

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].

Для разделения эффекта наполнения и изменений молекулярных характеристик, происходящих при переработке, исходный полимер подвергали операциям по всей технологической цепочке приготовления наполненного материала. На рис. 1 представлены кривые ММР образцов ПЭ, наполненных мелом при разных весовых соотношениях компонентов. Как видно, повышение концентрации химически инертного наполнителя приводит к изменению ММР полиэтилена. Это в принципе можно объяснить тем, что с увеличением концентрации наполнителя в системе повышается вязкость (рис. 2), возрастают механические нагрузки на расплав полимера

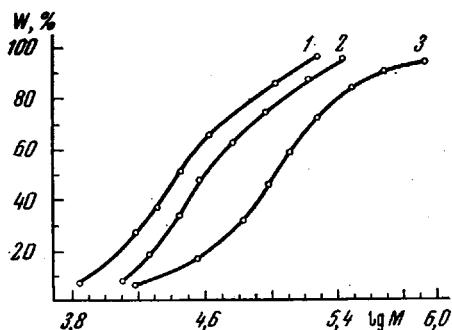


Рис. 1

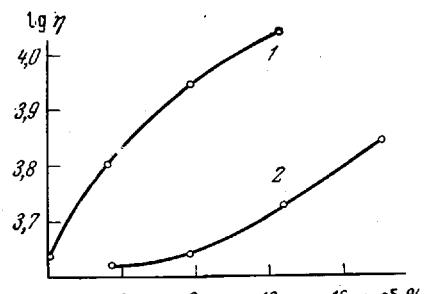


Рис. 2

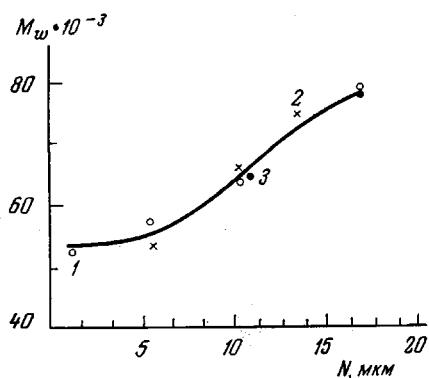


Рис. 3

Рис. 1. Кривые ММР полиэтилена при разных концентрациях наполнителя (мелла): 1 - 0, 2 - 10, 3 - 40 вес. %

Рис. 2. Зависимость вязкости ПЭ с $M=70\ 000$ (1) и $40\ 000$ (2) от концентрации наполнителя (мелла)

Рис. 3. Влияние размеров частиц наполнителя на изменение ММ полиэтилена: 1 - мел, 2 - тальк, 3 - слюда

и тем самым изменяется концентрация свободных радикалов в системе, реакции которых вызывают наблюдаемые изменения ММР. Скорость гибели радикалов за счет их квадратичной рекомбинации достаточно мала [8], поэтому изменения молекулярных характеристик полимера при его переработке могут происходить из-за механо-химических процессов в расплаве полимера. Влияние размеров частиц наполнителя на характер изменения ММ полиэтилена показано на рис. 3. С увеличением размеров частиц наполнителя, как следует из рис. 3, рост ММ происходит более интенсивно.

Известно, что скорость расходования ингибитора при определенных условиях пропорциональна скорости возникновения в системе свободных радикалов. Эффективная энергия активации процессов радикалообразования для ненаполненного ПЭ составляет $18\ \text{ккал}/\text{моль}$ [8]. Как видно из рис. 4, скорость расхода ингибитора повышается с увеличением концентрации инертного наполнителя. По полученным в настоящей работе данным, эффективная энергия активации процесса возникновения радикалов в присутствии наполнителя равна $5\pm2\ \text{ккал}/\text{моль}$ (рис. 4, б). Поскольку

в данном случае речь идет о разрыве С—С связей, эта величина представляется достаточно малой.

Полученное значение эффективной энергии активации радикального процесса, строго говоря, относится к величине изменения концентрации ингибитора, а не к скорости его расходования, но есть основания полагать, что время пребывания композиции в экструдере будет неизменным, несмотря на изменение температуры в головке и связанное с ним изменение вязкости расплава. Такое предположение основывается на соотношении геометрических размеров головки и шнека. Тогда столь существенное

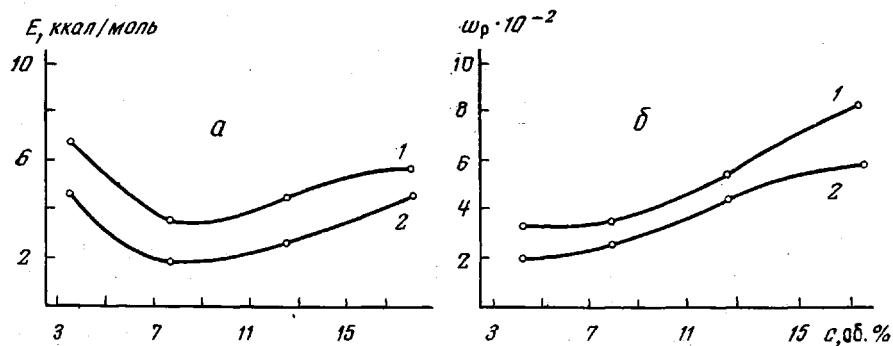


Рис. 4. Зависимость энергии активации (a) и скорости расхода ингибитора w_p (б) для ПЭ, полученного в трубчатом (1) и автоклавном (2) реакторах, от концентрации наполнителя (мела)

уменьшение энергии активации разрыва С—С-связи по сравнению с их прочностью (60 ккал/моль) может быть обусловлено только влиянием механического воздействия на изучаемую систему. Такого рода эффекты наблюдали при изучении долговременной прочности полимерных материалов. Вероятно, наблюдаемое нами понижение энергии активации связано с аналогичным явлением в расплаве полимера.

Поскольку в данном случае рассматривается влияние химически инертного наполнителя, то это влияние необходимо отнести за счет повышения вязкости расплава и увеличения механических нагрузок на расплав полимера.

Авторы выражают признательность Г. В. Виноградову за возможность проведения реологических исследований.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
12 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутин, Г. М. Озеров, Пласт. массы, 1966, № 10, 29.
2. Ю. С. Липатов, Пласт. массы, 1976, № 11, 13.
3. В. М. Южин, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975.
4. В. А. Файтельсон, И. П. Бриедис, Механика полимеров, 1976, 358.
5. М. С. Акутин, Н. Г. Паверман, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Пласт. массы, 1975, № 11, 68.
6. Е. П. Плотникова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1971.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1973, стр. 338.
8. Ф. Г. Лаврушин, В. М. Гольдберг, М. С. Акутин, В. С. Василенко, Н. Г. Паверман, Д. Н. Дикерман, Высокомолек. соед., A20, 590, 1978.