

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

универсальными свойствами, например ультратонкие волокна, которые являются хлопко- и шерстеподобными. В этом аспекте смеси аморфных (или слабокристаллизующихся) полимеров практически не изучены.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей структурообразования в экструдатах смесей сополимера этилена с винилацетатом и сополиамида 54 (СЭВА — СПА) и влияния структурообразования на реологические свойства расплава смесей.

Выбор объектов связан с тем, что СЭВА является аморфным полимером, а СПА — практически аморфным (степень кристалличности ~8%). Именно в смесях аморфных полимеров структурообразование не искажено процессами кристаллизации, и структура экструдата смеси отражает структуру потока. Кроме того, СЭВА и СПА существенно отличаются по своим оптическим свойствам, что позволило с помощью микроскопа (МБИ-15) отчетливо наблюдать структуры одного полимера на фоне другого.

Сополимер СЭВА охарактеризован в работе [1]. СПА представляет собой сополимер капролактама (50%) и гексаметиленадипината (50%), растворяется в этиловом спирте при 70°. Он охарактеризован в работе [2]. Смещение полимеров проводили путем суспензирования порошка СПА в 20%-ном бензольном растворе СЭВА при 60° и непрерывном перемешивании до полного удаления бензола. Смесь вакуумировали при 60° до постоянного веса и использовали для изучения вязкостных свойств расплавов, получения экструдатов смесей (на микровискозиметре МВ-2). Об эластичности расплавов смесей СЭВА — СПА судили по величине разбухания  $B$  экструдата смеси, подвергнутого отжигу в силиконовом масле при 180° по методике, описанной в работе [3]. Значения  $B$  определяли как отношение диаметра экструдата смеси после отжига к диаметру капилляра. Процессы структурообразования оценивали качественно по микрофотографиям поперечных и продольных срезов (полученных с помощью микротома LKB Bromma) экструдатов смесей. Кроме того, по специально разработанной методике [4] проведен количественный анализ типов структур в экструдатах смесей СЭВА : СПА = 80 : 20.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что расплавы исследованных смесей, как и исходные компоненты, — вязкоупругие жидкости (рис. 1). Однако ни вязкость  $\eta$  расплавов смесей, ни величина разбухания не следуют закону аддитивности при изменении состава, а являются сложной функцией соотношения компонентов. Это типично для расплавов смесей полимеров [5—8]. В изученном диапазоне напряжений сдвига  $\tau$  вязкость расплавов смесей СЭВА — СПА, как правило, ниже  $\eta$  исходных компонентов, кривые  $\eta$  — состав имеют только один небольшой экстремум при 5% СЭВА (рис. 1). Исходные СЭВА и СПА отличаются по значениям вязкости расплава в 1,5—2 раза. Согласно работе [9], в таком случае кривые  $\eta$  — состав должны быть S-образными. В какой-то мере это действительно так, особенно при низких  $\tau$ , однако S-образность кривых исказается тем, что в широком диапазоне составов  $\eta$  не зависит от состава. Объяснение полученной зависимости  $\eta$  — состав нельзя проводить в отрыве от процессов структурообразования.

Результаты анализа поперечных срезов экструдатов смесей (рис. 2) свидетельствуют о том, что смесь СЭВА — СПА является прекрасной мо-

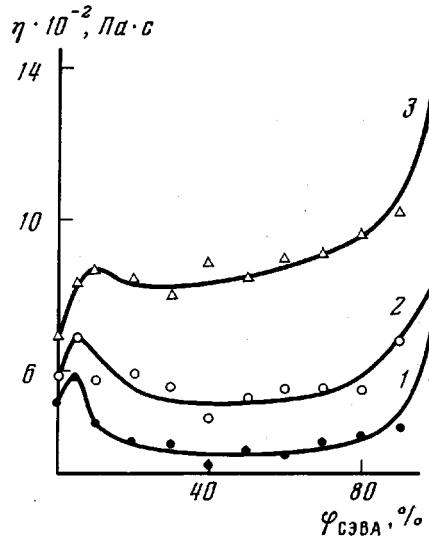


Рис. 1. Зависимость вязкости расплавов смесей СЭВА — СПА от содержания  $\varphi$  СЭВА в смеси при напряжениях сдвига  $\tau \cdot 10^{-4} = 5,7$  (1); 4,2 (2); 2,0 Па (3)

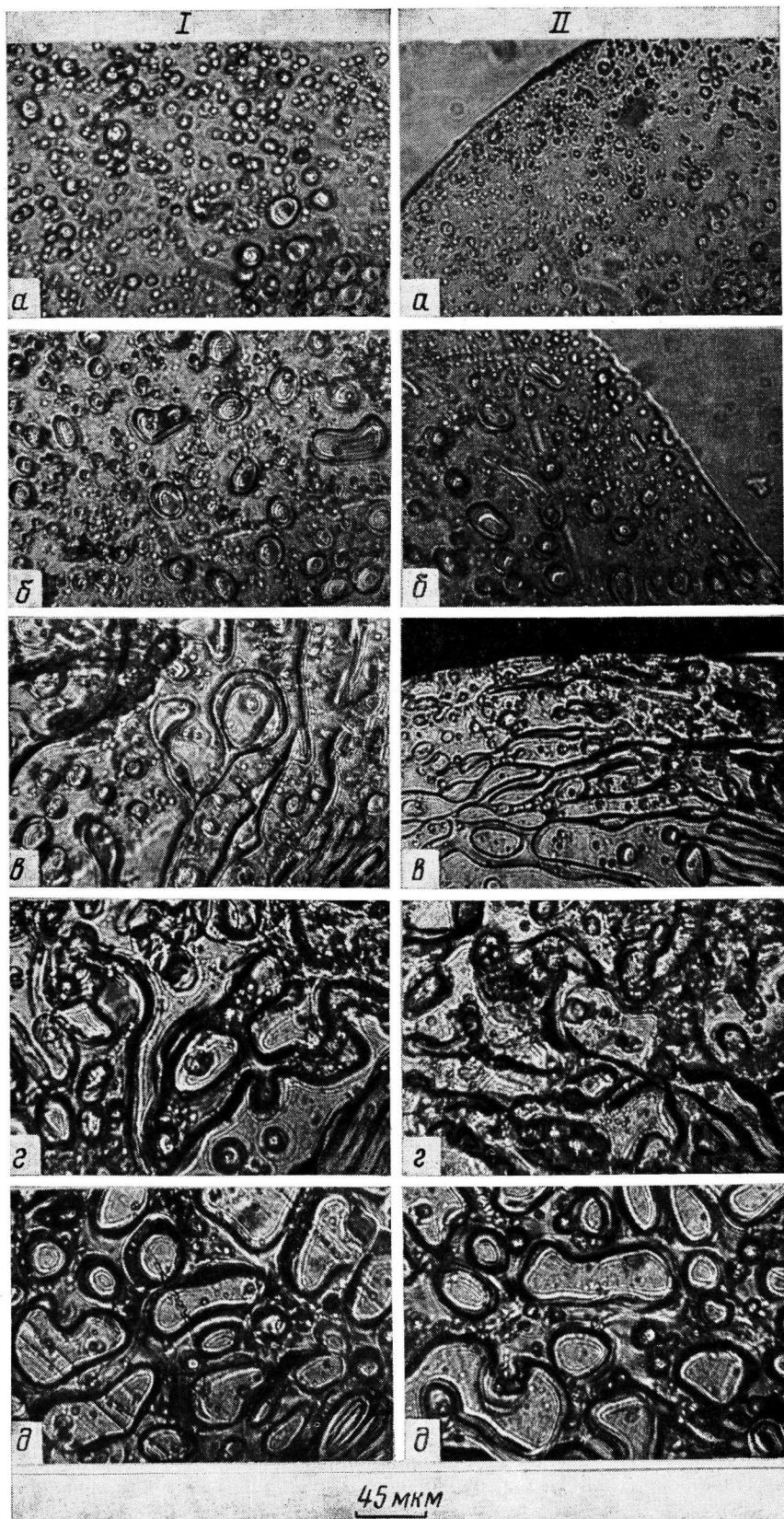


Рис. 2 (а-д)

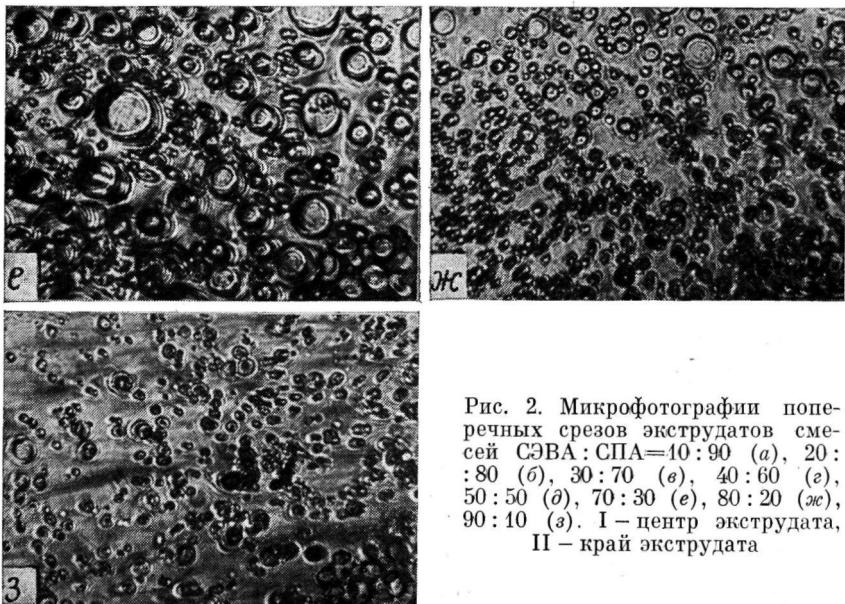


Рис. 2. Микрофотографии попечерных срезов экструдатов смесей СЭВА : СПА = 10 : 90 (а), 20 : 80 (б), 30 : 70 (в), 40 : 60 (г), 50 : 50 (д), 70 : 30 (е), 80 : 20 (ж), 90 : 10 (з). I – центр экструдата, II – край экструдата

дельной системой, на примере которой можно увидеть все типы структур, образующиеся при течении расплава смеси. Сополиамид, при его содержании в смеси до 30%, или СЭВА, будучи введенным в СПА, образуют ультратонкие волокна. Это не согласуется с теорией Ван Оуэна, теоретически обосновавшего механизм образования двух фаз в расплаве смеси вязкоупругих жидкостей с морфологической точки зрения [10]. При отсутствии полной гидродинамической теории он сформулировал критерий вида дисперсии. В основе его теории лежит понятие о динамическом межфазном натяжении  $\gamma_{\alpha\beta}$ , зависящем от эластических свойств смешиваемых жидкостей и величины статистического межфазного натяжения  $\gamma_{\alpha\beta}^0$ . Размер частиц полимера дисперсной фазы, состав, межфазное натяжение и разница в эластичности двух фаз – параметры, ответственные за тип дисперсии. Ван Оуэн получил выражения для межфазного натяжения в потоке расплава смеси двух вязкоупругих жидкостей  $\alpha$ ,  $\beta$ , которые для дисперсий капельки полимера  $\alpha$  в матрице полимера  $\beta$  или капельки  $\beta$  в матрице  $\alpha$  записываются следующим образом:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{6} a [(\tau_{zz} - \tau_{\theta\theta})_{\alpha} - (\tau_{zz} - \tau_{\theta\theta})_{\beta}] \quad (1)$$

$$\gamma_{\beta\alpha} = \gamma_{\alpha\beta}^0 - \frac{1}{6} b [(\tau_{zz} - \tau_{\theta\theta})_{\alpha} - (\tau_{zz} - \tau_{\theta\theta})_{\beta}], \quad (2)$$

где  $a, b$  – диаметры капелек фаз  $\alpha, \beta$ , в скобках – разности нормальных напряжений;  $z$  – направление течения;  $\theta$  – направление, перпендикулярное к плоскости, образуемой векторами скорости и градиента скорости.

Из уравнений (1) и (2) следует, что фаза с большей эластичностью (характеризуемой большей величиной разности нормальных напряжений) всегда будет образовывать капельки в фазе с меньшей эластичностью, так как при этом  $\gamma_{\alpha\beta} > 0$ . Фаза  $\beta$  с меньшей разностью нормальных напряжений должна образовывать стратифицированный слой в фазе  $\alpha$ . Каплеобразование фазы  $\beta$  в фазе  $\alpha$  возможно лишь при субмикронном исходном размере частиц, т. е. при условии

$$b \leq 6\gamma_{\alpha\beta}^0 / [(\tau_{zz} - \tau_{\theta\theta})_{\alpha} - (\tau_{zz} - \tau_{\theta\theta})_{\beta}] \quad (3)$$

Если в исходной смеси капельки фазы  $\beta$  имеют размер  $>1$  мкм, то, согласно уравнению (2), динамическое межфазное натяжение может стать очень малым, и появляется возможность формирования очень больших поверхностей (слоев), т. е. фаза  $\beta$  будет образовывать страты в фазе  $\alpha$ . Из теории Ван Оуэна вытекает ряд выводов, один из которых заключается в следующем. Если фаза  $\beta$  будет стратифицировать в фазе  $\alpha$ , тогда фаза  $\alpha$  образует капли в фазе  $\beta$ . Отсюда — структура экструдата смеси 10%  $\alpha$ /90%  $\beta$  должна быть противоположной структуре смеси состава 10%  $\beta$ /90%  $\alpha$ . Такие пары смесей полимеров Ван Оуэн назвал комплементарными. Согласно этой теории, если, например, СЭВА образует дисперсию

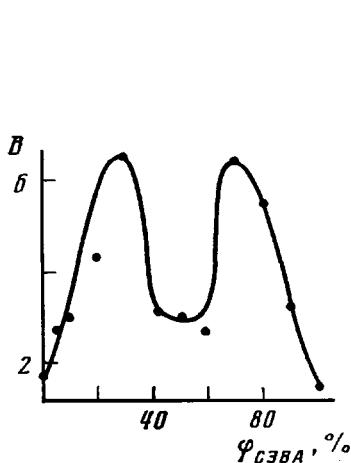


Рис. 3

Рис. 3. Влияние состава смеси СЭВА — СПА на разбухание экструдата при  $\tau=5,7 \cdot 10^4$  Па

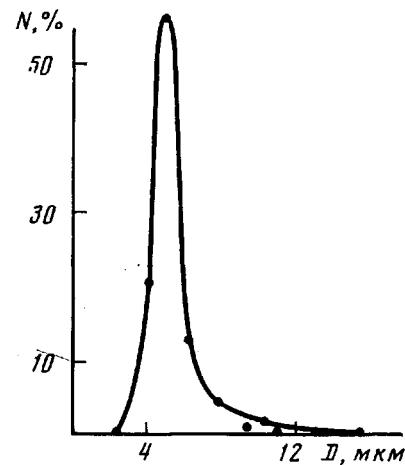


Рис. 4

Рис. 4. Кривая численного распределения N микроволокон СПА по диаметру  $D$  в экструдате смеси СПА : СЭВА = 20 : 80 при  $\tau=5,7 \cdot 10^4$  Па

капелек (волокон) в СПА (при составе смеси 10 : 90), то в комплементарной смеси (90 : 10) СПА должен стратифицировать — образовывать слои. Судя по величине разбухания (рис. 3), расплав СПА характеризуется более выраженной эластичностью, чем расплав СЭВА, хотя различие и не очень велико ( $B_{СПА}=1,7$ ,  $B_{СЭВА}=1,4$ ). По-видимому, при таких небольших различиях в эластичности ведущую роль в определении типа дисперсии играет содержание полимера дисперсной фазы: при концентрации СЭВА в смеси 10 или 20% он дает дисперсию, а не слои. Однако уже при 30% СЭВА на поперечных срезах отчетливо видны элементы стратифицированного течения, хотя образуется еще много волокон СЭВА. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов при соотношении компонентов 40 : 60 и 50 : 50; 60 : 40 (рис. 2, г) отчетливо запечатлели область обращения фаз, образование переплетающихся структур, когда невозможно определить, какой из компонентов выступает дисперсной фазой, а какой — непрерывной средой. По выходе из капилляра любая структура полимера дисперсной фазы является нестабильной и распадается в ряде случаев на бесформенные образования, имеющие участки как с выпуклым, так и с вогнутым мениском (рис. 2, д). Наличие таких структур, вероятно, свидетельствует о незначительном влиянии межфазного натяжения на процессы структурообразования, так как при большой величине межфазного натяжения капля всегда сохраняет сферическую форму. При соотношении СЭВА : СПА = 70 : 30 полностью произошло обращение фаз, СПА образует

в массе СЭВА микроволокна с широким распределением по диаметрам. С уменьшением содержания СПА до 20–10% степень диспергирования его резко повышается (рис. 2, e), а процесс волокнообразования улучшается (рис. 4).

Типичные характеристики микроструктуры смеси СЭВА : СПА = 80 : 20 таковы. Образуются структуры трех типов: непрерывные волокна со средним диаметром 5,5 мкм (их численная доля 79,5%, весовая – 65,6%), короткие волокна со средним диаметром 3,8 мкм (численная и весовая доли ~20%) и пленки (их численная доля всего 0,6%, но весовая достигает 15%).

Анализ приведенных микрофотографий экструдатов смесей СЭВА – СПА (рис. 2) свидетельствует, что практически для всех составов наблюдаются образования, в которых в поляризованном свете имеет место чередование светлых и темных линий (интерференционных полос). Такие структуры в литературе не описаны и не наблюдалась нами ранее на других изученных парах полимеров. Это может быть связано с тем, что один из компонентов ранее исследовавшихся смесей был быстрокристаллизующимся высококристаллическим полимером. Механизм образования описанных структур с интерференцией полос требует дальнейшего специального исследования. Одной из возможных причин появления наблюдаемой структуры может служить внутренняя циркуляция в каплях, возникающая под влиянием вращения капли в поле сдвигового течения [11].

Результаты количественного микроскопического анализа подтверждают, что основным типом структуры в смесях СЭВА – СПА (70 : 30 или 80 : 20) являются ультратонкие непрерывные волокна СПА со средним диаметром 5,5 мкм, причем распределение микроволокон по диаметрам довольно узкое. Другие типы структур (короткие волокна, частицы, пленки) образуются в небольшом количестве. При обсуждении полученных результатов следует особо подчеркнуть важность определения доли того или иного типа структуры по ее массе. Так, если оценивать количеством, пленок содержит мало, их весовая доля довольно значительна, что позволяет определить, какая доля полимера дисперсной фазы не участвует в волокнообразовании.

С позиций описываемых закономерностей структурообразования становится понятным характер изменения реологических свойств расплава с составом смеси (рис. 1, 3). В областях отчетливо выраженного волокнообразования одного полимера в массе другого вязкость расплава резко уменьшается. Это согласуется с представлениями, развивающими в работах [12–14], согласно которым двухфазная жидкость, содержащая деформируемые капли, оказывает меньшее сопротивление течению и характеризуется меньшим перепадом давления в канале при том же градиенте скорости сдвига (т. е. меньшей вязкостью), чем однофазная жидкость или двухфазная, но содержащая недеформируемые капли (частицы). В области обращения фаз, значительно растянутой по оси составов (рис. 1),  $\eta$  смеси практически не изменяется, оставаясь существенно ниже  $\eta_{\text{СЭВА}}$  или  $\eta_{\text{СПА}}$ .

В ранее выполненных исследованиях установлено, что разбухание характеризует процесс волокнообразования. Это проявляется в том, что разбухание максимально в случае, когда преимущественным типом структуры в экструдате смеси являются ультратонкие волокна непрерывной длины. С появлением волокон СПА или СЭВА в экструдатах смесей разбухание резко возрастает (в ~4 раза) по сравнению с  $B$  исходных полимеров. В области обращения фаз (40–60% СЭВА), когда волокон в экструдате мало, на кривой  $B$  – состав появляется резкий минимум (рис. 3).

Таким образом, эластичность расплавов смесей СЭВА – СПА изменяется с составом в полном согласии с процессами структурообразования и является наиболее чувствительной реологической характеристикой структу-

ры. В смесях аморфных (или смесях аморфного и слабокристаллического) полимеров микроструктура экструдатов, полученных в условиях резкого охлаждения, полнее отражает и характеризует структуру смеси в потоке, поскольку она не маскируется и не искажается процессами кристаллизации, как в такой смеси, где хотя бы один компонент характеризуется высокой скоростью и степенью кристалличности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цебренко М. В., Резанова Н. М., Юдин А. В. Хим. волокна, 1979, № 6, с. 36.
2. Цебренко М. В., Бензар А. И., Юдин А. В. Хим. волокна, 1978, № 4, с. 48.
3. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Виноградов Г. В., Юдин А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 420.
4. Tsebrenko M. V., Rezanova N. M., Vinogradov G. V. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 15, p. 1023.
5. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 148.
6. Кулезнев В. Н. В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 24.
7. Цебренко М. В., Юдин А. В., Виноградов Г. В., Гойхман А. Ш., Бензар А. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1790.
8. Романкевич О. В., Жила Т. И., Забелло С. Е., Склар Н. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2282.
9. Кулезнев В. Н., Мельникова О. Л., Клыкова В. Д., Скворцов В. П., Глуховской В. С. Колloid. журн., 1975, т. 37, № 2, с. 273.
10. Van Oene. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 40, № 3, p. 448.
11. Taylor G. I. Proc. Roy. Soc. A, 1934, v. 146, p. 501.
12. Кулезнев В. Н. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МИТХТ, 1974, с. 505.
13. Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979, с. 368.
14. Han C. D. Multiphase flow in Polymer processing. N. Y.: Acad. Press, 1981, p. 469.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
9.VII.1984

УДК 541.64:547.341

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ 3-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕН-2-ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Пастернак С. Л., Березина Г. Г., Машляковский Л. Н.*

Как показали проведенные ранее исследования, 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонаты (ДХБФ), являясь весьма реакционно-способными мономерами, при радикальной полимеризации в массе вплоть до глубоких степеней превращения образуют высокомолекулярные растворимые полимеры [1, 2]. В отличие от этого полимеризация 3-хлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов (ХБФ) в зависимости от условий протекает с образованием как растворимых, так и пространственно-сшитых полимеров [3].

Настоящая работа посвящена более детальному изучению полимеризации ХБФ  $\text{CH}_2=\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]\text{CCl}=\text{CH}_2$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$  (МХБФ),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (ЭХБФ),  $\text{C}_3\text{H}_7$  (ПХБФ), в присутствии ДАК.

Исходные ХБФ получали согласно методикам [4–6]. Мономеры очищали много-кратной перегонкой в вакууме, контролируя степень чистоты с помощью ИК- и ЯМР- $^1\text{H}$  спектроскопии. Их константы совпадали с опубликованными ранее [4]. Полимеризацию проводили в дилатометрах или в ампулах в атмосфере аргона в водяном термостате, поддерживая заданную температуру с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Предварительно-