

Сопоставляя результаты изучения высокоориентированных образцов ПЭ различной ММ, полученных растяжением при повышенных температурах [7], со структурными данными, представленными в данной работе, можно заключить, что строение ориентированных матов монокристаллов соответствует модели строения ориентированного полимера [8] с большой долей выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях.

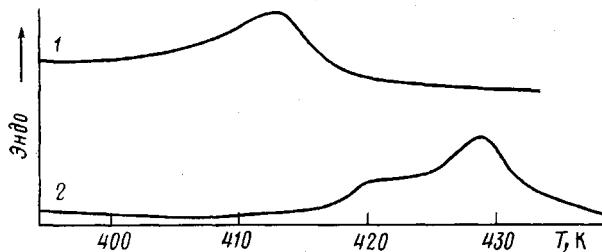


Рис. 4. Термограммы плавления исходных (1) и растянутых до $\lambda=200$ (2) монокристальных матов

Таким строением аморфных областей объясняются также высокие механические свойства исследуемых образцов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю. Д. Шибанову за измерение динамического модуля упругости исследованных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M., Porter R. Polymer J., 1983, v. 15, № 4, p. 327.
2. Furuhata K., Yokokawa T., Mijasaka K. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 1, p. 133.
3. Smith P., Lemstra P. J., Pijpers J. P. L., Kiel A. M. Colloid and Polymer Sci., 1981, v. 259, № 11, p. 1070.
4. Баулин А. А., Шалаева Л. Ф., Иванчев С. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 413.
5. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
6. Yoda O., Doi K., Tamura N., Kurijama I. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 5, p. 2211.
7. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. Н., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
8. Peterlin A. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, № 10, p. 4099.

Научно-исследовательский физико-химический
инstitut им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6.VII.1984

УДК 541.64:532.77

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ

Баранова А. И., Усков И. А., Нижник В. В.

Процессы набухания, растворения и хранения полимеров могут сопровождаться термофлуктуационным разрывом напряженных связей, приводящим к изменению ММР [1]. Для многих водорастворимых полимеров — полиоксиэтилена (ПОЭ), полиакриламида и т. п., которые применяются преимущественно в виде растворов, учет деструкции макрочепей при растворении особенно важен. Нами исследована деструкция кристаллизующегося полимера при набухании и растворении на примере ПОЭ.

Полиоксистилен WSR-301 с $\bar{M}_v=3,5 \cdot 10^6$ сушили в вакууме в течение 5 ч при 323 К; дистиллированная вода имела удельную электропроводность $2 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$. Образцы в виде пленок толщиной $(20 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ м получали прессованием из расплава при 393 К и давлении 14,7 МПа с последующим охлаждением со скоростью $0,17$ К \cdot с $^{-1}$. Степень набухания определяли весовым методом. ИК-спектры ПОЭ снимали на спектрофотометре UR-20; при расчете концентрации карбоксильных групп использовали методику и мольный коэффициент поглощения по работам [2, 3].

С повышением степени набухания ПОЭ возрастает интенсивность полосы 1595 см $^{-1}$ (рис. 1), соответствующей антисимметричным колебаниям группы COO^- [4], что свидетельствует об увеличении концентрации карбоксильных групп в результате разрыва макроцепей [5].

Первые дозировки поглощенной полимером воды (степень набухания $Q < 20$ вес. %) лишь незначительно повышают концентрацию COO^- -групп

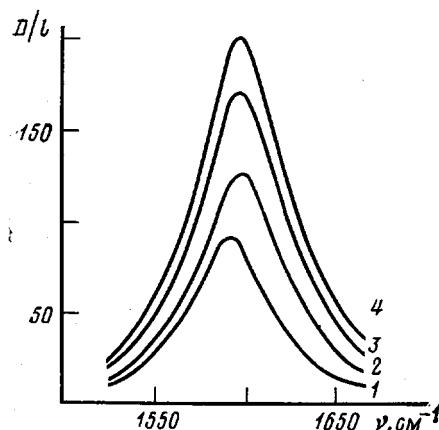


Рис. 1

Рис. 1. Полоса поглощения COO^- -групп в ИК-спектрах ПОЭ при степени набухания 0 (1), 40 (2), 200 (3) и 450 вес. % (4)

Рис. 2. Зависимость концентрации образовавшихся карбоксильных групп при набухании ПОЭ от времени и степени набухания

Рис. 3. Кинетическая кривая набухания ПОЭ

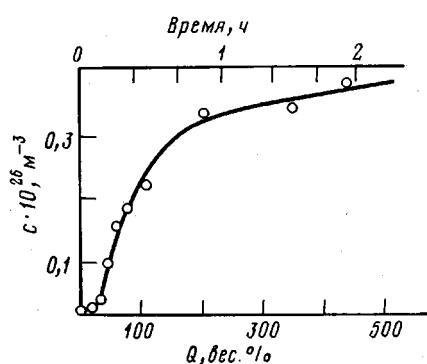


Рис. 2

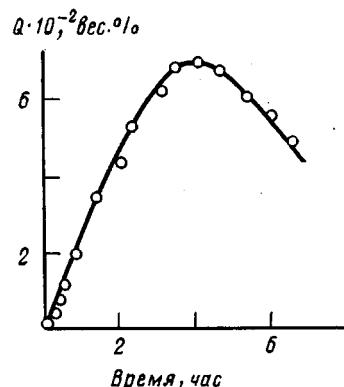


Рис. 3

(рис. 2). По-видимому, здесь происходит заполнение микропустот в дефектных областях структуры полимера. Дальнейшее поглощение воды при набухании полимера сопровождается сначала резким, а затем медленным ростом концентрации карбоксильных групп. Для 0,5%-ного раствора ПОЭ найдено $c=0,44 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, что соответствует общей концентрации разрывов макроцепей.

При $Q=700$ вес. % процесс растворения начинает превалировать над набуханием (рис. 3), поэтому данную степень набухания примем за условную границу между стадиями набухания и растворения ПОЭ.

В процессе набухания ПОЭ ($Q < 700$ вес. %) число разрывов макромолекул достигает $0,41 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, что составляет 93% от общего числа

разрывов. Остальные 7% разрывов макроцепей происходят на стадии перехода макромолекул в раствор. Очевидно, в растворе также происходят разрывы макроцепей (окислительная деструкция). Однако скорость такой деструкции мала в начальном периоде старения [6].

Первые дозировки воды диффундируют в межламеллярные пространства [7], следовательно, разрыву подвергаются напряженные связи проходных цепей полимера. Разрыв ненапряженных связей исключен, так как время его ожидания τ_{cb} , рассчитанное по формуле [8] $\tau_{cb} = \tau_0 \exp(U_0/RT)$, при начальной энергии активации распада связей C—O $U_0 = 192$ кДж/моль, $\tau_0 = 10^{-13}$ с и 293 К намного превышает продолжительность процесса набухания и растворения ПОЭ ($\tau_{cb} = 10^{21}$ с).

В соответствии с теорией кинетической природы прочности [8] потенциальный барьер распада связи U_0 снижается за счет растяжения связи на величину ΔU , и время жизни напряженных связей τ_{cb} можно оценить по формуле

$$\tau_{cb} = \tau_0 \exp[(U_0 - \Delta U)/RT] \quad (1)$$

В предположении о линейной зависимости потенциального барьера для распада связей от действующего локального напряжения справедливо

$$\Delta U = V_a \sigma_l, \quad (2)$$

где V_a — элементарный активационный объем.

Оценим величину локального напряжения σ_l , при котором происходит разрыв связей в ПОЭ при набухании. Примем время разрыва связи в процессе набухания близким времени набухания — $\tau_{cb} \approx 10^3$ с. С учетом уравнений (1) и (2) по формуле

$$\sigma_l = \frac{1}{V_a} [U_0 - 2,3RT(\lg \tau_{cb} - \lg \tau_0)]$$

получаем $\sigma_l \approx 6 \cdot 10^8$ кг/м². Это значительно ниже эффективной прочности связи C—O ($11 \cdot 10^8$ кг/м²), что может быть обусловлено действием активных центров (например, кислорода).

В реальных системах напряжение, приложенное к образцу σ_{cp} , неравномерно распределено по отдельным межатомным связям, а локальное напряжение σ_l , действующее на единичную связь, связано с σ_{cp} соотношением [8]

$$\sigma_l = q \sigma_{cp}, \quad (3)$$

где q — коэффициент перенапряжения. Для полимеров $q = 10 - 10^2$ в зависимости от степени ориентации полимера [8]. Подставив полученное выше значение $\sigma_l \approx 6 \cdot 10^8$ кг/м² и $q = 10$ в соотношение (3) получим $\sigma_{cp} \approx 6 \cdot 10^7$ кг/м², близкое давлению набухания [5]. Следовательно, разрыв макромолекул полимера вызывается напряжением на цепях, возникающим под действием давления набухания.

Разрыву подвергаются не все проходные цепи, а самые короткие, испытывающие наибольшие напряжения при раздвижении кристаллитов в процессе набухания, т. е. наиболее перенапряженные. Убыль этих связей в случае их разрыва пропорциональна приросту образующихся концевых групп [5]. Следовательно, к моменту замедления нарастания концентрации концевых групп ($Q \approx 150$ вес. %, рис. 2) исчерпывается группа наиболее перенапряженных связей.

Параллельно с разрывом макроцепей происходят межмолекулярные перегруппировки и скольжение цепей под действием напряжений, возникающих в результате давления набухания. Энергия активации скольжения фрагментов макромолекул E_m зависит от уровня напряжения на макроцепях σ [9]:

$$E_m = E_0 - a\sigma$$

Начальная энергия активации скольжения фрагментов макромолекул E_a определяется кооперативными процессами типа сегментального движения и ее значения достигают 80–120 кДж/моль [10], а E_m — ниже на величину $\alpha\sigma$.

Энергия активации скольжения фрагментов макромолекул ниже энергии диссоциации связей. Однако кооперативный процесс молекулярных перегруппировок и скольжения цепей протекает во времени. В начале набухания ($Q < 150$ вес. %, рис. 2) проходные цепи, испытывающие напряжение под действием давления набухания, не успевают выйти из толщи ламелей и разрываются. При дальнейшем набухании превалируют процессы молекулярных перегруппировок, оставшиеся неразорванными проходные макроцепи выскальзывают из ламелей. Этим обусловлено замедление нарастания разрывов макроцепей (рис. 2) при $Q > 150$ вес. %.

Таким образом, в процессе растворения ПОЭ подвергается деструкции. При этом деструкция наиболее интенсивна на начальной стадии набухания. По-видимому, это явление присуще и другим набухающим полимерам, и его нужно рассматривать как общее свойство высокомолекулярных соединений. Отсюда следует целесообразность предварительного набухания полимеров в мягких условиях (в небольшом количестве растворителя, при пониженной температуре). Это способствует существенному снижению деструкции при растворении полимеров и сохранению полезных свойств при использовании разбавленных растворов полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов М. П., Френкель С. Я., Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2177.
2. Гольденберг А. Л., Пирожная Л. Н., Попова Г. С., Тарутина Л. И. В кн.: Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960, с. 131.
3. Применение спектроскопии в химии / Под ред. Веста В. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 373.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 233.
5. Папков С. П. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 2, с. 317.
6. Автомян Е. Г., Арутюнян Е. С. Пласт. массы, 1976, № 6, с. 48.
7. Лебовка Н. И., Овчаренко Ф. Д., Манк В. В. Докл. АН ССР, 1983, т. 268, № 1, с. 123.
8. Регель В. Р., Случкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 61.
9. Bueche F. J. Appl. Phys., 1958, v. 29, p. 1231.
10. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1973, № 5, с. 771.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
9.VII.1984

УДК 541.64:532.135:539.2

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И СОПОЛИАМИДА

Цебренко М. В., Резанова Н. М., Ситливец И. Н.

В работах многих исследователей серьезное внимание уделяется изучению закономерностей процессов структурообразования в смесях кристаллизующегося и аморфного полимеров или двух кристаллизующихся полимеров. Применение таких смесей дает возможность модифицировать свойства полимеров и получать изделия с новыми, иногда