

ности, в зависимости состава сополимера от концентрации радикального инициатора [1], за меру отклонения в сополимеризации была принята величина  $\Delta S/S \cdot 100$  ( $\Delta S$  – площадь диаграммы состава), ограниченная двумя максимально отличными друг от друга кривыми состава А и Б;  $S$  – полная площадь диаграммы состава. Кривые состава А и Б получены при разных концентрациях инициаторов, указанных в табл. 3.

Из сопоставления данных по сополимеризации и величин параметров растворимости мономерных смесей видно, что для безэффектной системы растворяющая способность  $\delta_{1,2}$  мономерной смеси практически не зависит от ее состава; эффект при сополимеризации наблюдается в тех системах, где  $\delta_{1,2}$  значительно отклоняется от аддитивности; существует явная корреляция между величинами эффектов при сополимеризации и  $\Delta\delta_{1,2}^{\text{макс}}$ .

Из сказанного выше можно сформулировать вывод: отклонение от классической теории радикальной сополимеризации наблюдается в том случае, если  $\delta_{1,2}$  мономерной смеси обнаруживает сильную неаддитивность и происходит значительное изменение (в изученных системах  $(0,7-3,85) \cdot 10^3$  ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ )<sup>1/2</sup>) качества мономерной смеси как растворителя сополимера в зависимости от состава смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Баженова Н. Н., Славницкая Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 483.
2. Булгакова С. А., Шерстяных В. И., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Славницкая Н. Н. // Физ.-хим. основы синтеза и перераб. полимеров. Горький, 1987. С. 108.
3. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983.
4. Мизеровский Л. Н., Белова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1236.
5. Wrewsky M. S. // Z. Phys. Chem. A. 1929. В. 144. S. 359.
6. Зорин А. Д., Кутын А. М., Кузнецова Т. В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3104.
7. Николаев П. Н., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технология. Горький, 1961. Вып. 2. С. 242.
8. Зорин А. Д., Кутын А. М. // Получение и анализ чистых веществ. Горький, 1980. С. 46.
9. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
10. Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Свешникова Т. Г., Рябов С. А., Зислина С. С., Лесникова Н. Е. // Физ.-хим. основы синтеза и перераб. полимеров. Горький, 1981. С. 13.

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

Поступила в редакцию  
12.VIII.1988

УДК 541.64 : 539.3

### ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕЛАКСАЦИИ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА В ДВУМЕРНО-ИЗОМЕТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ельяшевич Г. К., Карпов Е. А., Ро Е. А.

Необходимым условием получения высокопрочных материалов по методу ориентационной вытяжки [1] является формирование изотропной структуры материала, подвергаемого ориентированию. Вместе с тем получаемый при фильтрном формировании расплав не является изотропным, так как обладает определенной степенью ориентации в результате фильтрной вытяжки. Чтобы получить из такого расплава изотропную си-

стему, необходимо предоставить ему возможность отрелаксировать с помощью термостатирования — выдерживания его в течение требуемого времени при определенной температуре, а поскольку в данном случае речь идет о непрерывном процессе, термостатирование рассматривается на несущей поверхности. Примем, что объем образца при остывании может изменяться только за счет толщины образца; прилипание к поверхности обеспечивает двумерную изометричность условий.

В данной работе ставилась задача теоретически оценить возможность получения изотропных полимерных материалов при фильерном формовании в широком диапазоне геометрических размеров несущей поверхности. Поскольку температура поверхности  $T_n$ , на которой происходит термостатирование, всегда ниже температуры расплава  $T_p$ , процесс релаксации в общем случае включает в себя два этапа: 1) релаксация при остывании расплава от  $T_p$  до  $T_n$ ; 2) релаксация при постоянной температуре  $T_n$ . Вполне понятно, что при малых скоростях охлаждения релаксация практически полностью происходит на первом этапе; при больших скоростях охлаждения, когда расплав мгновенно принимает температуру поверхности, наоборот, имеет место только второй этап.

Будем характеризовать средние относительные размеры макромолекулы в расплаве величиной  $\beta = \sqrt{\langle h^2 \rangle}/L$ , где  $h$  — расстояние между концами цепи, а  $L$  — ее контурная длина. Тогда в равновесном, полностью отрелаксированном состоянии  $\beta^2 = \beta_0^2 = 1/N$ , где  $N$  — число статистических сегментов в макромолекуле. Начальное состояние молекулы будем характеризовать величиной  $\beta_n = \lambda \beta_0$  ( $\lambda$  — величина фильерной вытяжки).

Процесс релаксации на первом этапе остывания расплава от  $T_p$  до  $T_n$  можно описать следующим выражением [2]:

$$\beta^2 = 1/N + \exp [-(T_p - T_n)/q\tau] (\beta_n^2 - 1/N), \quad (1)$$

где  $q$  — скорость охлаждения системы, равная  $(T_p - T_n)/\Delta t'$  ( $\Delta t'$  — время, в течение которого происходит остывание);  $\tau$  — время релаксации, зависящее от температуры и ММ.

Зависимость времени релаксации от температуры описывается формулой Френкеля — Эйринга — Аррениуса [3].

$$\tau = C \exp(\Delta U/kT), \quad (2)$$

где  $\Delta U$  — энергия активации вязкого течения;  $C$  — коэффициент, зависящий от молекулярной массы полимера  $M$ . Чтобы определить  $C$ , мы рассчитали  $\tau$  по формуле [4]

$$\tau = [(6\eta_0 M)/\pi^2 \rho RT] (M/M_{kp})^{1/4}, \quad (3)$$

где  $\eta_0$  — вязкость расплава при температуре  $T$ ,  $\rho$  — плотность расплава,  $M_{kp}$  — критическое значение ММ (для ПЭ  $M_{kp} = 9000$  [5]). Воспользовавшись экспериментальными значениями  $\eta_0$ ,  $M$  и  $T$  и приравняв выражения (2) и (3), мы рассчитали величину  $C$  и, таким образом, задали зависимость  $\tau(T)$  по формуле (2).

Описывая первый этап релаксации формулой (1), мы брали в качестве времени релаксации в интервале температур от  $T_p$  до  $T_n$  величину  $\langle \tau \rangle$ :

$$\langle \tau \rangle = [C/(T_p - T_n)] \int_{T_n}^{T_p} \exp(\Delta U/kT) dT \quad (4)$$

Результаты расчета по выражению (1) в виде зависимости от  $q$  величины  $\beta$ , характеризующей состояние, до которого успела отрелаксировать молекула на первом этапе, представлены на рис. 1. При малых скоростях остывания релаксация успевает полностью пройти на первом этапе. Будем считать, что она прошла полностью, если достигнутое значение  $\beta$

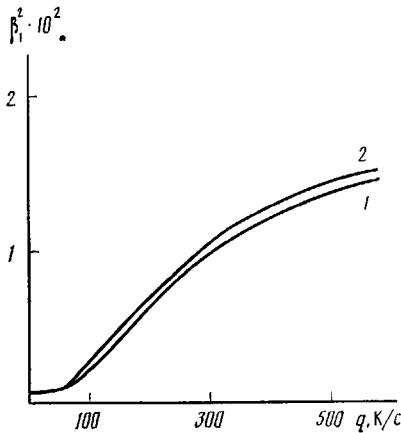


Рис. 1

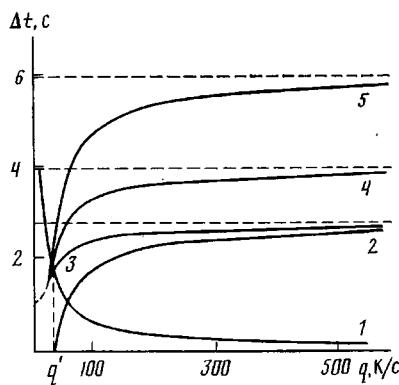


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость квадрата средних относительных размеров макромолекул от скорости остывания  $q$  для ПЭ: 1 —  $T_p=533$ ,  $T_n=433$  К; 2 —  $T_p=473$  К

Рис. 2. Зависимости времен  $\Delta t'$ ,  $\Delta t_1$ ,  $\Delta t_2$  и  $\Delta t$  от скорости остывания  $q$  для ПЭ ( $T_p=533$  К): 1, 2, 3 —  $\Delta t'$ ,  $\Delta t_2$  и  $\Delta t$  соответственно при  $T_n=473$  К; 4 и 5 —  $\Delta t$  при  $T_n=433$  и 433 К соответственно. При  $q \leq q'$   $\Delta t = \Delta t_1$  (штриховые линии); при  $q > q'$   $\Delta t = \Delta t' + \Delta t_2$

отличается от  $\beta_0$  не более, чем на  $\delta=1\%$ ;  $\beta=\beta_0'=\beta_0+\delta\beta_0$  (понятно, что полная релаксация до  $\beta_0$  требует  $\Delta t=\infty$ ).

Введем величину  $q=q'$ , которую определим как скорость остывания, при которой релаксация происходит полностью за время  $\Delta t_1$ , равное времени остывания  $\Delta t'$ . Величину  $\Delta t_1$  для этого случая можно рассчитать по формуле (1), подставив в нее  $\beta=\beta_0'$  и выразив  $\Delta t_1=(T_p-T_n)/q$ :

$$\Delta t_1 = \langle \tau \rangle \ln [(\beta_0^2 - 1/N) / (\beta_0'^2 - 1/N)] \quad (5)$$

При  $0 < q < q'$  релаксация заканчивается за время  $\Delta t_1 < \Delta t$ , т. е. при  $T > T_n$ , что должно быть учтено при определении  $\langle \tau \rangle$  в формуле (5).

При  $q \rightarrow \infty$   $\beta_1$  приближается к асимптотически к  $\beta_n$  (рис. 1), т. е. при бесконечно быстром остывании релаксация на первом этапе практически не наблюдается. При всех  $q' < q < \infty$  релаксация на этом этапе проходит за время  $\Delta t'$  до величин  $\beta_1$ , определяемых выражением (1); при этом  $\beta_1 > \beta_0'$  и имеет место второй этап релаксации при постоянной температуре  $T_n$ , который будет происходить за время  $\Delta t_2$ :

$$\Delta t_2 = \tau(T_n) \ln [(\beta_1^2 - \beta_0^2) / (\beta_0'^2 - \beta_0^2)] = \tau(T_n) \left[ \ln \frac{1}{2\delta} + \ln (\beta_1^2 - \beta_0^2) / \beta_0^2 \right] \quad (6)$$

На рис. 2 представлены результаты расчетов  $\Delta t_1$ ,  $\Delta t_2$  и  $\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2$  для ПЭ, аналогичные расчеты были проведены нами для ПП, поликарбоната (ПКА) и ПЭТФ при различных  $T_n$  и следующих характеристиках полимеров:  $M=235\,000$ ,  $\eta_0=2000$  Па·с при 533 К (ПЭ);  $M=250\,000$ ,  $\eta_0=500$  Па·с при 480 К (ПП);  $M=50\,000$ ,  $\eta_0=200$  Па·с при 525 К (ПКА);  $M=40\,000$ ,  $\eta_0=300$  Па·с при 545 К (ПЭТФ). Значения  $\Delta t$  увеличиваются с увеличением ММ полимера и составляют в зависимости от  $T_n$  и  $q$  для ПЭ и ПП 10—200 с, для ПКА и ПЭТФ —  $(2-5) \cdot 10^{-2}$  с. Расчет  $\Delta t$  для конкретных условий требует знания величины  $q$ , которая зависит как от  $T_p - T_n$ , так и от теплофизических характеристик материала и размеров образца и может быть определена экспериментально или рассчитана теоретически [5, 6].

Полученные результаты позволяют рассчитать необходимые геометрические размеры термостатирующей поверхности при заданной скорости проведения процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.
2. Ельяшевич Г. К. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984. 381 с.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 582.
4. Doi M., Edwards S. F. // The Theory of Polymer Dynamics. Oxford Sci. Publ., 1986. 391 р.
5. Зяблицкий А. Теоретические основы формования волокон. М., 1979. 503 с.
6. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., 1967. 599 с.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22.VIII.1988

УДК 541.64 : 532.77

### РАСТВОРИМОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ В АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

Марьин А. П., Шляпникова И. А., Заиков Г. Е.,  
Шляпников Ю. А.

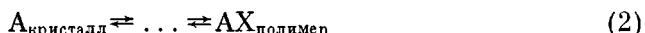
Как было показано в ряде работ [1—3], при растворении низкомолекулярных веществ в полимерах молекулы растворенного вещества (A) занимают некоторые (существовавшие до проникновения этого вещества) центры сорбции, являющиеся заготовками сольватных оболочек для молекул растворенного вещества. Очевидно, при внесении добавок в полимер из растворов в других низкомолекулярных веществах последние могут как занимать эти заготовки, препятствуя растворению, так и перестраивать центры. Такая перестройка может и повысить и понизить число центров, способных сорбировать исследуемое вещество.

При переходе от неполярных полимеров к полярным, например от полиолефинов к алифатическим полиамидам, содержащим полярные группы  $-\text{CONH}-$ , за счет образования водородных связей между этими группами плотность полимера возрастает [4].

Полярные растворители, проникая в полимер, могут разрушить водородные связи амид — амид, повышая локальную подвижность полимерной матрицы и облегчая перестройку структуры полимера. Кроме того, неполярные растворители могут увеличивать подвижность неполярных (полиметиленовых) участков макромолекул, также способствуя изменению структуры матрицы (пластификация). Поэтому следовало ожидать, что растворители будут влиять на равновесную растворимость (сорбцию) низкомолекулярных веществ, т. е. на равновесие



Сорбция полярных добавок полимерами, содержащими полярные группы, может протекать как по механизму заполнения заготовок, так и по механизму специфического взаимодействия растворенного вещества с полярными группами X [5]



Образование комплексов X — растворитель способствует уменьшению доли полярных групп X, участвующих в сорбции добавки, и, следователь-