

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:532.135

МОДИФИКАЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СТЕАРАТА ЦИНКА И СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ

Калофоров Н. Я.

В работах [1–5] изучалось влияние микроколичеств некоторых специфических органических и неорганических низкомолекулярных веществ на реологические свойства ПП. В настоящей работе в качестве добавок к ПП использовали пигменты хромофталь красный А₃В и хромофталь синий А₃Р фирмы «Сиба – Гейги» (Швейцария), антиоксидант АО-4 и стеарат, производимый в ЧССР.

Гранулированные образцы ПП измельчали с помощью лабораторной мельницы Апекс с диаметром ситевого отверстия 1,96 мм. Для получения более тонкого помола полимер вторично измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстия 0,78 мм. Смесь перемешивали в смесителе в течение 5 мин. Пробу расплавляли в лабораторном экструдере с диаметром шнека 16 мм и затем формовали. Плавление и формование проводили при следующих условиях: температура плавильных зон и формовочной головки 240°, давление перед насосом 8,0 МПа, за насосом 2,0 МПа, расход 20 г/мин, скорость формования 130 м/мин, количество отверстий в фильре 20, диаметр отверстия в фильре 0,3 мм, длина капилляра фильры 6 мм. Индексы расплава и псевдопластичности определяли стандартным способом [6, 7] на пластометре Готферт.

Известно [8], что сам стеарат цинка при добавлении к ПП повышает текучесть его расплавов. Дополнительное введение в ПП 0,5 вес. % антиоксиданта АО-4 (рис. 1, а, кривая 1) уменьшает эффект повышения текучести, создаваемый добавками стеарата цинка. При изменении концентрации стеарата цинка от 0 до 0,4 вес. % в присутствии постоянных количеств (0,2 вес. %) стеарата кальция текучесть ПП повышается (рис. 1, а, кривая 2). Понижение текучести расплавов ПП с увеличением концентрации стеарата кальция более 0,1 вес. % (рис. 1, б, кривая 1) можно в определенной степени объяснить стабилизирующим эффектом стеарата. Влияние стеарата кальция на понижение текучести расплава уменьшается в присутствии 0,5 вес. % АО-4 (рис. 1, б, кривая 2).

Увеличение текучести расплава, показанное на рис. 1, б (кривая 3), можно, по всей вероятности, объяснить межструктурной пластификацией ПП при введении в него микроколичеств стеарата кальция и стеарата цинка. В случае пониженной текучести (рис. 1, б, кривая 3) кроме стабилизации можно ожидать также и наличие внутриструктурной пластификации. Если бы повышение текучести, соответствующее начальным участкам кривых, изображенных на рис. 1, а (кривая 2) и рис. 1, б (кривая 3), было бы следствием уменьшения молекулярной массы и полидисперсности ПП, тогда вместо кривой 1 и возрастающего участка кривой 2 на рис. 3, а должны были бы наблюдаться соответствующие убывающие кри-

вые. В действительности же происходит увеличение индекса псевдопластичности n , что исключает наличие процессов деструкции. Поэтому наблюданное повышение текучести (рис. 1, а, кривая 2 и рис. 1, б, начальный участок кривой 3) и отклонение от закона течения ньютоновской жидкости

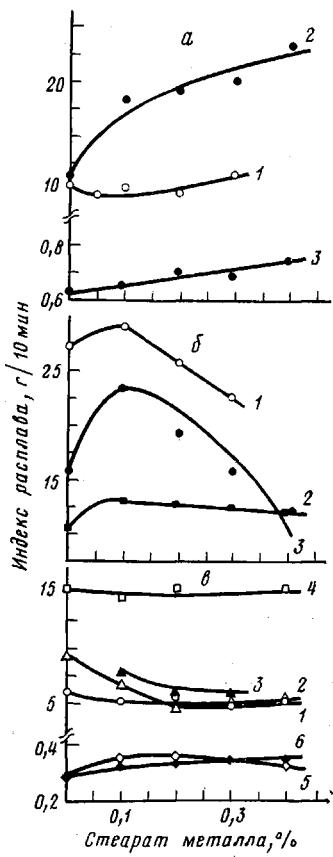


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость индексов расплава для различных марок ПП от содержания стеаратов цинка 1–3 (а), 1, 5 (б) и кальция 1–3 (б); 2, 3, 6 (б)

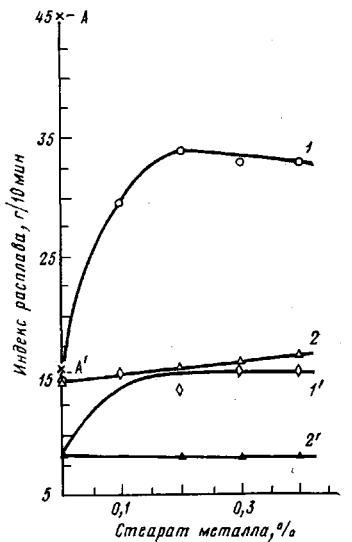


Рис. 2

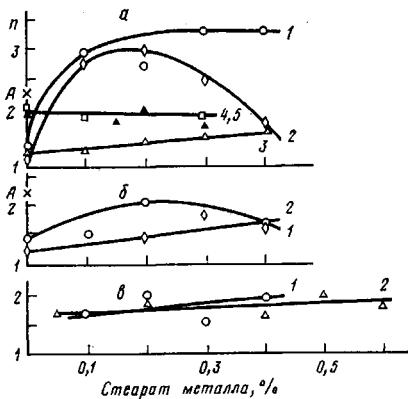


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость индекса псевдопластичности n для ПП марки Татрен HPF 411 (1, 2, 4, 5 (а); 1, 2 (б)), Татрен HPF 411 чистый (точка А на оси ординат рис. а, б), Мостен 55,212 (3 (а)), Татрен TF 411 (1, 2 (б)) от содержания стеарата цинка (1, 3, 4 (а), 1 (б), 1 (б)) и кальция (2, 5 (а); 2 (б); 2 (б))

Рис. 3. Зависимость индекса псевдопластичности n для ПП марки Татрен HPF 411 (1, 2, 4, 5 (а); 1, 2 (б)), Татрен HPF 411 чистый (точка А на оси ординат рис. а, б), Мостен 55,212 (3 (а)), Татрен TF 411 (1, 2 (б)) от содержания стеарата цинка (1, 3, 4 (а), 1 (б), 1 (б)) и кальция (2, 5 (а); 2 (б); 2 (б))

сти (рис. 3, а, возрастающие участки кривых 1, 2) связаны, по всей вероятности, с межструктурной пластификацией расплава ПП. Данные, представленные на рис. 1, были получены для следующих марок ПП: Татрен HPF 411 (кривые 1, 2 (а); кривые 1–3 (б, в)), Даплен 708 С/Д (кривая 4 (в)), Мостен 55,212 (кривая 3 (а), кривые 5, 6 (в)). Некото-

рые образцы содержали следующие добавки: a – 0,5 вес. % АО-4 (кривая 1), 0,2 вес. % стеарата кальция (кривые 2, 3); b – 0,5 вес. % АО-4 (кривая 2), 0,1 вес. % стеарата цинка (кривая 3); c – 0,2 вес. % стеарата кальция (кривая 1), 0,1 вес. % стеарата цинка (кривая 2). Для этих образцов индексы расплава определяли с грузом цилиндра 2,16 (a , b) или 1,363 кг (c).

Текучесть расплава ПП значительно увеличивается при введении микрокаличеств стеарата цинка в присутствии 0,2 вес. % стеарата кальция и 0,3 вес. % пигмента хромофтал красный А₃В (рис. 2, кривая 1). Обычно предполагается, что введение в ПП хромофталя красного А₃В усиливает эффект повышения текучести, достигаемый добавками стеарата цинка. Присутствие хромофталя красного А₃В создает синергический эффект со стеаратом кальция, однако это оказывает намного меньшее влияние на повышение текучести. Это следует из умеренного возрастания текучести (рис. 2, кривая 2) вместо ее уменьшения, наблюдаемого при увеличении концентрации самого стеарата кальция (рис. 1, b , кривая 1). Присутствие 0,3 вес. % хромофталя красного А₃В и 0,2 вес. % стеарата кальция в Татрене HPF 411 значительно понижает текучесть этой смеси ПП по сравнению с текучестью чистого полимера, что видно из сравнения точки кривой 1 и точки A на оси ординат рис. 2. Рост текучести расплава ПП (рис. 2, кривые 1, 2) обусловлен не усилением деструкции, а возрастающим отклонением от ньютоновского режима течения (до концентрации ~0,2 вес. %) (рис. 3, b , кривые 1, 2). Представленные на рис. 2 данные были получены для образцов, приготовленных в виде волокон и содержащих кроме того 0,3 вес. % пигмента хромофтал красный А₃В (кривые 1, 1', 2, 2') 0,2 вес. % стеарата кальция (кривые 1, 1'). Точки A и A' на оси ординат соответствуют волокну из чистого Татрена HPF 411. Индексы расплава определяли с грузом цилиндра 2,16 (кривые 1, 2, точка A) или 1,363 кг (кривые 1', 2', A').

Синергическое воздействие стеарата цинка и хромофтала красного А₃В на повышение текучести (рис. 2, кривые 1, 1') происходит, по-видимому, за счет образования комплексов этими соединениями, т. е. можно предположить, что стеарат цинка образует более устойчивые комплексы с хромофталом красным А₃В и с некоторыми компонентами стабилизирующей системы по сравнению со стеаратом кальция. Это предположение подтверждают данные работы [9], в которых определен следующий порядок стабильности комплексов двувалентных металлов с различными по количеству и характеру лигандами: Mg<Mn<Fe<Co<Ni<Cu>Zn>Cd>Ca.

Все отмеченные выше эффекты проявляются в меньшей степени или могут совсем исчезнуть при уменьшении напряжения сдвига (рис. 2, кривые 1', 2'; рис. 1, c). Некоторые данные этих экспериментов свидетельствуют о высокой стабильности структур, сохраняющихся в расплавах и при высоких температурах (рис. 2, кривая 1). Большая часть образцов, соответствующих данным рис. 3, приготовлялась в виде волокон. Некоторые из них также содержали следующие компоненты: рис. a – 0,2 вес. % стеарата кальция (кривые 1, 3), 0,1 вес. % стеарата цинка (кривая 2), 0,3 вес. % хромофталя синего А₃Р (кривые 4, 5); рис. b – 0,3 вес. % хромофталя красного А₃В (кривые 1, 2), 0,2 вес. % стеарата кальция кривая 1; рис. c – 0,3 вес. % хромофталя красного А₃В, 0,2 вес. % стеарата кальция (кривая 1). Гранулированные образцы ПП были однократно помолоты на мельнице с диаметром отверстия сита 1,96 мм (рис. a , кривая 3) или вторично (рис. c , кривые 1, 2) до размера 0,78 мм. Известно, что величина n возрастает с увеличением молекулярной массы и полидисперсности полимера. В рассматриваемом случае (таблица) величина n растет и в том случае, когда молекулярная масса уменьшается.

Таким образом, причиной возрастания величины n является увеличение полидисперсности ПП. Это находится в противоречии с известными данными об уменьшении полидисперсности при деструкции полимеров.

Однако способ деструкции ПП [10] также может оказывать влияние на полидисперсность. Как видно из таблицы, при помоле относительное уменьшение молекулярных масс и увеличение полидисперсности (рост величины n) тем больше, чем выше молекулярная масса и способность к деструкции «свежего» ПП. Поэтому, исходя из относительной величины этих изменений, в случае обсуждаемой механохимической деструкции можно привести следующую последовательность промышленных марок

Данные о влиянии размера гранул ПП на его реологические характеристики

Торговая марка ПП	Диаметр отверстия сита, мм	Индекс расплава, г/10 мин	n
Татрен HPF 411	Готовый порошок	25,2	—
	То же	25,9	1,91
Татрен TF 411 (способный к деструкции)	Гранулят	8,1	—
	»	8,4	—
	1,96(1) *	9,0	—
	1,96(2)	10,2	—
	1,96(1)+0,78(1)	24,0	—
		25,6	1,96
Даплен 708 С/Д-30 (деструктированный)	Гранулят	26,8	1,34
	»	21,4	1,30
	1,96(1)	23,5	1,38
	1,96(1)	22,2	1,37
	1,96(2)	27,5	—
	1,96(1)+0,78(1)	32,2	1,46 1,46 1,62
Мостен 55,212 (способный к деструкции)	Гранулят	0,6	—
	»	0,6	1,09
	»	0,6	1,08
	1,96(1)	0,7	1,37
	1,96(1)	0,7	1,36
	1,96(1)+0,78(1)	16,8	2,17 2,07 2,12

* В скобках указано число помолов.

полипропиленов: Мостен 55,212 > Татрен TF 411 > Даплен 708 С/Д-30. У Даплена 708 С/Д-30, который прошел деструкцию и обладает относительно узкой полидисперсностью, механохимическая деструкция не приводит к слишком сильному повышению текучести и полидисперсности. Образец Татрена TF 411, представляющий собой способный к деструкции полимер со средней молекулярной массой и повышенной полидисперсностью, имеет значительную степень деструкции при механохимическом воздействии. Мостен 55,212 (полимер с наиболее высокой по сравнению с остальными рассмотренными марками ПП молекулярной массой) легко деструктирует при механическом воздействии.

С повышением дисперсности помола полимеров возрастает наклон кривых на рис. 1, что свидетельствует о более ярко выраженной неаддитивности приведенных зависимостей (рис. 1, а, кривая 2, по сравнению с кривой 3). Таким образом, чем большие изменения претерпевают ПП при механохимическом воздействии, тем сильнее изменяются реологические свойства при добавлении к нему очень малых количеств стеаратов металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андианова Г. П. Физикохимия полиолефинов.* М.: Химия, 1974, с. 202.
2. *Андианова Г. П., Каргин В. А. Модифицирующее действие очень малых добавок на вязкость расплава полипропилена.* — Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1564.
3. *Андианова Г. П., Исаев А. И. Вязкоупругие свойства расплава полипропилена, модифицированного малыми добавками.* — Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1852.
4. *Natov M., Djagarova E. Änderrungen des Fließvermögens von geschmolzenem Polypropylen durch geringe Zusätze von niedermolekularen organischen Stoffen.* — Angew. Makromolek. Chemie, 1968, B, 2, № 7, S. 165.
5. *Natov M. A., Djagarova E. Xp. Влияние низкомолекулярных веществ на вязкость полимерных расплавов.* — Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 10, с. 1841.
6. *Foltyn J. Příruční tabulky pro chemiky vlákpáře, Praha, 1975, p. 52.*
7. *Pechoč V. Příspěvek k charakterizaci polypropylenu pomocí tokových vlastností taveniny.* — Chemické vlákna, 1966, B, 16, № 4, с. 1.
8. *Pat. 857357 (Canada). Addition of zinc stearate to polypropylene prior to extrusion for increasing the molten fluidity of the blend / Rassart N. S.* — Printed in Chem. Abstrs., 1971, v. 74, № 12, p. 60, 55032.
9. *Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь.* Изд-во СО АН СССР, 1962, с. 189.
10. *Pat. 75771 (GDR). Polymeric compositions for extrusion molding / Zehlicke H.* — Printed in Chem. Abstrs., 1971, v. 75, № 6, p. 47, 37313.

Химические заводы им. Георгия Димитрова,
Чехословакия

Поступила в редакцию
12.XI.1979

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТИПА СБС

*Евстигнеева Е. В., Науменко В. Ю., Лаврентьев В. В.,
Туморский И. А.*

Структура поверхностного слоя полимера определяет такие важнейшие его свойства, как адгезионные, трение и др. Использование в промышленности таких гетерогенных систем, как триблок-сополимеры бутадиена со стиролом в качестве адгезивов, а также при изготовлении многослойных изделий поставило задачу исследования и улучшения их адгезионных свойств, которые в свою очередь существенно зависят от структуры и механических свойств поверхностных слоев, участвующих в образовании адгезионной связи.

Сведения о топологии и составе поверхности триблок-сополимеров, а также о механических свойствах их поверхностных слоев в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — исследование механических свойств поверхностных слоев триблок-сополимеров бутадиена со стиролом различного состава динамическим методом кварцевого резонатора [1].

Этот метод основан на изменении формы и положения резонансной кривой на оси частот при малых колебаниях пьезокварцевого кристалла при наложении на поверхность колеблющегося кварца полимера. При этом сдвиг резонансной частоты пропорционален упругости связи, а относительное уширение полосы пропускания кварцевого резонатора характеризует декремент затухания в поверхностном молекулярном слое. Данный метод ранее был использован при исследовании механических свойств поверхностных слоев различных гомополимерных систем [2]. Учитывая