

УДК 541.64:539.2:532.77

© 1992 г. Ю. И. Митченко, А. Н. Дьячков, С. А. Грибанов,
Л. Д. Руднева

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Реологическими методами изучены структурные особенности растворов высокомолекулярного ПЭ в ряде растворителей. Используемые растворители оказывают заметное влияние на вязкость раствора и молекулярную динамику цепи. Существенна для структурообразования гетерогенность растворов, изменяющаяся в зависимости от вида используемого растворителя.

Получение полимеров с высокой ММ в настоящее время открыло новые перспективные пути регулирования свойств изделий из полимерных материалов. Поскольку их переработка возможна только через раствор, очевидно, что структура растворов является исходным пунктом в цепи структурных превращений, происходящих при получении высокопрочных материалов через гель-состояние. В работе [1] отмечается, что растворы высокомолекулярных полимеров являются системами со специфическими структурно-реологическими свойствами. Изучение свойств таких систем представляет несомненный интерес как с позиций описания их физико-химических свойств, так и прикладных аспектов.

Исследовали растворы ПЭ с $M = 1,5 \cdot 10^6$ в декалине, в *n*-ксилоле и минеральных маслах в широком температурном и концентрационном диапазоне. Растворение ПЭ проводили в две стадии: первую — набухание — осуществляли в течение 40—70 мин при интенсивном перемешивании смеси порошка ПЭ и растворителя на несколько градусов ниже температуры плавления ПЭ в соответствующем растворителе. Затем перемешивание прекращали и температуру резко поднимали до 150—160°. В течение последующих 30—40 мин при медленном возвратно-поступательном перемешивании растворов добивались их гомогенности. Для исследований использовали ротационный вискозиметр фирмы «Брабендер» и капиллярный фирмы «Инстрон». Подвижность молекулярного зонда в исследуемых растворах определяли по ЭПР-спектрам радикал-зонда 2,2,6,6-тетраметил-4-стеароиламинопиперидин-1-оксил.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость вязкости η раствора ПЭ в декалине; четко виден излом графика при концентрации $c = 0,18\%$. Тангенс угла наклона составляет 0,7 для первого и 4,2 для второго участков. В соответствии с теоретическими представлениями, описывающими движение изолированного полимерного клубка в отсутствие межклубковых взаимодействий, зависимость $\eta(c)$ представляется в виде

$$\eta = c^\alpha M^\beta,$$

где $\alpha = 1$. Концентрация, соответствующая изменению этой зависимости,

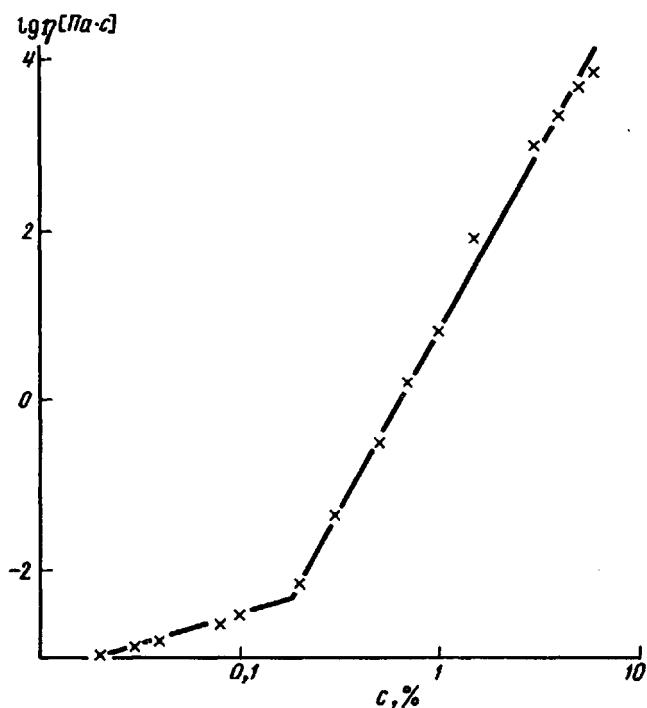


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости растворов ПЭ — декалин при 135° и $\dot{\gamma} = 0,005 \text{ с}^{-1}$

получила название концентрации кроссовера; она определяет границы разбавленного раствора, за которыми начинается процесс перекрывания полимерных клубков.

В соответствии со скейлинговой теорией [2] полимерных растворов для полуразбавленных растворов должна наблюдаться следующая зависимость вязкости от концентрации: от $\eta = M^{3/4}c^3$ до $\eta = M^{3/5}c^4$.

Совпадение экспериментально определенных показателей степени с теоретическим значением свидетельствует о том, что растворы ПЭ в декалине по своим характеристикам в диапазоне $c = 0,18\text{--}10\%$ являются полуразбавленными и к ним применимы модели рептационных движений макромолекул.

Для температурных изменений вязкости исследуемых растворов характерным является не только изменение величины энергии активации вязкого течения с концентрацией, но и их большие абсолютные значения. Так, для раствора ниже точки кроссовера энергия активации $E = 18 \text{ кДж/моль}$, при повышении концентрации она составляет:

$c, \%$	0,2	0,5	0,7
$E, \text{ кДж/моль}$	36	55	55

По мере увеличения концентрации в процессе перехода от изолированных клубков к взаимно проникающим происходит увеличение числа межмолекулярных контактов и, как следствие, рост E . В то же время известно [2], что даже для расплавов линейных высокомолекулярных ПЭ энергия активации мало зависит от ММ и равна $25\text{--}29 \text{ кДж/моль}$. Вряд ли можно объяснить такие различия большим числом связей, преодолеваемых при течении раствора по сравнению с расплавом. В связи с этим более обоснованно

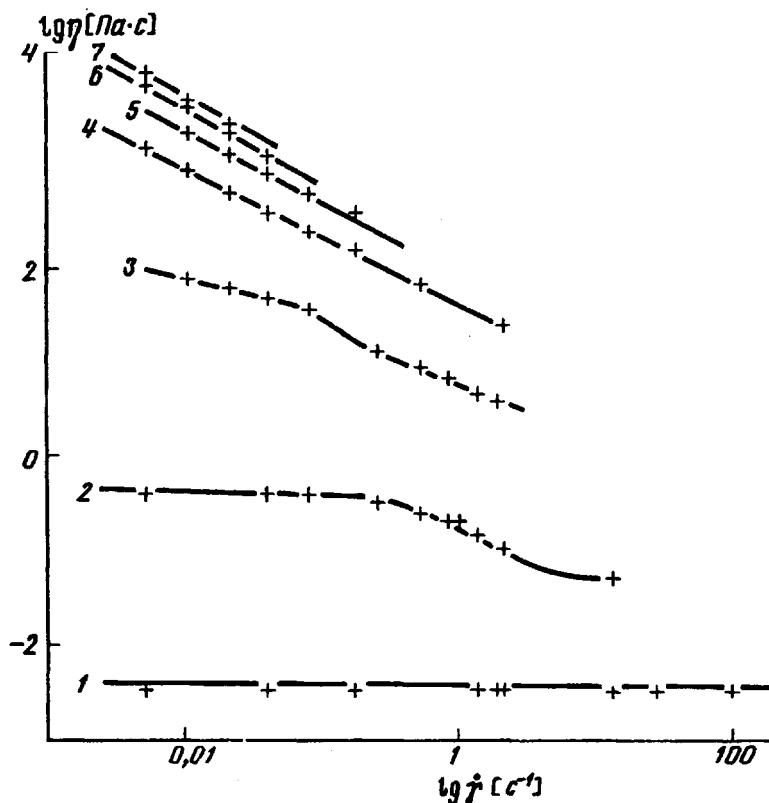


Рис. 2. Изменения вязкости растворов ПЭ — декалин от скорости сдвига. $c = 0,1$ (1); 0,5 (2); 1,5 (3); 3,0 (4); 4,0 (5); 5,0 (6); 6,0 мас.% (7)

предположение, что в хорошем растворителе возможно образование не хаотических флуктуационных контактов, а существует корреляция в движении отдельных элементов молекул. Действительно, при переходе к другому растворителю, например *n*-ксилолу, энергия активации вязкого течения эквивалентных растворов ПЭ равна 22 кДж/моль.

Из зависимостей вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$, представленных на рис. 2, видно, что исследуемые растворы можно отнести к ньютоновским жидкостям лишь при концентрациях $c < 0,2\%$. При более высоких концентрациях система проявляет явно выраженные свойства структурированной жидкости.

Для изучения структурных характеристик растворов была проведена обработка экспериментальных зависимостей $\eta(c)$ для различных скоростей сдвига с использованием степенной модели ($\eta = ac^b$) и экспоненциальной модели ($\eta = \exp(a + bc)$). Результаты сравнения модели с экспериментом представлены в табл. 1.

Из полученных величин коэффициентов корреляции и детерминации следует, что степенная зависимость лучше описывает зависимость $\eta(c)$ при различных $\dot{\gamma}$. При этом величина показателя степени уменьшается с увеличением $\dot{\gamma}$, что, по-видимому, связано с процессом разрушения физических контактов в растворе под действием сдвиговых напряжений.

Проведен также анализ изменений вязкости различных по концентрации растворов в зависимости от скорости сдвига. Результаты анализа, проведенного на основе степенной и экспоненциальной зависимостей, представлены в табл. 2. Видно, что степенной закон [3] более адекватно описывает

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и модельных расчетов зависимости вязкости от скорости сдвига

$\dot{\gamma}$, c^{-1}	b	$\lg a$	Коэффициент корреляции	Коэффициент детерминации, %	Коэффициент корреляции	Коэффициент детерминации, %
	степенная модель				экспоненциальная модель	
0,1	3,97	4,56	0,99	98,5	0,90	81,4
0,83	3,54	3,27	0,998	99,78	0,95	89,8
3,3	3,2	2,65	0,997	95,5	0,95	89,64
10,3	2,98	2,27	0,998	99,76	0,96	91,8

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и модельных расчетов зависимости вязкости от концентрации

c , %	b	$\lg a$	Коэффициент корреляции	Коэффициент детерминации, %	Коэффициент корреляции	Коэффициент детерминации, %
	степенная модель				экспоненциальная модель	
0,5	-0,26	1,11	0,887	75,8	0,848	71,9
1,5	-0,60	5,51	0,994	98,85	0,884	78,18
3,0	-0,71	7,69	0,999	99,81	0,846	71,64
6,0	-0,90	9,04	0,989	99,96	0,978	95,63

изменение вязкости по сравнению с экспоненциальной зависимостью. Интересным является то, что показатель степени изменяется от -0,26 до -0,90 при возрастании концентрации раствора.

Таким образом, с ростом концентрации происходит не только количественное увеличение числа зацеплений, молекулярных контактов, но и создание новых структурных объединений, обладающих большими временами релаксации и, следовательно, более эффективно разрушающихся при сдвиговых воздействиях. Это также можно связать с возникновением корреляционных молекулярных агрегатов, представленных ранее.

Существенным с точки зрения структуры растворов высокомолекулярных полимеров является вопрос влияния типа растворителя на реологические и структурные особенности раствора. Поэтому в дальнейшем были проведены сравнения свойств растворов ПЭ в декалине со свойствами растворов ПЭ — минеральное масло. Эти растворы интересны также как две основные системы, используемые при получении высокопрочных изделий из высокомолекулярного ПЭ [4].

Переход от системы с декалином к растворам в масле сопровождается падением вязкости в ~2 раза, уменьшением критического напряжения сдвига τ^* , определяемого по появлению эластической турбулентности. Для эквивалентных растворов в декалине τ^* равно 6,3 Па, для раствора в масле 3,9 Па, соответствующие скорости сдвига составляют 490 и 1600 с^{-1} . Из этих фактов ясно, что растворитель влияет как на условия образования сетки зацеплений макромолекул, так и на вязкостные характеристики системы. Очевидно, что при переходе от декалина к маслу уменьшается взаимопроникновение полимерных цепей. Резкое снижение количества за-

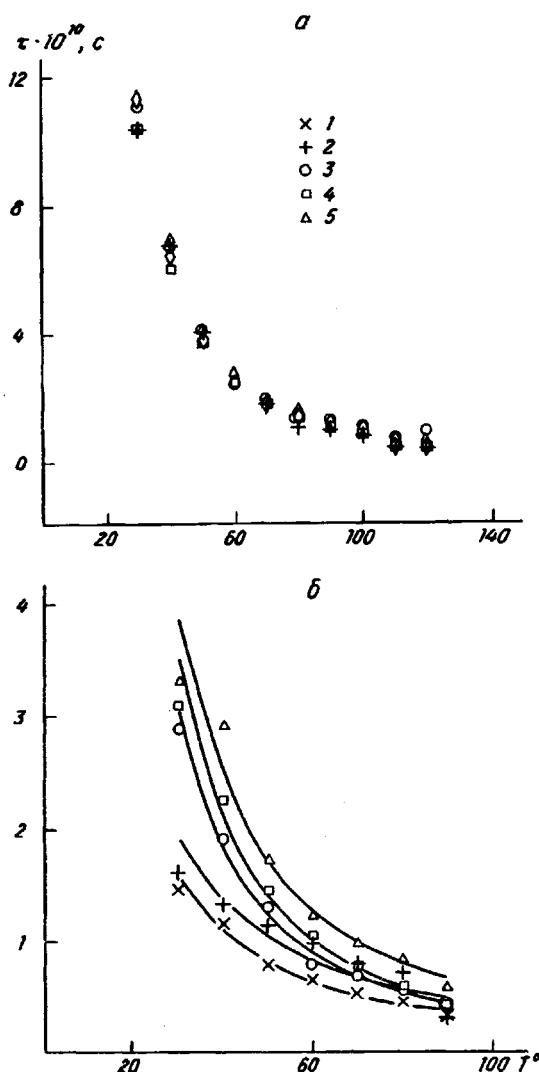


Рис. 3. Температурные изменения времени корреляции молекулярного зонда для систем ПЭ — масло (а) и ПЭ — декалин (б) для чистого растворителя (1) и растворов с $c = 0,5$ (2); 1,0 (3); 1,5 (4); 2,0 мас.% (5)

цеплений уменьшает вязкость и увеличивает величину скорости сдвига, при которой происходит переход в высокоэластическое состояние. Наблюдаемые различия в релаксационных процессах, присущих этим системам, отражают различия структурной организации данных растворов.

Более высокие значения величин напряжений, реализуемых в растворе ПЭ — декалин, показывают, что при эквивалентных деформациях флюктуационная сетка в указанной системе более устойчива, чем в системе с минеральным маслом (парафинах). Это может быть связано как с количеством узлов флюктуационной сетки, так и с их энергетической характеристикой. Чтобы разделить вклад данных параметров, определены времена корреляции вращения радикала зонда в этих системах (рис. 3).

Для системы ПЭ — масло температурные зависимости времен корреляции τ совпадают для исследуемого диапазона концентрации в отличие от явно выраженного различия этих параметров для растворов в декалине. Анализируя полученные данные, можно сказать, что система ПЭ — минеральное

масло представляет собой эмульсию капель расплава полимера в растворителе, не связанных заметным числом макромолекул, и является гетерогенной системой со значительным объемом свободного растворителя. Можно предположить, что взаимное расположение молекулярных клубков в капле все же отличается от того, что существует в расплаве без растворителя.

Наглядно различие релаксационных процессов в исследуемых системах проявляется во временах релаксации, полученных из зависимостей напряжения от времени, в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$, полученных на ротационном вискозиметре [5]. Эти времена отражают способность флюктуационной сетки перестраиваться при сдвиговых деформациях: для системы ПЭ — декалин времена релаксации в температурном диапазоне 150—180° изменяются от 9,7 до 5,6 с, а для системы ПЭ — масло от 1,4 до 1,0 с, что соответствует приведенным выше результатам.

Основываясь на изложенных данных, можно сказать, что структурная организация растворов высокомолекулярного ПЭ зависит от используемого растворителя. Если раствор ПЭ в декалине можно рассматривать как гомогенную систему, то система ПЭ — масло обладает резко выраженной гетерофазностью. Эти различия в исходной структуре растворов играют принципиальную роль в реализации потенциальных возможностей достижения высокой прочности, заложенной в высокомолекулярных ПЭ.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХФ АН СССР А. М. Васильеву и А. Д. Колбановскому за предоставление ЭПР-характеристик параметрического зонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулничин В. Г., Мирджанов М. Х., Антипов Е. М., Митченко Ю. И., Попова Е. В., Кузуб В. И., Купцов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 77.
2. Де Женин П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. С. 438.
4. Митченко Ю. И., Кузуб В. И., Дьячков А. Н., Руднева Л. Д., Циперман Р. Ф., Чеголя А. С. Обзорн. информация. Сер. Синтетические волокна. М., 1988.
5. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. С. 312.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна,
Тверь

Поступила в редакцию
08.08.91

Yu. I. Mitchenko, A. N. D'yachkov, S. A. Gribanov,
L. D. Rudneva

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE SOLUTIONS

Summary

Structural features of solutions of high-molecular PE in some solvents have been studied by rheological methods. The used solvents affect essentially viscosity of a solution and molecular dynamics of a chain. Heterogeneity of solutions changing for different solvents is essential for structurization.