

5. Arpin M., Strazielle C. Caractérisation et propriétés physicochimiques de quelques polyamides aromatiques en solution diluée dans l'acide sulfurique.— C. r. Acad. sci., 1975, v. C 280, N 21, p. 1293.
 6. Папков С. И. Диаграмма состояния системы поли-*n*-бензамид — серная кислота.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 787.
 7. Иовлева М. М., Папков С. И., Милькова Л. И., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Температурно-концентрационные границы жидкокристаллического состояния поли-*n*-бензамида.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 830.
-

УДК 541 (64+24):539.55

СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА И ИНДЕКСА СМАЧИВАНИЯ С ММР РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Платонов М. П., Григоров А. О., Кузнецов А. В.

Известно, что на свойства полимера существенное влияние оказывает молекулярно-массовое распределение. Следовательно, вариацией только ММР можно добиться желаемого комплекса свойств полимера и, решая обратную задачу, можно идентифицировать ММР, определяя какие-либо характеристики полимера, существенным образом зависящие от молекулярной массы [1].

Ниже рассмотрена идентификация ММР разветвленного ПЭ на основе двух базовых характеристик — наибольшей ньютоновской вязкости расплава η и индекса смачивания γ . Эти две величины различным образом зависят от молекулярных параметров полимера. Рассмотрим, например, случай, когда монодисперсный и полидисперсный образцы характеризуются совпадающими значениями наибольшей ньютоновской вязкости расплава, т. е.

$$\eta_{\text{моно}} = \eta_{\text{поли}}, \quad (1)$$

и оценим соотношение между собой их индексов смачивания $\gamma_{\text{моно}}$ и $\gamma_{\text{поли}}$.

Используем в качестве исходных условий четыре соотношения [2, 3]: для монодисперсного образца

$$\eta_i = K_\eta M_i^{3.5} \quad (2)$$

$$\gamma_i = K_\gamma M_i^{-1} \quad (3)$$

и для полидисперсных образцов

$$\lg \eta_{\text{поли}} = \sum_i \Delta w_i \lg \eta_i \quad (4)$$

$$\gamma_{\text{поли}} = \frac{\sum_i \Delta w_i \gamma_i^2}{\sum_i \Delta w_i \gamma_i}, \quad (5)$$

где Δw_i — весовая доля фракций, составляющих полидисперсный образец.

Пусть полидисперсный полимер состоит из n равных по весовой доле монодисперсных фракций, а интегральные кривые распределения $w(\eta)$ и

$w(\gamma)$ нормированы на единицу. Тогда, используя условие (1), запишем

$$\sum_i \lg(K_\eta M_i^{3/5})^{1/n} = \lg(K_\eta M_{\text{моно}}^{3/5}), \quad (6)$$

где $M_{\text{моно}}$ — молекулярная масса монодисперсного образца, характеризуемого значением $\eta_{\text{моно}}$, причем, как следует из уравнения (6)

$$M_{\text{моно}} = \prod_i (M_i^{1/n}) \quad (7)$$

Следовательно, монодисперсный образец имеет значение

$$\eta_{\text{моно}} = \frac{K_\eta}{\prod_i (M_i^{1/n})}, \quad (8)$$

а полидисперсный

$$\eta_{\text{поли}} = \frac{K_\eta \sum_i M_i^{-2}}{\sum_i M_i^{-1}} \quad (9)$$

Используя неравенство Чебышева, можем записать

$$\frac{\eta_{\text{поли}}}{\eta_{\text{моно}}} \geq \frac{1}{n} \left(\sum_i M_i^{-1} \right) \prod_i (M_i^{1/n}) \quad (10)$$

Тогда, применив к соотношению (10) неравенство Коши

$$\frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n} \geq \sqrt[n]{a_1 a_2 \dots a_n},$$

при условии, что $a_i = M_i^{-1}$, имеем

$$\eta_{\text{поли}} / \eta_{\text{моно}} \geq 1 \quad (11)$$

Таким образом, при равном значении наибольшей ньютоновской вязкости расплава монодисперсного и полидисперсного образцов индекс смачивания последнего всегда больше или равен индексу смачивания первого образца.

Следовательно, располагая данными об индексе смачивания γ и наибольшей ньютоновской вязкости η , можно сделать определенные выводы о молекулярном строении полимеров. Рассмотрим оценку ММР по этим характеристикам на примере разветвленного ПЭ.

ПЭ марки 11502-070 по ГОСТ 16337-70 синтезирован в промышленном реакторе автоклавного типа при 500К и давлении $1,5 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Плотность ПЭ $0,918 \text{ г}/\text{см}^3$, индекс расплава $6,3 \text{ г}/10 \text{ мин}$.

Исследовали исходный полидисперсный образец и его фракции. Фракционирование проводили в колбе емкостью 1 л при температуре 361К ступенчатым высаждением триэтиленгликолем из раствора в толуоле в присутствии термостабилизатора в токе аргона [3]. Для повышения надежности данных фракционирование провели трижды.

Вязкость расплава η образцов при различных скоростях сдвига измеряли на реогониометре Вайссенберга с рабочим узлом конус — плоскость диаметром 25 мм и углом при вершине 2° в интервале скоростей сдвига $3 \cdot 10^{-3} \dots 3 \text{ с}^{-1}$ при 423К. Напряжение сдвига и вязкость расплава рассчитывали по известным соотношениям [4]. С целью уменьшения термоокисления ПЭ опыты проводили в потоке аргона.

Для определения индекса смачивания γ образцы прессовали при 420К в виде цилиндров диаметром и высотой по 3 мм, которые затем ставили

торцом на стеклянную подложку и помещали в вакуум на 30 мин при 523К. Значение γ определяли как отношение диаметра круга смоченной расплавом поверхности к диаметру исходного образца [5].

На основании измерения наибольшей ньютоновской вязкости расплава и весовой доли фракций исходного ПЭ была построена нормированная интегральная кривая распределения по вязкости для полидисперсного

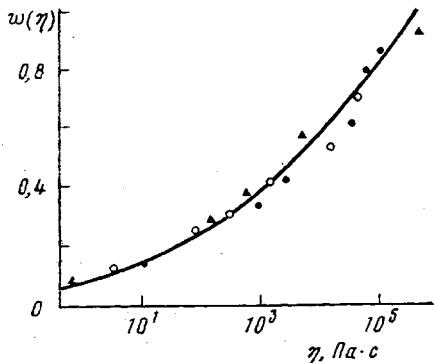


Рис. 1

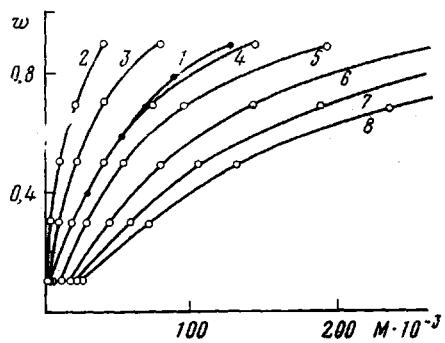


Рис. 3

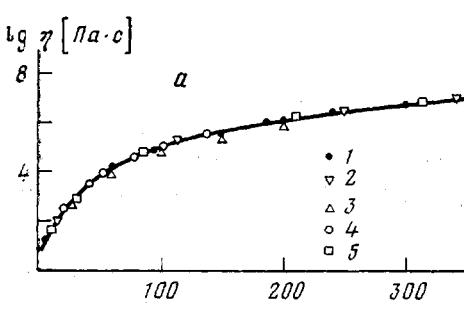


Рис. 2, а

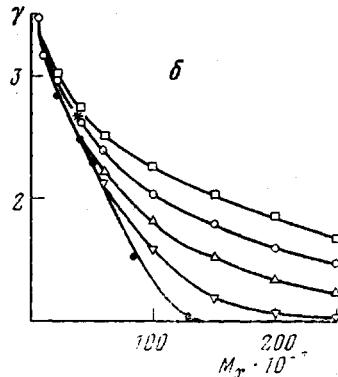


Рис. 2, б

Рис. 1. Интегральная кривая распределения $w(\eta)$ для разветвленного ПЭ. Различные значения соответствуют трем фракционированиям

Рис. 2. Зависимость экспериментальных (1) и расчетных (2-5) значений η (а) и γ (б) от M_x для фракций разветвленного полиэтилена и для модельных распределений Шульца (2), Флори (3), Весслау (4) и Танга (5)

Рис. 3. Экспериментальная кривая ММР (1) и модельные распределения Весслау при $M_x=10\ 000$ (2), $20\ 000$ (3), $40\ 000$ (4), $52\ 000$ (5), $78\ 000$ (6), $102\ 000$ (7), $128\ 000$ (8)

образца (рис. 1). Поскольку связь между η и M фракций установлена [3] (рис. 2, а), то на основании данных рис. 1 и 2, а легко построить интегральную кривую ММР, изображенную на рис. 3 (кривая 1).

На этом же рисунке представлена серия кривых, соответствующих распределению Весслау при различных значениях характерной молекулярной массы M_x (при $w_i=0,5$). Видно, что экспериментальная кривая ММР хорошо совпадает с кривой распределения Весслау при $M_x=40\ 000$.

Пользуясь полученными данными, считали $\lg \eta_{расч}$ и $\gamma_{расч}$ по формулам (4) и (5). Для этого значения $\lg \eta_i$, γ_i и Δw выбирали, используя принцип «графического фракционирования» распределений $w(\eta)$ и $w(\gamma)$, соответ-

ствующих различным молекулярно-массовым распределениям $w(M)$. Используя M_x в качестве параметра определенного типа ММР, можно построить зависимость $\lg \eta(M_x)$ и $\gamma(M_x)$ (рис. 2).

Видно, что зависимость $\lg \eta$ от M для реальных фракций хорошо согласуется с зависимостью $\lg \eta_{\text{расч}}$ от M_x для рассматриваемых модельных распределений Весслау. Аналогичная закономерность, как будет показано ниже, наблюдается и для других типов распределений во всем рассчитанном диапазоне значений M_x , в то время как зависимость γ от M_x для реальных фракций совпадает с расчетной кривой лишь в области малых значений M_x и существенным образом отличается от нее при $M_x > 30000$.

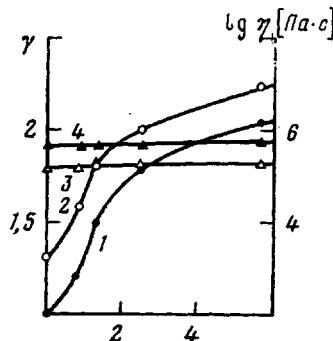


Рис. 4. Рассчитанные зависимости γ (1, 2) и $\lg \eta$ (3, 4) от относительной полидисперсности для $M_x=100000$ (2, 3) и 150000 (1, 4)

значения $\lg \eta_{\text{расч}}$ и $\gamma_{\text{расч}}$ для распределений Танга, Флори и Шульца при $K=2$. Результаты расчета представлены на рис. 2. Видно, что для рассмотренных типов ММР значений $\lg \eta_{\text{расч}}$ практически не зависят от типа распределения, в то время как значения $\gamma_{\text{расч}}$ тем меньше, чем уже распределение, что подтверждает также зависимость γ от относительной полидисперсности $M_{\text{с}}/M_x$ [6] для фиксированных значений $M_x=100000$ и 150000 (рис. 4).

Таким образом, по мере смещения ММР в область больших молекулярных масс вязкость расплава полимера возрастает по закону, определяемому зависимостью $\lg \eta - M_x$ для всех типов распределений, а индекс смачивания убывает тем менее интенсивно, чем более широкое ММР полимера. Последнее обстоятельство обусловлено большей чувствительностью γ к содержанию низкомолекулярных фракций, которых в полидисперсном образце тем больше, чем шире ММР при совпадающем значении M_x . Независимость вязкости расплава от полидисперсности при $M_x=\text{const}$, очевидно, объясняется тем, что при увеличении полидисперсности имеет место одновременное увеличение содержания как высокомолекулярных (увеличивающих вязкость), так и низкомолекулярных (снижающих вязкость) фракций, причем значения $\lg \eta$ и $\lg M$ связаны линейной зависимостью.

Данные рис. 2 можно рассматривать как nomogramмы для определения ММР разветвленного ПЭ на основании только двух характеристик расплава (η и γ), так как зная η , можно оценить значение M_x , а используя значение γ и зависимости, рассчитанные для различных ММР, можно определить тип ММР, т. е. всю кривую ММР. В нашем случае экспериментальная точка, обозначенная звездочкой на рис. 2, б, соответствует исходному образцу, ММР которого описывается распределением Весслау при $M_x=40000$.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Платонов, Б. Г. Беленький, А. В. Кузнецов, В. В. Нестеров, Е. Р. Чичагова, В. А. Шевелев, И. Э. Шехтмайстер, Высокомолек. соед., A21, 2387, 1979.
2. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A20, 522, 1978.
3. М. П. Платонов, И. Н. Андреева, Е. А. Лебедева, Л. А. Чепурко, Пласт. массы, 4, 49, 1976.
4. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов, «Машиностроение», 1967.
5. М. П. Платонов, Высокомолек. соед., B19, 821, 1976.
6. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 2369, 1976.

УДК 541.64:539(199+3)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

Бронников С. В., Веттергенъ В. И., Коржавин Л. Н.

В последнее время в литературе появились отрывочные данные, указывающие на повышенную ориентацию макромолекул полимеров в поверхностном слое толщиной 1–3 $\mu\text{м}$ по сравнению с объемом материала. Так, Флорни методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения установил, что дихроизм некоторых полос в поверхностном слое ориентированной пленки полипропилена несколько выше, чем в объеме [1]. Золотарев с соавт. [2, 3] также при помощи этого метода обнаружил более высокую ориентацию макромолекул на поверхности ориентированного волокна полипиромеллитимида.

В настоящей работе приведены результаты систематического исследования молекулярной ориентации в поверхностных слоях и в объеме полимерных пленок, полученные из данных ИК-спектроскопии поглощения и методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения, при различных степенях ориентационной вытяжки вплоть до предельных (предразрывных). Будет показано, что в поверхностном слое общая молекулярная ориентация, а также ориентация макромолекул в кристаллических и аморфных областях достигают более высоких значений, чем в объеме.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки промышленного производства толщиной 20–50 $\mu\text{м}$ следующих полимеров: изотактического ПП ($M=500\,000$, степень кристалличности 60%, степень изотактичности 86%), ПЭ высокой плотности ($M=100\,000$, степень кристалличности — 73%, разветвленность — 3 CH_2 группы на 1000 атомов углерода), поликарбонат (ПКА) ($M=25\,000$, степень кристалличности — 40%), полипиромеллитимид (ПМ) ($M=100\,000$).

Ориентация полимерных пленок обычно осуществляется путем локального разогревания образца при его контакте с нагревательным элементом («утюгом») [4]. Для наших целей такой способ вытяжки неудобен, поскольку при контакте образца с «утюгом» могут происходить различные явления, влияющие на ориентацию (состояние) поверхности полимера. Поэтому вытяжку полимеров мы осуществляли «безконтактным» способом внутри нагреваемого полого цилиндра. Чтобы обеспечить более однородное прогревание материала по толщине, образцы перед вытяжкой выдерживали в цилиндре в течение нескольких минут. Варьированием температуры нагревания, которая была на 10–20° ниже температуры плавления соответствующего полимера, и величины одноосной растягивающей нагрузки, под действием которой ориентировались образцы, получали пленки с различными степенями ориентационной вытяжки $\lambda=l/l_0$, где l и l_0 — длины ориентированного и исходного образцов соответственно.

ИК-спектры записывали на спектрофотометрах DS-403G и «SPECORD IR-75» в свете, поляризованном с помощью соленоидного поляризатора, имеющего степень поляризации 97%. Для получения спектров поверхностного слоя полимеров были использованы приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения ATR-7 с призмой из герmania 12-кратного отражения и «ATR-SPECORD» с призмой из KRS-5 14-кратного отражения. Угол падения на границу призма — полимер