

конверсия БМА составила 15%. Выделенный полимерный продукт фракционировали, параллельно аналогичным операциям подвергали контрольную смесь гомополимеров ПБМА и ПС. Пленки полимеров помещали в аппарат Сокслета и проводили последовательную экстракцию образцов в течение 5 сут (сначала изопропиловым спиртом, затем циклогексаном). Оказалось, что изопропиловый спирт, являющийся растворителем ПБМА, извлекает последний в значительных количествах лишь из механической смеси гомополимеров. Этот факт указывает на практическое отсутствие гомополимера полимеризуемого мономера, что, как отмечалось выше, вероятно, связано с малой активностью трет-бутиксидрикалов, образующихся при распаде перекисных групп, в реакциях присоединения к двойной связи мономера [7, 8].

Фракции 2–4 (табл. 5) являются блок-сополимерами различного состава с возможной примесью ПС. Содержание последнего, очевидно, определяется соотношением инициируемой и термической полимеризации при синтезе активного ПС. Как следует из табл. 1, при получении макроинициаторов 5, 6 термическая полимеризация практически отсутствует, следовательно, все макромолекулы стирола, полученные в этих условиях, содержат перекисные группы. Таким образом, используя многофункциональные пероксираны, можно получить блок-сополимеры в условиях радикальной полимеризации без заметных количеств гомополимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Тарабарина А. П., Семчиков Ю. Д., Масленников В. П., Александров Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 906.
2. Свешникова Т. Г., Случевская Н. П., Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 857.
3. Свешникова Т. Г., Голубкина Г. Н., Смирнова Л. А., Яблокова Н. В., Случевская Н. П. В кн.: Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, с. 32.
4. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Домчарева Н. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2788.
5. Иванов В. А., Кучанов С. П., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1684.
6. Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1923.
7. Горбатов В. В., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, № 9, с. 2061.
8. Encina M. V., Rivera M., Lissi E. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1709.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
2.IX.1981

УДК 541.64:532.77

#### СВЯЗЬ МЕЖДУ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬЮ И АНОМАЛИЕЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

*Трилисский Е. Е., Малкин А. Я.*

В ряде работ [1–3] указывалось на существование корреляции между аномалией вязкости (неньютоновским поведением), наблюдаемой при установившемся сдвиговом течении растворов и расплавов полимеров, и накапливаемыми обратимыми (высокоэластическими) деформациями. Особенно наглядно это было продемонстрировано для смесей монодисперсных полимеров [4], когда было показано, что расширение ММР одновременно приводит к возникновению как резко выраженного неньютоновского поведения полимера, так и разнообразного проявления его эластичности при

течении. Между тем результаты всех указанных работ носили качественный характер, хотя установление количественной связи между зависимостями эффективной вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  и развивающимися в установившемся сдвиговом течении обратимыми деформациями  $\gamma_e$  представляло бы несомненный интерес и позволило бы понять физический смысл наблюдавшихся эмпирических корреляций.

В настоящей работе предпринята попытка решить эту задачу исходя из простых и достаточно общих соображений и проверить полученную формулу, основываясь на совокупности ранее установленных экспериментальных фактов, касающихся влияния температуры, концентрации раствора и т. п. на характер корреляции между зависимостями  $\eta(\dot{\gamma})$  и  $\gamma_e(\dot{\gamma})$ .

Исходные соотношения, используемые для расчета, представляют собой общие формулы активационной теории вязкого течения, восходящей еще к Френкелю — Эйрингу. Вязкость может быть представлена обычным образом как

$$\eta = A \exp(\varphi/RT), \quad (1)$$

где  $\varphi$  — свободная энергия активации вязкого течения,  $A$  — константа,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Наибольшая newtonовская вязкость  $\eta_0$  выражается таким же способом

$$\eta_0 = A \exp(\varphi_0/RT), \quad (2)$$

где  $\varphi_0$  — «начальное» значение свободной энергии активации.

Основным (и единственным) новым предположением, вводимым в настоящую работу, является то, что уменьшение свободной энергии активации с  $\varphi_0$  до  $\varphi$  при увеличении скорости сдвига до некоторого значения  $\dot{\gamma}$  обусловлено накоплением упругой энергии  $W$  и разность  $\Delta\varphi$  в первом приближении выражается линейным соотношением

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = \beta' W, \quad (3)$$

где  $\beta'$  — «структурный параметр», который (подобно тому, как это предполагается в активационной теории разрушения) характеризует эффективность приложенных напряжений или неоднородность распределения упругой энергии в структуре материала.

Отсюда

$$\eta/\eta_0 = \exp(-\beta' W), \quad (4)$$

где  $\beta' = \beta'/RT$ .

Поскольку  $W$  для нелинейно-упругих сред выражается как

$$W = \int_0^{\tau_e} \tau \cdot d\gamma_e, \quad (5)$$

получаем конечное выражение, связывающее  $\eta(\dot{\gamma})$  с  $\gamma_e(\dot{\gamma})$

$$\eta/\eta_0 = \exp \left( -\beta \int_0^{\tau_e} \tau \cdot d\gamma_e \right) \quad (6)$$

Можно высказывать различные предположения относительно физического смысла формулы (3). Например, можно считать, что снижение свободной энергии активации вязкого течения связано с разрушением узлов флуктуационной сетки зацеплений и с повышением вследствие этого вероятности элементарных актов взаимного проскальзывания макромолекул. Кроме того, изменение  $\varphi$  можно связывать с ориентационными эффектами и с уменьшением продолжительности контакта макромолекулярных клубков. Можно считать формулу (3) просто априорным предположением, отражающим тот факт, что энергетическое состояние различных режимов установившегося течения полимера, представляющего собой систему фи-

зически взаимодействующих частиц, характеризуется величиной запасенной упругой энергии (упругим потенциалом). Но в любом случае представляется разумным сопоставить достаточно простую итоговую формулу (6) с экспериментальными данными.

Сравнение формулы (6) с экспериментом будет основываться на результатах измерений  $\eta(\dot{\gamma})$  и  $\gamma_e(\dot{\gamma})$  для полизобутилена (ПИБ) [1] и растворов ПС в декалине [2] как типичных примеров расплава и растворов полимеров.

На рис. 1 приведены зависимости  $\gamma_e(\tau)$  для ПИБ при различных температурах (a), рассчитанные по ним зависимости  $W(\tau)$  (б) и проведено

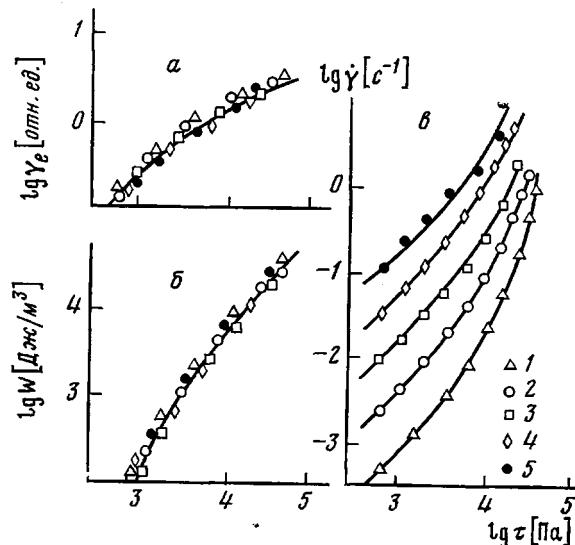


Рис. 1. Зависимость параметров установившегося течения ПИБ высоковязких деформаций (a), накопленной упругой энергии (б) и скоростей сдвига (с) от напряжения сдвига при 295 (1), 313 (2), 333 (3), 353 (4) и 373 К (5). Сплошные линии – кривые, рассчитанные по уравнению (6), точки – экспериментальные данные [1]

сопоставление зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$ , вычисленной по формуле (6), с экспериментальными точками (с). Сплошные линии (рис. 1, б) рассчитанные по уравнению (6), очень хорошо согласуются с экспериментальными точками во всем исследованном диапазоне температур. При этом значение  $\beta$  было взято равным  $0,238 \text{ м}^3/\text{моль}$ , что позволило добиться минимума среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от расчетных кривых. Максимальные отклонения составляют 10%, что не превышает суммарной ошибки измерений вязкости и обратимых деформаций.

Для растворов ПС в декалине удобное обобщенное представление экспериментальных данных достигается, если воспользоваться, как это предполагалось в работе [3], разделением зависимости  $\gamma_e(\dot{\gamma})$  на две функции, одна из которых зависит только от напряжения, а другая (начальный модуль  $G_0$ ) только от концентрации раствора

$$\gamma_e = f(\tau)/G_0(c) \quad (7)$$

Это позволяет представить экспериментальные данные так, как это показано на рис. 2, а, где зависимости  $\gamma_e(\tau)$  для различных концентраций обобщены в виде единой зависимости  $\gamma_e G_0$  от  $\tau$ .

Отсюда

$$W = \int_0^{\tau_e} \tau \cdot d\gamma_e = \frac{1}{G_0(c)} \int_0^{\tau_e} \tau d[f(\tau)], \quad (8)$$

и соответственно должна существовать единая зависимость  $WG_0$  от  $\tau$ , общая для всего диапазона исследованных концентраций. Это положение иллюстрируется рис. 2, б, на котором представлены как зависимости  $W(\tau)$

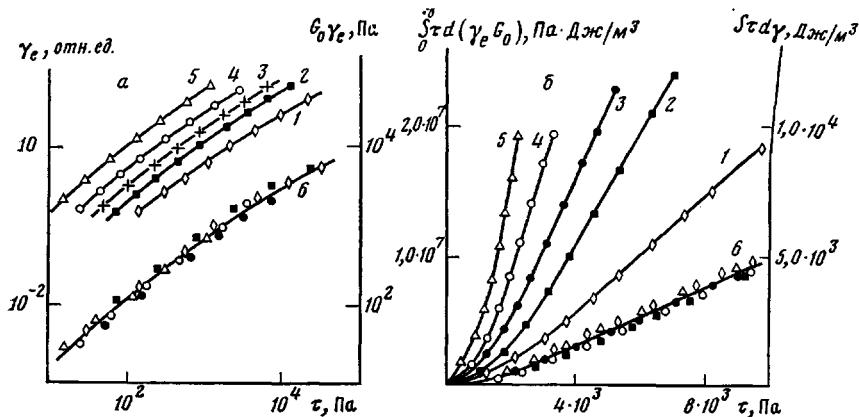


Рис. 2

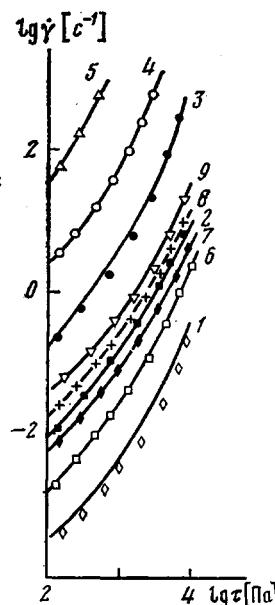


Рис. 2. Зависимости высокоэластических деформаций (а) и накопленной упругой энергии (б) от напряжения сдвига для растворов ПС в декалине (1–5) [2] и их обобщенное представление при 298 К (б). Здесь и на рис. 3 концентрации раствора 0,184 (1); 0,290 (2); 0,380 (3); 0,466 (4) и 0,573 об. долей ПС (5)

Рис. 3. Кривые течения растворов ПС в декалине [2] при 298 (1–5), 313 (6), 323 (7), 333 (8) и 348 К (9). Сплошные линии – кривые, рассчитанные по уравнению (6), точки – экспериментальные данные [2]

Рис. 3

для растворов различных концентраций, так и обобщенная зависимость  $WG_0$  от  $\tau$ .

Использование данных рис. 2, б при их подстановке в формулу (6) позволяет рассчитать зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$  для растворов разных концентраций и разных температур. Сопоставление результатов такого расчета с экспериментальными данными проведено на рис. 3. Очевидно, что формула (6) правильно описывает корреляцию между зависимостями  $\eta(\dot{\gamma})$  и  $\gamma_e(\dot{\gamma})$  для растворов ПС в декалине в диапазоне концентраций от 0,184

до 0,573 и в интервале температур от 295 до 348 К. Значение  $\beta$  было взято во всех случаях одинаковым и равным  $0,724 \text{ м}^3/\text{моль}$ . Максимальное отклонение экспериментальных точек от кривых при этом в худшем случае не превышало 30%.

Таким образом, проведенная обработка экспериментальных данных показывает, что ранее установленная в качественной форме связь между неньютоновским поведением растворов и расплавов полимеров и их упругими (высокоэластическими) свойствами количественно может быть выражена с помощью весьма простого соотношения (6), следующего из общих соображений о линейном влиянии запасаемой упругой энергии на снижение свободной энергии активации вязкого течения. Предполагаемым физическим механизмом, обуславливающим существование такого соотношения, может быть тиксотропное разрушение сетки флуктуационных связей, облегчающее элементарный акт взаимного перемещения макромолекулярных цепей.

В заключение заметим, что использование формулы (6) возможно не только для решения прямой задачи, т. е. для расчета  $\eta(\dot{\gamma})$  по измеренным упругим деформациям, но и для оценки  $W(\tau)$  по результатам измерения вязкости при различных скоростях сдвига; последнее особенно ценно, так как измерение  $\eta(\dot{\gamma})$ , вообще говоря, гораздо более доступно, нежели измерение обратимых деформаций при течении растворов и расплавов полимеров. При этом можно полагать, что параметр  $\beta$  является мерой структурообразования (или гетерогенности флуктуационной сетки) в текущем полимере.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф. В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 206.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Бережная Г. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2793.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф., Забугина М. П. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2002.
4. Малкин А. Я., Жангерева Г. Ж., Забугина М. П., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 572.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»  
Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектно-конструкторский институт  
нефтеперерабатывающей и нефтехимической  
промышленности

Поступила в редакцию  
21.IX.1981

УДК 541.64:532

#### ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Назаров В. Г., Беляков В. К., Манин В. Н.,  
Махмутов Ф. А.*

Для ряда прикладных задач большой интерес представляет увеличение барьерных характеристик полимерных пленок и покрытий по отношению к газам, парам и жидкостям. Для достижения этой цели часто используются композиционные полимерные материалы типа наполненных [1] и многослойных [2] пленок. В первом случае уменьшение проницаемости, как правило, пропорционально объемной доле минерального наполнителя,