

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-

батываемых смесях. Исключение составляет ПЭВД (рис. 2, а), для которого отмечено известное в литературе возрастание молекулярного веса, связанное с образованием укрупненных фрагментов в результате вторичных превращений макрорадикалов, образующихся при механокрекинге. Это

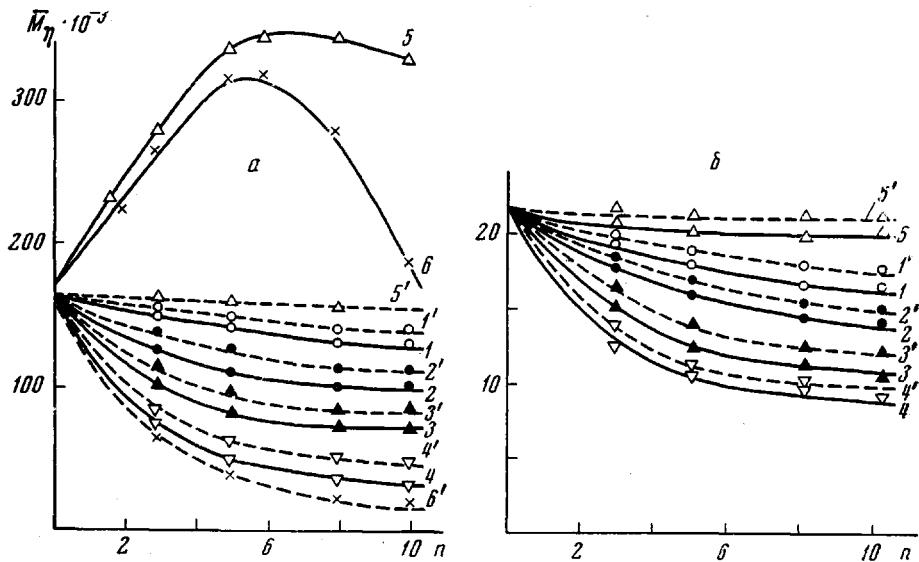


Рис. 1. Изменение молекулярного веса ПП (а) и ПА (б) при переработке расплава смеси состава ПП : ПА:

1 — 1 : 1, 2 — 4 : 3, 3 — 2 : 1, 4 — 4 : 1, 6 — 1 : 0, 5 — прогрев; 1' — 6' — нестабилизированные полимеры, 1' — 6' — технические полимеры; n — число циклов переработки

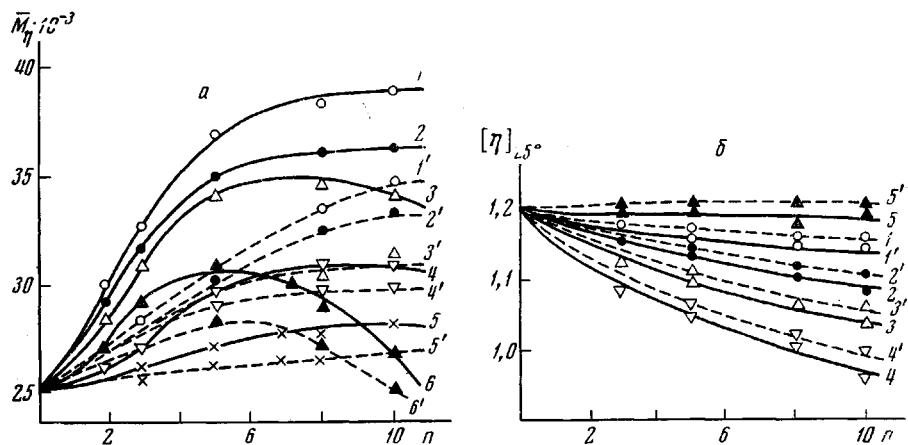


Рис. 2. Изменение молекулярного веса ПЭВД (а) и ПА АК 60/40 (б) при переработке расплава смеси состава ПЭВД : ПА АК 60/40:

1 — 1 : 1, 2 — 4 : 3, 3 — 2 : 1, 4 — 4 : 1, 6 — 1 : 0, 5 — прогрев; 1' — 6' — нестабилизированные полимеры, 1' — 6' — технические полимеры

подтверждено данными о концентрационной зависимости приведенной вязкости растворов ПЭВД и результатами определения константы Хаггинса k' (рис. 3). При этом увеличение молекулярного веса ПЭВД тем значительнее, чем больше ПА АК 60/40 содержится в смеси, что, вероятно, связано со способностью образующихся укрупненных фрагментов полимера сохраняться в большей степени в менее жестких системах. В выбранном температурном режиме переработки смесей полимеров увеличение содержания полиамида в системе приводит к значительному понижению эффек-

тивной вязкости расплава смеси вследствие разбавления ее расплавом полиамида, вязкость которого в условиях переработки примерно на два порядка ниже вязкости расплава каждого из полиолефинов [9, 10].

Анализ кинетических кривых для ПП, ПА и ПА АК 60/40 показал, что они удовлетворительно описываются уравнением вида

$$M_t = A \cdot e^{-kt} + M_\infty,$$

предложенном ранее [1] для описания процесса при хрупком разрушении жестких полимеров, где M_t — средневязкостное значение молекулярного веса полимера в данный момент, τ — время переработки, A — постоянная, k — константа скорости механодеструкции.

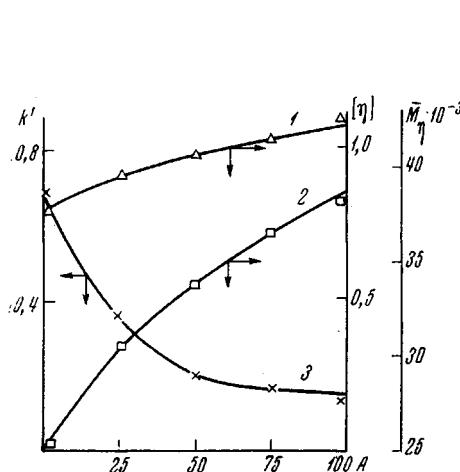


Рис. 3

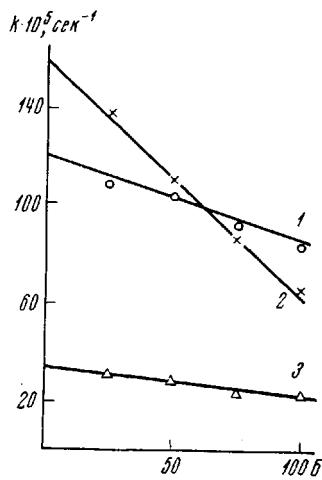


Рис. 4

Рис. 3. Изменение молекулярных характеристик ПЭВД после 10 циклов переработки в смеси:

1 — $[\eta]$, 2 — \bar{M}_η , 3 — константа Хаггинаса k' ; А — содержание ПА АК 60/40 вес. ч. на 100 вес. ч. ПЭВД в смеси

Рис. 4. Изменение константы скорости механодеструкции k после 10 циклов переработки:

1 — ПП, 2 — ПА, 3 — ПА АК 60/40; В — содержание полиамида вес. ч. на 100 вес. ч. полиолефина в смеси

Расчетом констант скорости механодеструкции k , проведенным по методу средних [11], установлено, что величина k каждого из совместно перерабатываемых полимеров находится в линейной (рис. 4) зависимости от состава системы и непрерывно уменьшается с увеличением содержания менее жесткого компонента в смеси, что может быть количественно описано уравнением

$$k = k_0 - B \cdot m,$$

где k_0 — константа скорости механодеструкции индивидуально перерабатываемого полимера, B — константа, m — весовая доля менее жесткого компонента, k — константа скорости механодеструкции компонента в смеси.

Выводы

Исследована кинетика механодеструкции компонентов при переработке смеси полимеров в расплаве и показано, что интенсивность этого процесса возрастает с увеличением содержания более жесткого компонента в смеси.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
14 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
2. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Докл. АН СССР, 165, 110, 1965.
3. D. Feldman, M. Russe, Materieplast., 1965, № 5, 276.
4. И. К. Ярцев, В. И. Пилиповский, Г. В. Виноградов, Пласт. массы, 1968, № 7, 10.
5. И. К. Ярцев, В. И. Сульженко, Г. В. Виноградов, Пласт. массы, 1968, № 11, 48.
6. М. С. Акутина, Б. Н. Артеменко, Высокомолек. соед., А10, 561, 1968.
7. С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения межмолекулярных весов и полидисперсности полимеров, Изд-во АН СССР, 1963.
8. M. Huggins, J. Amer Chem. Soc., 64, 2716, 1946.
9. Н. С. Волкова, А. С. Дорожкин, И. С. Самсонова, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1966, № 2, 40.
10. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Т. М. Исмайлова, Г. А. Ермилова, Химич. волокна, 1965, № 2, 7.
11. И. Н. Бронштейн, К. А. Семенцов, Справочник по математике, изд-во «Наука», 1965.

УДК 541.64 : 542.952/954

О ХАРАКТЕРЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНКАРБОРАНДИОЛОВОЙ СМОЛЕ

Е. А. Ионова, А. Н. Антонов, Ю. Я. Харитонов

С целью выяснения характера водородных связей в полиоксипропиленкарборандиоловой смоле были изучены ИК-спектры этой смолы и ее растворов в нейтральном растворителе (CCl_4) в области $3000-4000 \text{ см}^{-1}$. Отсутствие воды в растворителе проверяли по ИК-спектру его миллиметрового слоя в указанной области. Концентрацию смолы меняли от $0,61$ до $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, а толщину слоев от $0,01$ до $0,3 \text{ см}$. Спектры записывали на спектрофотометре ИКС-14А при комнатной температуре.

Некоторые из полученных спектров приведены на рисунке. Из представленных ИК-спектров видно, что характер водородных связей в исследуемой смоле довольно сложен. Широкая и интенсивная полоса поглощения около 3360 см^{-1} свидетельствует о наличии межмолекулярных водородных связей. Сильное смещение максимума этой полосы относительно положения полос свободных OH-групп ($3600-3700 \text{ см}^{-1}$) в низкочастотную область ($\Delta\nu = 240 \text{ см}^{-1}$) указывает на существование прочных межмолекулярных ассоциатов. По мере разбавления интенсивность рассматриваемой полосы уменьшается. При концентрации $0,0821 \text{ моль/л}$ в спектре появляются две новые полосы около 3600 и 3700 см^{-1} .

На основании литературных данных [1] полосу при 3700 см^{-1} , вероятно, следует отнести к валентным колебаниям свободных OH-групп, а полосу при 3600 см^{-1} — к колебаниям внутримолекулярных водородных связей.

Как видно из рисунка, понижение содержания смолы в CCl_4 до $0,0002 \text{ моль/л}$ не приводит к исчезновению полосы поглощения при 3600 см^{-1} , в то время как межмолекулярные водородные связи при этой