Это явление не следует отождествлять со срывом, описанным в [19] для монодисперсных полимеров и связанным с переходом из текучего в высокоэластическое состояние. Различие между этими явлениями связано не только с существенно разными уровнями напряжения, при которых наблюдается скачок, но и с тем, что при срыве течение прекращается; в данном же случае при напря-

жениях, больших, чем отвечающих скачку, имеет место обычное устойчивое течение, характерное для полимерных жидкостей.

Можно полагать, что наиболее близкой аналогией для обнаруженного эффекта являются особенности механических свойств так называемых

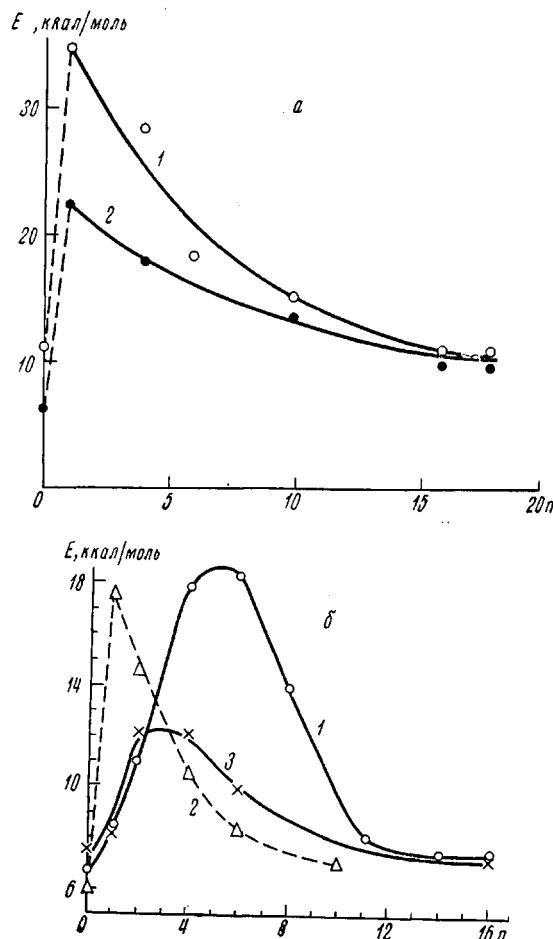


Рис. 4. Зависимость энергии активации вязкого течения ПМА (1) и ПА (2) (а), а также поли- α -олефинов (б) от числа углеродных атомов в алкильном радикале боковой цепи по данным настоящей работы (а) и работ [25] (1), [26] (2) и [27] (3) (б)

пластических кристаллов [20], в которых возможны переходы высших порядков и вследствие этого изменение молекулярной подвижности. Для пластических кристаллов изменение «вязкости» происходит при некоторых характерных значениях температуры. Плавление кристаллической фазы, образованной боковыми цепями в гребнеобразных полимерах, по существу, сходно с переходом высшего порядка в пластических кристаллах низкомолекулярных веществ. Особенностью полученных результатов является обнаружение нового факта — скачкообразное изменение подвижности в изотермических условиях под действием механических напряжений. Можно полагать, что при достижении критического напряжения происходит такой же переход, как и при повышении температуры. При низких напряжениях течение полимеров осуществляется без существенного разрушения структуры; при повышении напряжения происходит разрушение структуры, сопровождающееся скачкообразным падением вязкости системы.

Обсуждаемое явление течения частично закристаллизованных расплавов ПА и ПМА по своей природе близко к описанному в работе [21] слу-чаю течения частично закристаллизованного полиэтилена.

Высказанное предположительное объяснение существования скачка на кривых течения расплавов ПА-16, ПМА-16 как следствия разрушения кристаллической структуры полимера подтверждается прямыми рентгеноструктурными исследованиями деформируемого образца. Для этого изме-рили I под углом $2\theta=21^\circ 36'$, отвечающим величине межплоскостного рас-стояния в $4,19 \text{ \AA}$, которое характерно для гексагональной упаковки ПА боковых цепей [7]. На рис. 2, а показана зависимость интенсивности рас-сеяния от температуры, по которой можно судить о наличии фазового пе-рехода и значении температуры плавления полимера. Влияние скорости деформации на интенсивность рентгеновского рассеяния при температуре, лежащей на $2-3^\circ$ ниже $T_{\text{пл}}$ для ПА-16, показано на рис. 2, б. При низких скоростях сдвига, лежащих до области скачка, I не зависит от $\dot{\gamma}$; в области скоростей сдвига, отвечающих скачку на кривых течения рис. 1, а—в (т. е. резкому падению вязкости полимера), наблюдается существенное сниже-ние I , которое при дальнейшем возрастании $\dot{\gamma}$ продолжает снижаться симбатно уменьшению вязкости полимера. При сравнении численных зна-чений $\dot{\gamma}$ на рис. 1, а—в и на рис. 2, б следует иметь в виду некоторую неопределенность условий деформирования в обсуждаемом здесь качест-венном эксперименте. Для целей настоящего рассмотрения наиболее важ-ным фактом является полная аналогия кривых на рис. 1, что подтвержда-ет высказанное выше предположение о фазовом переходе как причине скачка на кривых течения полимеров с длинными боковыми ответвле-ниями.

Данные рис. 2 иллюстрируются результатами фотометрирования по экватору рентгенограмм (рис. 3), снятых при $\dot{\gamma}$, соответствующих $\dot{\gamma}$ в областях до и после скачка на кривых течения. Из этих рентгенограмм видно уменьшение резкости рефлексов дебаевского кольца с $d=4,19 \text{ \AA}$ и уси-ление аморфного гало по мере возрастания скорости деформирования.

Прямая корреляция, существующая между характером падения вяз-кости и изменением рентгенограмм в зависимости от скорости деформа-ции, позволяет с уверенностью считать структурные превращения, про-исходящие вследствие деформирования образца, причиной наблюденных особенностей кривых течения на рис. 1, а—в в области, близкой к $T_{\text{пл}}$ об-разцов. С этим же согласуется и меньшая величина скачка для ПМА-16 (рис. 1, г, е) по сравнению с ПА-16, поскольку согласно [7] дефектность кристаллитов ПМА-16 существенно выше, чем ПА-16.

Для понимания механизма вязкого течения высокополимеров большое значение имеет оценка величины энергии активации этого процесса E , свя-занной с эйринговской концепцией сегментального движения как элемен-тарного акта переноса [22]. Для исследованных рядов ПА и ПМА зави-симости E от числа атомов углерода в алкильном радикале боковой цепи n показаны на рис. 4. Значения E вычисляли для области температуры, лежа-щей выше $T_{\text{пл}}$, и для напряжения сдвига $\tau=10^4 \text{ дин}/\text{см}^2$. Что касается кри-вых на рис. 1, построенных для температуры, лежащей на несколько граду-сов ниже $T_{\text{пл}}$, то если при построении температурной зависимости вязкости в аррениусовских координатах брать значение вязкости, лежащее выше скачка, оно ложится на общую линейную зависимость $\lg \eta$ от T^{-1} , отвечаю-щую всей области температур. Если же рассматривать значение вязкости, отвечающей «неразрушенной» структуре полимера, то оно оказывается явно резко завышенным. Это понятно, поскольку области ниже скачка отвечают иной механизм течения, чем для всех остальных состояний материала.

В качестве исходных членов рассматриваемых рядов приняты полиэти-лен и полипропилен, не содержащие длинных боковых ответвлений. Соглас-но [23—25], значения E для них составляют ~ 6 и $\sim 11 \text{ ккал}/\text{моль}$ соотв-тственно.

Введение в боковую цепь сложноэфирной группы приводит к резкому возрастанию энергии активации вязкого течения, что видно из сравнения значений E для полипропилена с полиметилметакрилатом и линейного полиэтилена с полиметилакрилатом. Но увеличение длины алкильного радикала в ПМА и ПА приводит к постепенному снижению энергии активации вязкого течения.

В предельном случае длинных алкильных ответвлений величины E как для ряда ПА, так и для ПМА оказываются достаточно близкими (10–13 ккал/моль), что отвечает значениям E для полипропилена или разветвленного полиэтилена. По-видимому, эта аналогия не случайна и связана с близостью элементарных актов переноса в сравниваемых случаях. Для гребнеобразных полимеров по мере увеличения длины алкильного радикала происходит изменение основного элементарного акта переноса, обусловливающего необратимое перемещение цепи,— от перескока сегмента основной цепи к активационно более выгодному перескоку длинных и гибких алкильных радикалов, которые «тянут» за собой всю цепь.

Полученные для исследованных рядов зависимости энергии активации от длины бокового алкильного радикала полезно сравнить с известными из литературы данными по значениям E для поли- α -олефинов. Соответствующие данные по [25–27] представлены на рис. 4, б. Следует заметить, что данные различных авторов для поли- α -олефинов с короткими боковыми ответвлениями не совпадают. Это может быть связано со спецификой условий синтеза, принятых разными авторами, что может приводить к неконтролируемому возникновению случайных длинноцепочечных ответвлений, сильно влияющих на значения энергии активации вязкого течения. Что же касается общего характера зависимости E от n , то он аналогичен для поли- α -олефинов и исследованных нами рядов ПА и ПМА. Обращает на себя внимание только различие в предельном значении величины E для образцов с очень длинными алкильными радикалами — оно составляет ~6 ккал/моль для поли- α -олефинов и 10–11 и 12–13 ккал/моль ПА и ПМА соответственно. Если полагать, что для всех трех рядов, когда длина бокового радикала достаточно велика, определяющим становится его сегментальное движение, то указанное различие должно быть отнесено к характеру связующего звена основной и боковой цепей.

Наличие полярной сложноэфирной группы в макромолекулах ПА и ПМА, способствующей усилию внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий, является причиной более высоких значений E исследованных в работе полимеров по сравнению с поли- α -олефинами. Таким образом, способ присоединения алкильных радикалов к основной цепи оказывает влияние на величину активационного барьера движения боковых ответвлений, не меняя молекулярной природы течения гребнеобразных полимеров ряда ПА, ПМА и поли- α -олефинов, который осуществляется, вероятно, по единому механизму.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Turner-Jones, Makromolek. Chem., 71, 1, 1964; Polymer, 6, 249, 1965; 7, 23, 1966.
2. G. N. Tewari, P. Chatterjee, J. S. Aggarwal, Makromolek. Chem., 126, 173, 1969.
3. A. G. Pittman, B. Ludwig, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3053, 1969.
4. H. Ailhaud, G. Gallot, A. Scoulios, Compt. rend., 267, 139, 1968.
5. P. J. Tait, P. J. Liuesey, Polymer, 11, 359, 1970.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А11, 132, 1969.
7. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.

8. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А12, 140, 1970.
 9. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А13, 410, 1971.
 10. В. А. Каргин, В. П. Шибаев, Д. Х. Халиков, Н. А. Платэ, А. Ф. Леменовская, Докл. АН СССР, 190, 376, 1970.
 11. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А14, 1737, 1972.
 12. Л. Н. Андреева, Диссертация, 1971.
 13. J. Fee, W. Port, L. Witnauer, J. Polymer Sci., 33, 95, 1958.
 14. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А13, 414, 1971.
 15. Б. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 322.
 16. Г. Виноградов, И. М. Белкин, А. А. Константинов, С. К. Крашениников, Б. А. Рогов, А. Я. Малкин, И. Ю. Конюх, Заводск. лаб., 30, 364, 1964.
 17. Д. М. Толстой, Коллоидн. ж., 9, 450, 1947; 10, 133, 1948.
 18. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
 19. Г. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, В. П. Шаталов, В. Г. Шалгanova, В. П. Юдин, Высокомолек. соед., А14, 2425, 1972.
 20. Дж. Астон, Сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», 1967, стр. 477.
 21. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 7, 533, 1963.
 22. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйриング, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948, гл. 9.
 23. A. K. Van der Vegt, Plast. Inst. (London) Trans., 32, 165, 1964.
 24. R. A. Mendelson, J. Polymer Sci., B5, 295, 1967.
 25. I. S. Wang, R. S. Porter, J. R. Knox, J. Polymer Sci., 8, A-2, 671, 1970.
 26. R. L. Combs, D. F. Slonaker, H. W. Cooper, J. Appl. Polymer Sci., 13, 526, 1969.
 27. K. Shirayama, T. Matsuda, S. Kita, Makromolek. Chem., 147, 169, 1971.
-