

до 0,573 и в интервале температур от 295 до 348 К. Значение β 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 β 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,

т. е. ограничено и часто недостаточно, тогда как во втором случае снижение проницаемости значительно, но трудноразрешимой оказывается проблема обеспечения и сохранения адгезии между слоями в условиях эксплуатации.

Другой путь регулирования барьерных свойств полимерных пленок — их химическая поверхностная модификация. До последнего времени она применялась преимущественно для улучшения смачиваемости, окрашиваемости и адгезионных характеристик полимеров [3]. Так, прививка на поверхность ПЭ-пленок полиакриловой кислоты [4] незначительно изменяет

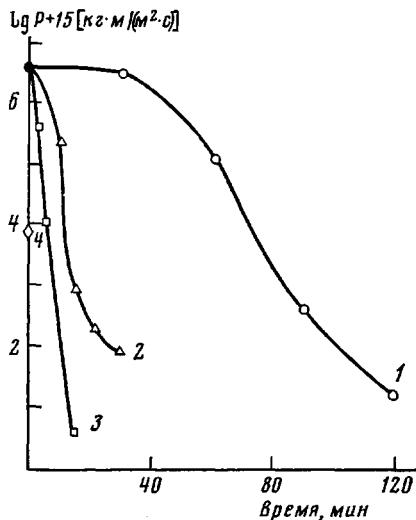


Рис. 1

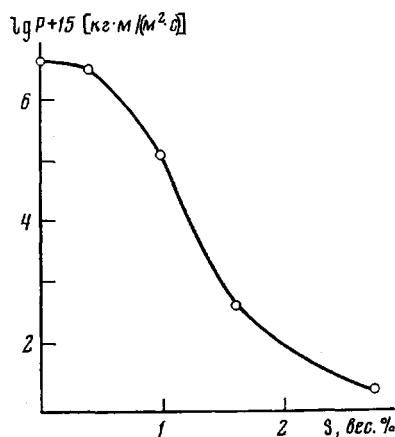


Рис. 3

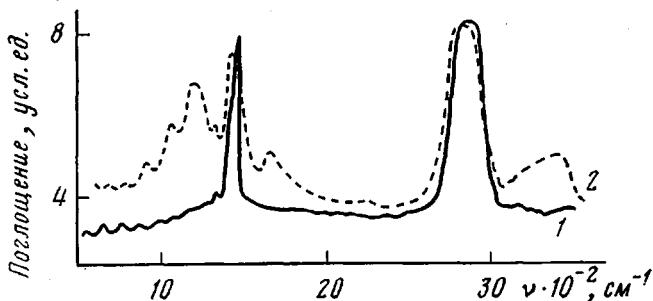


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости коэффициента проницаемости *n*-гептана P от времени обработки пленок ПЭНП толщиной 40 мкм 20%-ным олеумом при 293 (1) и 313 К (3), а также 30%-ным олеумом при 293 (2) и 313 К (4)

Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и обработанной 20%-ным олеумом при 313 К в течение 3 мин (2) пленок ПЭНП

Рис. 3. Зависимость коэффициента проницаемости *n*-гептана от содержания серы в пленках ПЭНП толщиной 40 мкм, обработанных 20%-ным олеумом при 293 К

их проницаемость. В то же время известно [5, 6], что обработка пленок и изделий из ПЭ газообразным фтором приводит к существенному (на два—три порядка) уменьшению проницаемости по отношению к неполярным и слабополярным жидкостям.

Цель работы — изучение влияния жикофазной обработки олеумом промышленных пленок ПЭ низкой плотности (ПЭНП) (марки 16 802-070) на их проницаемость по отношению к *n*-гептану.

Обработку пленок олеумом проводили в стеклянном термостатируемом и герметично закрываемом сосуде с последующей промывкой образцов ПЭНП в дистиллированной воде до нейтральной реакции.

Проницаемость полимерных пленок определяли хроматографическим методом [7] при 303 К.

Анализ представленных на рис. 1 результатов показывает, что поверхностная обработка приводит к снижению проницаемости по отношению к *n*-гептану на пять-шесть порядков, величина которого зависит от концентрации олеума и температуры обработки. Очевидно, это связано со скоростью реакции сульфирования и степенью модификации поверхностного слоя полимера, толщина которого, как показали результаты анализа поперечного среза пленки при помощи микроскопа МРЭМ-200, составляет в зависимости от условий обработки олеумом от долей микрометра до нескольких десятков микрометров. Модифицированный поверхностный слой хорошо различим из-за его контрастной окраски (от светло-коричневой до черной в зависимости от интенсивности обработки), появляющейся в результате частичной карбонизации ПЭ.

Сравнение ИК-спектров исходной и обработанной олеумом пленок ПЭНП (рис. 2) позволяет сделать вывод об образовании в поверхностном слое пленок сульфогрупп (полосы поглощения 1165 и 1040 см⁻¹), а также, по-видимому, карбонильных и карбоксильных групп (1650 см⁻¹), но в меньшей степени. Эти результаты, согласующиеся с данными работы [8], показывают, что появление в поверхностном слое полимера полярных групп приводит к уменьшению в нем растворимости *n*-гептана, к падению концентрации и градиента концентрации и в конечном счете к существенному снижению проницаемости всей пленки.

Зависимости проницаемости модифицированных в «мягких» условиях пленок ПЭНП от содержания в них серы, отражающего концентрацию сульфогрупп (рис. 3), и от времени обработки олеумом (рис. 1, кривая 1) практически совпадают, что позволяет приписать сульфогруппам решающую роль в наблюдаемом эффекте уменьшения проницаемости. Окисление ПЭ, согласно литературным данным, также снижает его проницаемость [9], однако в существенно меньшей степени.

Таким образом, путем поверхностного модифицирования олеумом пленок, покрытий и изделий из ПЭ можно значительно увеличивать барьерные характеристики по жидкостям и повышать эффективность их работы в различных условиях эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 183.
2. Каган Д. Ф., Кнебельман А. М. В кн.: Полимерные пленочные материалы / Под ред. Гуляя В. Е. М.: Химия, 1976, с. 162.
3. Анджир Д. В кн.: Химические реакции полимеров / Пер. с англ. под ред. Роговиця З. А. М.: Мир, 1967, т. 2, с. 441.
4. Эльберт А. А., Чартов Э. М., Чернявский Г. В., Шрубович В. А., Костылев З. А., Качан А. А. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 21.
5. Hayes L. J., Dixon D. D. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 1907.
6. Манин В. Н., Назаров В. Г., Гуков А. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 141.
7. Манин В. Н., Назаров В. Г., Григорьев В. П. Заводск. лаб., 1979, т. 45, № 12, с. 1129.
8. Olsen D. A., Osteraas A. J. J. Polymer Sci., A-1, 1969, v. 7, № 7, p. 1927.
9. Брантс И. П., Калнинь М. М., Метра А. Я., Крейтус А. Э. В кн.: Диффузионные явления в полимерах: Тез. докл. III Всес. конф. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1977, ч. 1, с. 160.

Поступила в редакцию
1.X.1981