

т. е. появляются активные радикальные частицы, которые в состоянии произвести действие, подобное тому, какое оказывает синглетный кислород. Дальнейшие темновые реакции, протекающие с АК, не зависят от того, кислород или аммиак произвел на них первичное действие. Поскольку существует большая вероятность рекомбинации радикалов либо их тушения матрицей и красителем, квантовый выход образования фотопродукта будет ниже, чем в случае реакции фотоокисления, что и наблюдали в эксперименте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кувшинский Н. Г., Танциора Л. Я., Федорова Л. Н., Находкин Н. Г., Починок В. Я. Расширение спектральной области светочувствительного изменения объема тонких пленок канифоли.— Ж. научн. и прикл. fotograf. и кинематогр., 1970, т. 15, с. 57.
2. Kuvshinsky N. G., Kostuk A. A., Tantsura L. Ja., Sokolov N. I., Cuprin N. G. Two kinds phase holograms in photothermoplastic materials.— J. Signal AM, 1976, v. 4, № 4, p. 243.
3. Танциора Л. Я., Кувшинский Н. Г. Некоторые особенности сенсибилизированного окисления абиетиновой кислоты в полимерной матрице.— В кн. Фундаментальные основы оптической химии и среды. Киев: «Вища школа», 1978, с. 132.
4. Кондратенко П. А., Танциора Л. Я. Исследование диффузии синглетного кислорода при фотосенсибилизированном окислении абиетиновой кислоты в полимерной матрице.— Укр. физ. ж., 1979, т. 24, № 3, с. 293.
5. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия, М.: Мир, 1968, с. 93.

Институт физики АН УССР  
Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
27.XII.1979

УДК 541.64:539.2:547.313

### ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСПЛАВА СМЕСИ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН — СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

*Виноградов Г. В., Щебренко М. В., Резанова Н. М.*

Согласно существующим представлениям, смеси несовместимых полимеров рассматриваются как коллоидные гетерогенные системы, в которых в силу действия термодинамических и кинетических факторов образуется переходной слой, определяющий во многом комплекс свойств композиции [1—3].

Явления на границе раздела фаз играют важную роль и в случае «специфического» волокнообразования, когда при течении расплава смеси полимеров через формующее отверстие одна из компонентов смеси образует в массе другого множество ультратонких волокон, ориентированных в направлении экструзии [4, 5]. Поэтому одним из способов регулирования процессов структурообразования при течении расплавов смесей полимеров может служить введение в смесь ПАВ.

Известно введение ПАВ в наполненные полимеры с целью модификации поверхности наполнителя и усиления эффекта его действия на полимер (улучшение физико-механических свойств) [6, 7]. В отношении влияния ПАВ на свойства систем полимер — полимер в литературе имеются ограниченные сведения. В работе [8] показано, что под влиянием анионактивных ПАВ (алкиларилсульфонатов) уменьшаются внутренние напряжения в системе бутадиенстирольный каучук (подложка) — полихлоропреновый клей (покрытие) за счет пептизирующего действия ПАВ на каучук и уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

Барамбайм с сотр. [9] исследовали действие ПАВ (ОП-10) на способность экструдатов смеси полимеров к фибрillизации при вытяжке. По их данным, добавление небольших количеств ПАВ (до 1,5%) в смеси полимеров способствует образованию при переработке смеси дисперсной структуры, представляющей собой систему взаимопроникающих сеток.

Присутствие ПАВ значительно облегчает сам процесс получения устойчивой связочно-дисперской системы полимер — полимер. В литературе нет сведений о влиянии ПАВ на «специфическое» волокнообразование.

Цель настоящей работы — оценка действия ПАВ на структурообразование в экструдатах смеси полиоксиметилен — сополимер этилена с винилацетатом (ПОМ-СЭВ), для которой отчетливо выражено «специфическое» волокнообразование.

Полиоксиметилен охарактеризован в работе [10]. Применяемый СЭВ содержал 25% винилацетата; т. пл. 65°, плотность 0,9476 г/см<sup>3</sup>,  $M_w=344\,000$ , коэффициент полидисперсности 8,6.

Соотношение ПОМ : СЭВ в смеси составляло 20 : 80 вес. %. Поверхностно-активным веществом служил превоцелл W-OF-100 (фирма «Буна», ГДР). По химическому составу превоцелл — продукт взаимодействия окиси этилена и высших жирных спиртов. При выборе ПАВ исходили из строения превоцелла, имеющего сходство

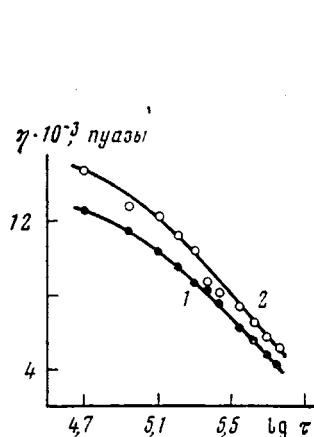


Рис. 1

Рис. 1. Влияние ПАВ на вязкость расплава смеси ПОМ – СЭВ (1) и той же смеси с добавкой 0,5% ПАВ (2)

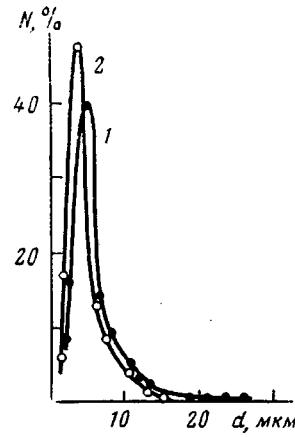


Рис. 2

Рис. 2. Экспериментальные кривые распределения ультратонких ПОМ-волокон в экструдатах смеси ПОМ – СЭВ (1) и ПОМ – СЭВ+0,5% ПАВ (2); d — диаметр волокон, N — числовая доля

с алкиленгликолями, обладающими определенным средством к ПОМ и оказывающими пластифицирующее влияние на его расплавы [11]. Количество добавляемого ПАВ составляло 0,5 и 1% от веса ПОМ.

С целью лучшего распределения ПАВ в смеси его растворяли в бензole, в раствор вносили павеску порошкообразного ПОМ и полученную суспензию добавляли к 20%-ному раствору СЭВ в бензole при 60°. Бензол испаряли при интенсивном перемешивании. Смесь вакуумировали при 60° до постоянного веса и хранили над фосфорным ангидридом. Вязкостные свойства расплава смеси исследовали на вискозиметре МВ-2 при 190° в диапазоне напряжений сдвига  $\tau$  (0,1–5,7) · 10<sup>5</sup> дин/см<sup>2</sup>. О влиянии ПАВ на эластичность расплава судили по величине разбухания  $B$  в экструдатах, полученных при 190° и  $\tau=5,7 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> и подвергнутых отжигу по методике работы [12].

Процессы структурообразования в экструдатах смесей оценивали качественно по микрофотоснимкам поперечных и продольных срезов и количественно по данным микроскопического анализа распределения ПОМ-микроволокон по диаметрам. В последнем случае из экструдата смеси экстрагировали СЭВ бензолом в аппарате Сокслетта; из оставшегося пучка ПОМ-микроволокон вырезали штапелек и тщательно распределяли волокна в иммерсионной жидкости на предметном стекле; с помощью микроскопа МБИ-15 измеряли диаметры всех имеющихся волокон в трех штапельках из отдельных экструдатов. Общее число волокон, на основании которого по методике работы [10] рассчитывали средний диаметр волокон  $d$ , составляло во всех случаях не менее 3000.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в присутствии добавки ПАВ изменяются реологические свойства расплава смеси ПОМ – СЭВ (рис. 1, таблица): при всех  $\tau$  вязкость расплава и величина разбухания от введения ПАВ возрастают. Увеличение содержания превоцелла в смеси ПОМ – СЭВ выше 0,5% не оказывает дальнейшего действия на свойства расплава смеси: данные при 0,5 и 1% совпадают (таблица).

Таким образом, как и следовало ожидать, ПАВ эффективно только в малом количестве.

Результаты оценки процессов структурообразования (рис. 2) показали, что превоцелл оказывает диспергирующее влияние на ПОМ: кривая распределения микроволокон по диаметрам более узкая, ~50% волокон имеют диаметр 4 мкм, нет грубых волокон (>15 мкм), которые в исходной смеси составляют 10% по весу, увеличилось общее число волокон.

Механизм действия ПАВ в данном случае сводится, по-видимому, к понижению свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз,

#### Влияние добавок превоцелла на свойства расплава смеси ПОМ – СЭВ и волокнообразование в экструдатах

Состав смеси, вес.%	$\eta^*$ , пазы	$B^*$	Режим течения, $n^*$	$\bar{d}^*$ , мкм	Общее число волокон в экструдате
ПОМ – СЭВ	4400	6,1	1,67	5,8	6800
ПОМ – СЭВ + 0,5% ПАВ	5200	7,0	1,62	4,2	10 000
ПОМ – СЭВ + 1% ПАВ	5200	6,7	1,67	4,9	9600

\* При  $\tau = 5 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>.

и к уменьшению работы образования новой поверхности в процессе превращения при течении частицы ПОМ в волокно. Кроме того, слой ПАВ на межфазной границе является стабилизирующим, препятствующим агрегации диспергированных частиц ПОМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 35, 40, 1973.
2. В. Н. Кулезнев, В сб. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 24.
3. Ю. С. Липатов, В сб. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 38.
4. А. В. Юдин, М. В. Цебренко, М. Якоб, М. Ю. Кучинка, В. Е. Вишневский, Г. В. Виноградов, Препринты докладов Международного Симпозиума по химическим волокнам, т. 3, НИИТЭХим, 1974, стр. 139.
5. В. Н. Кулезнев, Ю. Г. Оганесов, Ю. В. Евреинов, С. С. Воюцкий, Л. Д. Филлипович, И. М. Гильман, Коллоидн. ж., 34, 863, 1972.
6. Е. П. Чернин, Л. Б. Кандырина, А. С. Фрейдин, О. А. Конушкина, С. М. Гринберг, В. Н. Кулезнев, В сб. Химия и технология органических производств, 7, 114, 1977.
7. С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, Н. Б. Таубман, И. Д. Кулешова, А. Е. Чалых, В. М. Лукьянович, Коллоидн. ж., 33, 616, 1971.
8. Л. А. Сухарева, А. И. Земцов, М. Р. Киселев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 36, 992, 1974.
9. Н. К. Барамбайм, В. Ф. Ракитянский, Коллоидн. ж., 36, 129, 1974.
10. М. В. Тсебренко, М. Якоб, М. Ю. Кучинка, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, Int. J. Polymer Mater., 3, 99, 1974.
11. М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, Т. И. Аблазова, А. В. Юдин, Высокомолек. соед., A17, 1375, 1975.
12. М. В. Цебренко, Т. И. Аблазова, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., A18, 420, 1976.

Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР  
Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
28.I.1980