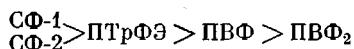


ПВФ₂ наблюдаются в основном алкильные радикалы [R] и незначительное количество перекисных радикалов [ROO]. В ПТрФЭ перекисных радикалов наблюдается намного больше, чем алкильных. В ПВФ алкильные и перекисные радикалы образуются приблизительно в одинаковых количествах. В спектрах ЭПР СФ-1 и СФ-2 регистрируются в основном перекисные радикалы, которые стабильны приблизительно до 500°К, т. е. до температуры плавления. Следовательно, фторводородсодержащие полимеры по стабильности перекисных радикалов при комнатной температуре (при 310°К) в среде кислорода воздуха можно расположить в следующий ряд:



Таким образом, можно сделать вывод, что гибель перекисных радикалов во фторводородсодержащих полимерах связана с механизмом эстафетной передачи свободной валентности. Кроме того, наличие атомов фтора ограничивает или полностью прерывает эстафетную передачу свободной валентности.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, М. Б. Нейман, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 404.
2. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт, Высокомолек. соед., A17, 989, 1975.
3. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт, Высокомолек. соед., A17, 2139, 1975.
4. В. А. Радциг, Высокомолек. соед., A18, 1899, 1976.
5. Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 14.
6. Фторполимеры, под ред. Л. Уолла, «Мир», 1975, стр. 415.
7. О. Е. Якимченко, М. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 354.
8. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A17, 2122, 1975.
9. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., B17, 358, 1975.
10. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.

УДК 541.64:539.2

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВИБРАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА РАСПЛАВ

Генендер М. М., Малышев Л. Н., Манушин В. И.,
Виноградов Г. В., Дежина А. И.

Качество полимеров и стабильность их свойств в немалой степени зависят от структурной однородности [1, 2], с повышением которой технологические и эксплуатационные свойства полимеров улучшаются.

Данная работа посвящена исследованию влияния на структуру пластифицированного ПВХ низкочастотных колебаний большой амплитуды, прикладываемых к полимеру в состоянии расплава.

Вибровоздействие на расплав осуществляли при непрерывном его течении в кольцевой щели головки экструдера ЧП 20×25 путем круговых колебаний дюрина с частотой $f=2-20$ Гц и амплитудой относительной деформации 47–380%. Температурные условия процесса поддерживали постоянными. Время вибровоздействия определяли временем нахождения (течения) расплава в кольцевой щели; оно составляло 2,5–37,5 сек. Изменение времени вибровоздействия осуществляли изменением длины кольцевой щели при поддержании скорости течения расплава вдоль щели постоянной. В приводимых в данной работе результатах время вибровоздействия на расплав составляло 12,5 сек.

В качестве пластификатора использовали диэфирные — диоктилфталат (ДОФ), диалкилфталат-789 (ДАФ-789), диоктилсебацинат (ДОС), дидодецилфталат (ДДДФ) — а также полиэфирные пластификаторы на основе адипиновой и себациновой кислот (ПАС-22) и на основе адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (ПДЭА-4).

Для исследования структуры пластикатных-ПВХ пленок, полученных в обычных условиях экструзии и с использованием вибраций, был применен метод просвечивающей электронной микроскопии. Исследования проводили с применением техники одноступенчатых платиноуглеродных реплик [3]. Реплики изготавливали с поверх-

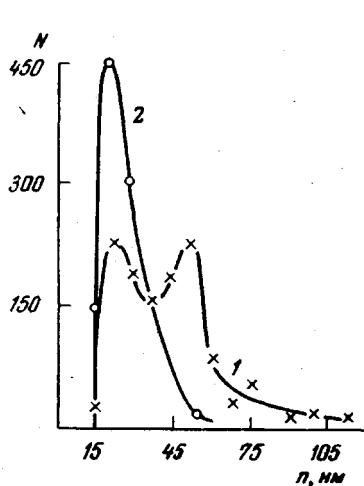


Рис. 1

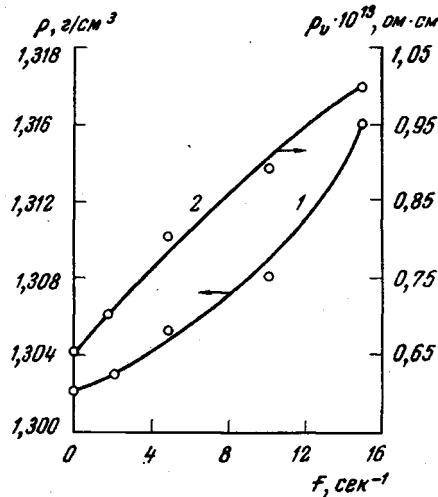


Рис. 2

Рис. 1. Гистограмма распределения числа N структурных элементов по размерам n в пластифицированном (50 вес. ч. ПАС-22) ПВХ: 1 — при обычном режиме экструзии, 2 — при наложении на расплав вибрации с частотой 15 сек⁻¹ и амплитудой относительной деформации 380%

Рис. 2. Зависимость плотности (1) и удельного объемного электрического сопротивления (2) ПВХ-пластика с 50 вес. ч. ДОФ от частоты накладываемых на расплав колебаний с амплитудой относительной деформации 380%

ностей исследуемых образцов, предварительно подвергнутых ионному травлению в среде инертного газа [4], и просматривали в электронном микроскопе УЭМВ-100В при увеличении 20 000.

Плотность пластика определяли по ГОСТ 15139-69 методом гидростатического взвешивания. Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v определяли по ГОСТ 16185-70, при этом для лучшего контакта с электродами и для исключения влияния на результат возможных микронеровностей на поверхности образцов на последние распыляли в вакууме серебро. Индекс расплава определяли на стандартном приборе измерителе индекса расплава термопластав (ИИРТ) при 180°, грузе 9,85 кг и диаметре капилляра 2,085±0,005 мм. Камеру ИИРТ загружали гранулами, нарезанными из полученной на экструдере и охлажденной при комнатной температуре ленты пластика. Модуль упругости ПВХ-пластика определяли на разрывной машине РМИ-250 при 20° и скорости движения нижнего зажима 100 мм/мин при различной степени относительного удлинения. Прозрачность пластика (прозрачных рецептур) оценивали по коэффициенту светопропускания T , который определяли на приборе ФЭК-56М по ГОСТ 15875-70.

На снимках пластифицированного ПВХ хорошо просматриваются элементы структуры, форма которых соответствует глобулярной. На основании анализа фотографий пластика с 50 вес. ч. пластификатора ПАС-22 построена гистограмма (рис. 1), которая показывает количественное распределение структурных элементов по размерам. Из рассмотрения кривых видно, что на пластикате, не подвергнутом вибрации (рис. 1, кривая 1), наряду с частицами 15–60 нм имеется значительное количество надмолекулярных структурных элементов размером 60–100 нм и отдельные частицы размером даже до 0,5 мкм (последние на гистограмме не показаны). Пластикат же, подвергнутый вибровоздействию, имеет более однородную

Изменение индекса расплава ПВХ-пластика с 50 вес. ч. пластификатора при воздействии на расплав колебаний различной частоты с амплитудой относительной деформации 380%

<i>f, сек⁻¹</i>	Индекс расплава, г/10 мин					
	ДОФ	ДАФ-789	ДОС	ДДДФ	ПАС-22	ПДЭЛ-4
0	18	24	18,7	8,5	3,3	4,5
5	20	25	19,2	9,0	3,7	6,0
10	21,2	27,5	22,5	12	4,5	7,7
15	24	34	27,5	19	6,0	8,5

структуре с величиной частиц 15–60 нм с преобладанием размеров 15–40 нм. Крупные надмолекулярные структурные элементы, видимые на пластикате, полученном без вибрации, на пластикате, подвергнутом вибрации, не наблюдаются. Коэффициент однородности, вычисленный по формуле Грина [5], для пластиката, полученного обычной экструзией, и пластиката с вибровоздействием равен 0,4 и 0,84 соответственно. Повышение однородности надмолекулярной организации и изменение средних геометрических размеров элементарных структур в условиях вибрации подтверждается увеличением плотности ПВХ-пластика и удельного объемного электрического сопротивления (рис. 2), а также данными по индексу расплава: после вибровоздействия индекс расплава увеличивается (таблица).

Вибрационная обработка расплава способствует повышению модуля упругости ПВХ-пластика (рис. 3). Причем, наиболее заметное приращение модуля упругости наблюдалось при малых величинах относительного удлинения (порядка 10–50%). Как видно из рис. 3, с повышением частоты колебаний заметно возрастает коэффициент светопропускания при просвечивании образцов прозрачных реагентов, что связано, по-видимому, с уменьшением светорассеяния в результате повышения структурной однородности полимерной системы. Определение молекулярной массы ПВХ, полученного экстракцией полимера из пластиката с последующим вы-

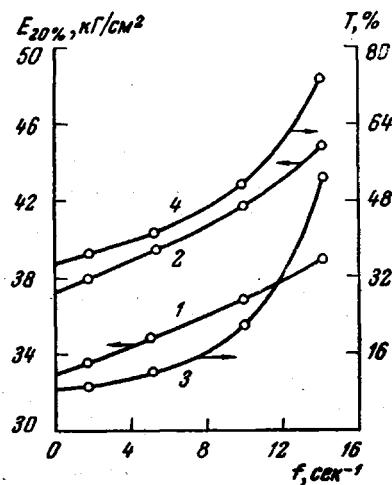


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (1, 2) и коэффициента светопропускания (3, 4) ПВХ-пластика с 40 вес. ч. ДОФ (1, 4) и ПАС-22 (2, 3) от частоты накладываемых на расплав колебаний с амплитудой относительной деформации 380%

саждением его из растворителя, показало, что в исследованном диапазоне параметров вибрации изменения молекулярной массы практически не происходит, что свидетельствует об отсутствии процесса деструкции полимера.

Таким образом, наложение вибрационного поля на расплав пластифицированного ПВХ может служить эффективным средством повышения структурной однородности полимерного материала и, как результат этого, улучшения его физико-механических и технологических показателей.

Владимирский химический завод
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
12 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1972, 387.
2. С. Г. Каспаров, М. С. Акутин, В. П. Меньшутин, А. Н. Афонин, С. С. Петров, Пласт. массы, 1977, № 2, 67.
3. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 90.
4. В. J. Spit, Polymer, 4, 109, 1963.
5. S. J. Green, Trans. Instn. Chem. Engrs, 31, 327, 1953.

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПРОЦЕССЕ НАПОЛНЕНИЯ

Лаврушин Ф. Г., Гольдберг В. М., Акутин М. С.,
Гильмьянов Ф. Г.

Введение минеральных наполнителей в полимерные материалы приводит к существенному изменению физических свойств композиций и оказывает влияние на поведение расплава при формировании готового продукта [1–3]. При переработке полимер подвергается интенсивным термическим и механическим воздействиям, инициирующим радикальные реакции, которые приводят в конечном счете к изменению молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР). Имеются сведения об изменении релаксационного спектра расплава полимера при введении наполнителя [4], однако влияние наполнителя на характер механо-химических реакций при переработке изучено недостаточно. Между тем знание особенностей этих процессов в присутствии наполнителя позволяет подойти к решению проблемы управления свойствами полимерной композиции с помощью соответствующих параметров переработки.

Задачей настоящей работы было изучение влияния наполнителя на ММР полимерной части композиции и на расход ингибитора в процессе смешения с наполнителем. Предполагалось с помощью этих данных получить информацию о кинетике и механизме реакций с участием свободных радикалов, протекающих в условиях переработки. Изучали композиции на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полученного в трубчатых и автоклавных реакторах.

В качестве наполнителей использовали минеральные наполнители, обычно применяемые для ПЭ: мел, тальк, слюду и ингибитор (2,2'-диокси-3,3'-бис-метилциклогексил-5,5'-диметилдифенилметан) в количестве 0,2 вес. %. Концентрацию наполнителей изменяли от 10 до 40 вес. %. Смешение компонентов проводили в смесителе «Бэнбери» при температуре 170°; время смешения составляло 7 мин., после чего смесь экструдировали. Температуру по зонам экструдера (160–170–180°) поддерживали постоянной при изготовлении каждой партии, а температуру в головке меняли от 190 до 230°.

Функцию ММР полиэтилена определяли методом температурного осаждения [5]. В качестве растворителя использовали дифениловый эфир. Перед определением ММР образцов наполненного ПЭ исследуемый раствор заданной концентрации центрифугировали в течение 10 мин. для отделения полимера от частиц наполнителя.

Измерение вязкости расплава проводили на вискозиметре постоянных давлений по методике, представленной в работе [6]. Важным инструментом для выявления количественных закономерностей радикальных реакций, как известно, является ингибиторный метод [7], согласно одному из вариантов которого изучается кинетика изменения концентрации ингибитора в системе, где протекают радикальные реакции. Для определения концентрации ингибитора в изучаемой системе использовали методику, разработанную нами ранее [8].