

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская

Ранее [1] нами было найдено, что зависимости логарифма эффективной вязкости растворов поливинилхлорида (ПВХ) в пластификаторах от обратной температуры нелинейны. Нелинейность этих зависимостей в узком интервале температур объяснялась разрушением первичных структур (пачек или ассоциатов) в растворах при повышении температуры.

Цель настоящего исследования — дальнейшее изучение структурообразования в растворах и студнях ПВХ методом дифференциального-термического анализа.

В качестве эталонного вещества и растворителя был использован чистый диоктилфталат (ДОФ). Скорость нагрева образца — 3 град/мин. Чувствительность прибора позволяла фиксировать эффекты, сопровождаемые изменением температуры до 0.1° . Растворы получали по методу, описанному ранее [1]. При больших концентрациях ПВХ в кювету прибора заливали горячий раствор (160°) и охлаждали прямо в кювете. Измерения проводили через 1 час после приготовления раствора. Применяли образцы ПВХ с молекулярными весами от 30 000 до 400 000. Молекулярный вес определяли вискозиметрически в циклогексаноне и рассчитывали по формуле $[\eta] = 4.62 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.5}$.

Термограммы на рис. 1 и 2 обнаруживают горизонтальный прямолинейный участок, а начиная с некоторой определенной температуры — эндотермическое смещение. Начало эндотермического эффекта воспроизводится в пределах $1-3^\circ$. При низких молекулярных весах эндотермическое смещение имеет вид размытых пиков, при больших — пик проявляется более четко. В работе [2] также наблюдалось эндотермическое смещение (при нагревании растворов), которое автор объяснял испарением растворителя. Применение того же растворителя в качестве эталонного вещества исключает подобное объяснение. При концентрации полимера

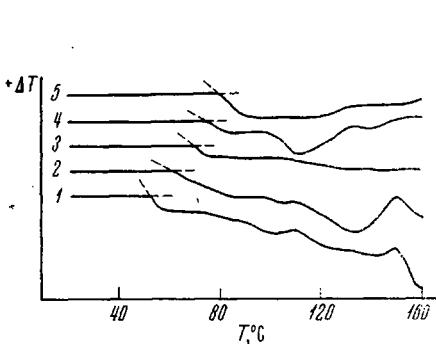


Рис. 1. Термограммы 1%-ных растворов ПВХ в ДОФ

Молекулярный вес ПВХ: 1 — 30 000, 2 — 80 000, 3 — 100 000, 4 — 200 000, 5 — 300 000

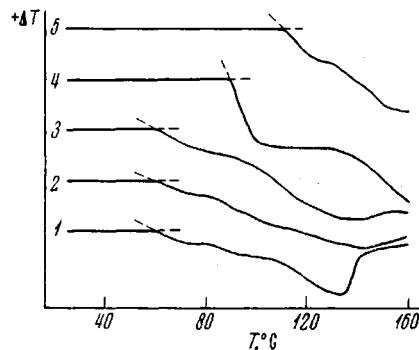


Рис. 2. Термограммы растворов и студней ПВХ в диоктилфталате:

1 — 1, 2 — 5, 3 — 6, 4 — 8, 5 — 10% ПВХ; молекулярный вес ПВХ — 80 000

выше 6% растворы ПВХ при комнатной температуре образуют студни, однако, как видно из рис. 2, различия в характере кривых не наблюдается. Эндотермический эффект, наблюдаемый при температурах выше 60° , связан, по-видимому, с разрушением первичных структур. Такое предположение подтверждается совпадением температуры начала эндотермического эффекта с температурой, при которой наблюдается перелом на кривой зависимости логарифма эффективной вязкости ПВХ того же молекулярного веса от обратной температуры в работе [1]. Отсутствие заметного теплового процесса разрушения вторичных структур (по

крайней мере, для исследованной области концентраций полимера) становится понятным, если принять, что объединение первичных структур во вторичные происходит по типу образования коагуляционных структур [3]. Для разрушения таких коагуляционных контактов достаточно либо простого перемешивания, либо теплового движения молекул пластификатора при нагревании раствора.

Как видно из рис. 3, все кривые зависимости имеют две области: в первой температура начала эндотермического эффекта $T_{\text{эн}}$ не зависит, а во второй зависит от концентрации. Между двумя областями имеется резкая граница. Интересно отметить, что первой области соответствуют именно те концентрации, при которых в условиях подготовки образца к испытаниям не происходит образования студня. Для второй области

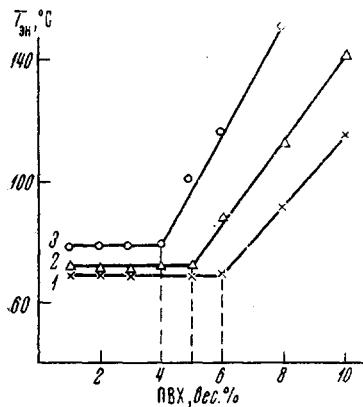


Рис. 3

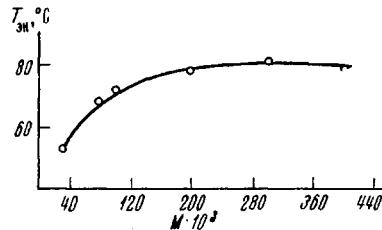


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $T_{\text{эн}}$ от содержания ПВХ в растворе

Молекулярный вес ПВХ: 1 — 80 000, 2 — 100 000, 3 — 200 000

Рис. 4. Зависимость $T_{\text{эн}}$ от молекулярного веса ПВХ (1%-ные растворы ПВХ в ДОФ)

характерно застудневание до начала эксперимента. Переход раствора в студень контролировали по изменению вязкости с изменением концентрации (на вискозиметре, описанном в работе [1]) и визуально по прекращению текучести раствора.

Повышение $T_{\text{эн}}$ для застудневающих растворов может быть связано с тем обстоятельством, что для осуществления застудневания необходимо достижение определенных размеров и известной степени упорядоченности первичных структур. Эти условия реализуются при повышении концентрации ПВХ. Как и следовало ожидать, концентрация полимера, при которой происходит застудневание раствора, зависит от молекулярного веса (рис. 3). Повышение $T_{\text{эн}}$ с повышением молекулярного веса (рис. 4) говорит об упрочнении ассоциатов, состоящих из более длинных молекул. При этом следует учитывать, что повышение молекулярного веса ПВХ сопряжено и с повышением упорядоченности структуры самих макромолекул [4].

Выводы

1. Изучено структурообразование в растворах и студнях поливинилхлорида методом дифференциального-термического анализа.
2. Найдено, что температура начала эндотермического разрушения ассоциатов является характерной для каждого раствора и студня и зависит от концентрации и молекулярного веса полимера.

Поступила в редакцию
13 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская, Высоко-молек. соед., Б11, 412, 1969.
2. D. R. Paul, J. Appl. Polymer Sci., 11, 439, 1967.
3. П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, Проблемы физико-химической механики и дисперсных и пористых структур и материалов, изд-во «Знания», 1967, стр. 3.
4. В. П. Лебедев, Б. П. Штаркман, Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, изд-во «Химия», 1968, стр. 199.

УДК 541.64 : 542.952/954

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ РАСПЛАВА СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Н. К. Барамбайм, В. Ф. Ракитянский

Процессы механической переработки полимеров, как известно, сопровождаются рядом специфических явлений [1], являющихся следствием механических и термических воздействий.

Сведения о механохимических явлениях, сопровождающих переработку расплавов полимеров [2—6], относятся в основном к индивидуальным полимерам, однако широкое практическое использование полимерных композиций требует исследования этих явлений в смесях, так как смешение двух или нескольких гомополимеров в расплаве представляет собой наиболее простой и доступный, а иногда и самый эффективный способ модификации их свойств.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны: полиэтилен низкой плотности (ПЭВД) марки 2020Т, индекс расплава 2,0 г/10 мин., характеристическая вязкость $[\eta]$ при 75° в *o*-ксилоле 0,8, $\bar{M}_n = 25,0 \cdot 10^3$; изотактический полипропилен (ПП), остаток после экстракции *n*-гептаном 96%, $[\eta]$ при 85° в *o*-ксилоле 1,87, $\bar{M}_n = 1,66 \cdot 10^5$; поликарбонат (ПА), $[\eta]$ при 25° в *m*-крезоле 1,22; $\bar{M}_n = 22,4 \cdot 10^3$ и смешанный полиамид АК 60/40 (ПА АК 60/40), $[\eta]$ при 25° в *m*-крезоле 1,20, $\bar{M}_n = 19,2 \cdot 10^3$.

В работе использовали полимеры отечественного производства, которые перерабатывали как в виде технических образцов, стабилизированных 2,6 ди-трет. бутил-4-метилфенолом для полиолефинов и ароматическими аминами типа диафена ФФ для полиамидов, так и в виде нестабилизированных или тщательно очищенных от ингибирующих примесей многократной экстракцией и переосаждением продуктов.

Из указанных полимеров были составлены две пары: ПП — ПА и ПЭВД — ПА АК 60/40, которые перерабатывали при соотношении полиолефина к полиамиду (вес. ч.) 4 : 1, 2 : 1, 4 : 3, 1 : 1 на двухзонном лабораторном экструдере с диаметром шнека 40 мм, отношением L : D = 8 при 40 об/мин в воздушной среде. Температура переработки, исходя из реологических и термомеханических свойств полимеров, была принята $205—210^\circ$ для системы ПП — ПА и $170—175^\circ$ — для ПЭВД — ПА АК 60/40. Длительность переработки оценивали числом циклов — пропусков смесей через шнек экструдера, которая в сумме не превышала 30 мин. при 10 циклах. Для оценки влияния только термических воздействий проводили прогрев недеформируемых смесей при тех же температурно-временных режимах. Переработку всех смесей осуществляли в одинаковых условиях при постоянной заданной температуре, числе оборотов шнека и величине загрузки экструдера. Продукты переработки разделяли экстракцией селективными растворителями в аппарате Сокслета: ПП и ПЭВД извлекали из смеси *o*-ксилолом, ПА и ПА АК 60/40 — *m*-крезолом. Молекулярный вес извлеченных гомополимеров определяли вискозиметрически [7] в растворителях, указанных выше с последующим расчетом константы Хаггинса k' [8].

Результаты и их обсуждение

Характер кинетических кривых деструкции для нестабилизированных и технических полимеров ПП и ПА (рис. 1, *a* и *b*) и ПА АК 60/40 (рис. 2, *b*) показывает, что предел деструкции их M_∞ возрастает, т. е. интенсивность деструкции понижается с увеличением содержания полиамидов в перера-