

ляющемся полимере без образования свободных радикалов. Введение в ПЭ одного из таких веществ (органического сульфида ДЛТП) приводит к расширению интервала концентраций ФЦГА, в котором этот антиоксидант тормозит окисление облученного до 1,0 МГр ПЭ. Одновременно понижается константа скорости расходования ФЦГА, рассчитанная по данным прямых измерений (таблица).

Таким образом, радиационное модифицирование значительно снижает ингибирующую способность ароматических аминов, введенных в ПЭ

**Зависимость критических концентраций и эффективных констант скоростей расходования ФЦГА от поглощенной дозы излучения**

Параметры	Значения параметров при дозе $\gamma$ -облучения, МГр				
	0	0,1	1,0	2,0	1,0 *
$i_{kp\ 1} \cdot 10^3$ , моль/кг	—	15	12	10	17
$i_{kp\ 2} \cdot 10^3$ , моль/кг	3,0	4,0	6,6	7,7	4,0
$k_{af\ 1} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	0,6	0,6	0,9	1,1	1,2
$k_{af\ 2} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	1,1	1,3	6,6	8,2	1,6

\* С добавкой 0,2 моль/кг ДЛТП.

как до, так и после облучения. Добавка разрушителя гидроперекиси частично восстанавливает эффективность антиоксидантов. Однако в отличие от алкилфенолов амины способны с большими скоростями реагировать с гидроперекисями полимеров [9], конкурируя с реакцией гидроперекисей с сульфидами. Поэтому эффективность сульфида в присутствии ФЦГА оказывается заметно более низкой, чем в присутствии антиоксидантов фенольного типа [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Князев В. К., Сидоров И. А. Облученный полиэтилен в технике. М.: Химия, 1974, с. 92.
- Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973, с. 138.
- Богаевская Т. А., Плешанов В. П., Берлянт С. М., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1579.
- Belov G. P., Belova V. N., Raspopov L. N., Kissin Y. V., Brikenstein K. M., Chirkov N. M. Polymer, 1972, v. 3, p. 681.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1228.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсуева Е. С. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, № 11, с. 1966.
- Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 769.
- Shlyapnikov Yu. A. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 337.
- Пудов В. С., Нейман М. Б. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 5, с. 932.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
8.VI.1981

УДК 541(127+64):536.4

#### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТОВ МЕЖДУ НИМИ

*Веснай Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В.*

В работе [1] на основании изучения влияния дисперсионной среды на процесс образования пленок из дисперсий частично омыленного сополимера винилацетата с винилхлоридом в нормальных парафинах было показано, что в зависимости от летучести дисперсионной среды, инертной

по отношению к сополимеру, можно получить пленки, отличающиеся по прочностным свойствам и пористости. Для выяснения механизма обнаруженного явления был исследован процесс формирования элементарных контактов между частицами сополимера в модельных условиях в присутствии жидкой фазы и в ее отсутствие (сухое спекание) [2]. Из литературных данных известно, что характер зависимости размера контактов между частицами дисперсной фазы от времени их спекания свидетельствует об определенном механизме этого процесса, описываемом в общем виде следующим степенным уравнением [3]:  $x^n = A(T)\tau$ , где  $x$  — радиус площади контакта между частицами в момент времени  $\tau$ ;  $A(T)$  — функция

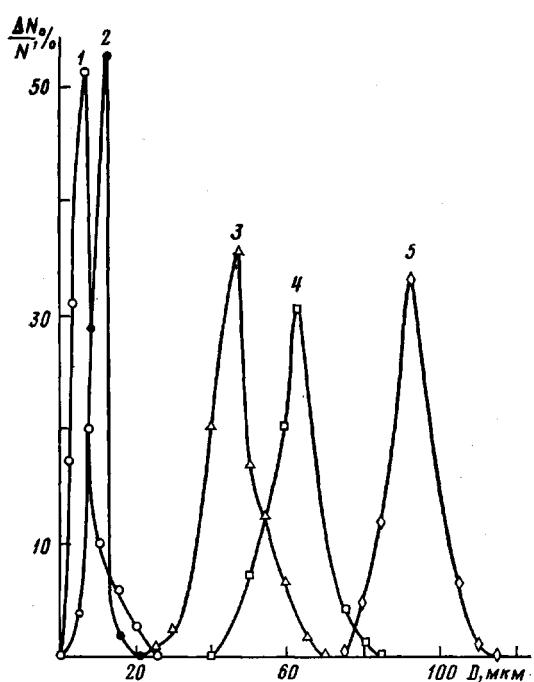


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц фракций 1–5 (1–5) сополимера по размеру

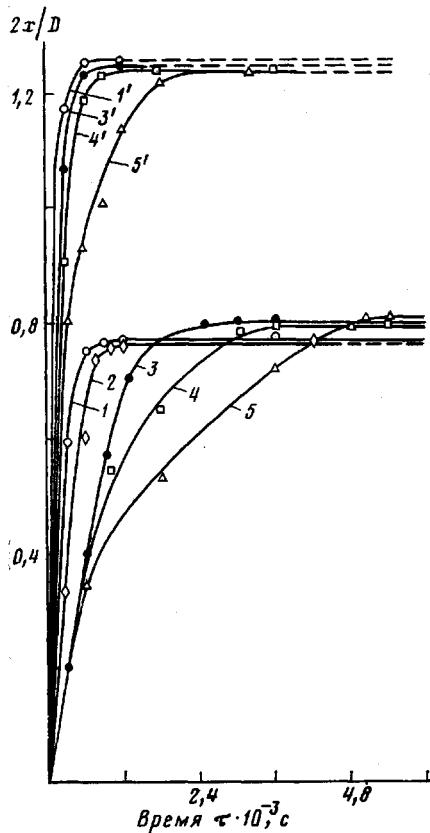


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенного эквивалентного диаметра ( $2x/D$ ) площади контакта частицы — подложка от времени нагревания образца  $\tau$  при  $120$  (1–5) и  $140^\circ$  (1'–5') для частиц размером в  $13$  (1),  $7$  (1'),  $20$  (2),  $48$  (3, 3'),  $63$  (4, 4'),  $93$  мкм (5, 5')

ция, конкретный вид которой зависит от температуры, геометрии частиц, площади контакта и материала контактирующих тел;  $n$  — показатель степени, характеризующий механизм формирования контакта.

Представляло интерес изучить характер изменения  $x=f(\tau)$  для частиц различных по размеру фракций и на основании определения численного значения показателя степени  $n$  сделать предположение о механизме процесса формирования контакта между частицами сополимера в определенных условиях.

Исследовали пять различных фракций частично омыленного сополимера винил-ацетата с винилхлоридом. Дисперсионный состав этих фракций представлен на

рис. 1. Используемые фракции были получены обработкой порошка сополимера восходящим потоком воды по методике, аналогичной методике работы [4]. Дисперсность частиц определяли в соответствии с работой [5].

Приготовление дисперсий, формование пленок из них, определение прочности полученных пленок проводили в соответствии с методикой работы [1]. Эквивалентный диаметр контакта частица сополимера — подложка  $2x$ , приведенный на диаметр частицы  $D$ , определяли в соответствии с работой [2].

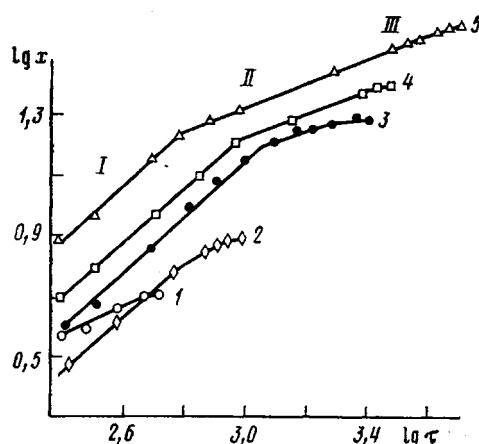


Рис. 3

Рис. 3. Временная зависимость эквивалентного диаметра площади контакта частица — подложка при  $120^\circ$  нагревания образца на воздухе в логарифмических координатах для частиц размером в 13 (1), 20 (2), 48 (3), 63 (4), 93 мкм (5)

Рис. 4. Временная зависимость эквивалентного диаметра площади контакта частица — подложка при  $140^\circ$  нагревания образца на воздухе в логарифмических координатах для частиц размером в 7 (1), 48 (2), 63 (3), 93 мкм (4)

Рис. 5. Временная зависимость эквивалентного диаметра площади контакта частица — подложка при  $120^\circ$  при спекании частиц сополимера размером в 48 мкм в логарифмических координатах в присутствии тридекана (1), пентадекана (2) и на воздухе (3)

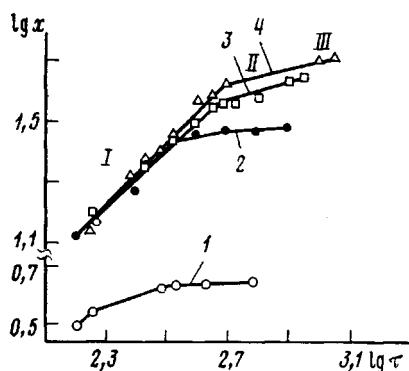


Рис. 4

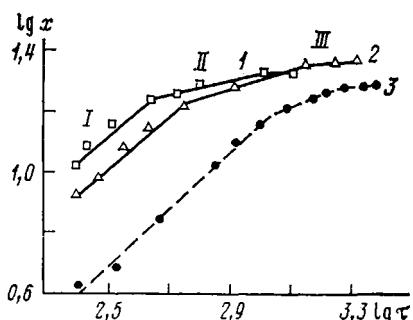


Рис. 5

На рис. 2 приведена зависимость эквивалентного диаметра площади контакта между частицей и подложкой, отнесенного к диаметру частицы, от времени прогревания образцов при  $120$  и  $140^\circ$  для частиц всех исследованных фракций сополимера. Видно, что раньше заканчивается формирование контакта с подложкой частицами самой мелкой фракции (кривые 1, 1') и позже частицами самой крупной фракции (кривые 5, 5'). Время формирования контактов для всех остальных фракций сополимера имеют промежуточные значения, т. е. в данном случае выполняется «закон размеров» [3].

Для того чтобы удостовериться, что все кинетические кривые на рис. 2 соответствуют степенному уравнению изменения  $x$  от времени прогревания образцов и для определения численного значения показателя степени  $n$ , те же экспериментальные данные были представлены в логарифмических координатах (рис. 3). Как видно из этого рисунка, все кривые состоят из трех прямолинейных участков, следовательно, процесс формирования контактов между частицей и подложкой состоит из трех стадий, характеризующихся, по-видимому, различными механизмами этого про-

цесса. На участках I кривых, представленных на рис. 3 для всех исследованных фракций сополимера, кроме самой мелкой (кривая 1), показатель степени  $n \approx 1$ . Далее скорость процесса формирования контакта замедляется, и на прямолинейном участке II кривых  $n \approx 2$ , а на третьем  $n \approx 8-10$  для всех пяти фракций сополимера. Как известно из литературных данных, при  $n \approx 2$  (прямолинейный участок II на кинетических кривых рис. 3) контакт между частицей и подложкой формируется в соответствии с механизмом вязкого течения [6]. Движущей силой процесса в этом случае является лапласовское давление, возникающее в результате кривизны поверхности полимер — воздух в области приконтактного перешейка [3]. Более низкое значение показателя степени  $n \approx 1$  на участке I кинетических кривых свидетельствует о более высокой начальной скорости процесса формирования контакта частицы — подложка. Причиной этого является дополнительное увеличение площади контакта частица — подложка, обусловленное собственным весом частицы [7]. Следует отметить, что участок, соответствующий  $n \approx 1$ , отсутствует на кинетической кривой самой мелкой фракции (кривая 1), т. е. в этом случае вес частицы не оказывает влияния на процесс формирования контакта частица — подложка.

На участке III кривых для всех пяти фракций сополимера значительно понижается скорость процесса формирования контакта частица — подложка ( $n \approx 8-10$ ). Следует предположить, что к этому моменту времени увеличение радиуса приконтактного перешейка вызывает существенное снижение основной движущей силы процесса — лапласовского давления. Кроме того, процесс растекания частицы сополимера по подложке замедляется вследствие того, что подложка при  $120^\circ$  находится в высокоэластическом (жидкостном) состоянии. Аналогичным образом проявляется влияние на этот процесс взаимодиффузии макромолекул сополимера в зоне контакта [8, 9]. На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что при изменении на порядок размера частиц дисперсной фазы механизм процесса формирования контакта частица — подложка практически не меняется. Изменяется только время формирования контакта: оно возрастает с увеличением размера частиц.

На рис. 4 приведены логарифмические кривые кинетики формирования контакта частица — подложка при  $140^\circ$ . В отличие от данных, представленных на рис. 3, относящихся к температуре прогревания образца при  $120^\circ$ , на зависимости  $\lg x$  от  $\lg t$  для всех фракций сополимера реализуется участок, соответствующий  $n \approx 1$ . Это означает, что при  $140^\circ$  вязкость материала частицы понижается настолько, что следует учитывать влияние собственного веса даже самых мелких частиц на величину площади контакта частицы с подложкой. На втором участке кинетических кривых (рис. 4) так же, как и в предыдущем случае (рис. 3), процесс формирования контакта частица — подложка соответствует механизму вязкого течения, но скорость этого процесса существенно ниже  $n \approx 4$  (рис. 3). По-видимому, при повышении температуры формирования контакта движущая сила растекания частицы сополимера по подложке снижается в большей степени за счет снижения сил поверхностного натяжения, чем препятствующая растеканию сила вязкого сопротивления материала частицы [9, 10]. Кроме того, при  $140^\circ$  может происходить деформация подложки под собственным весом частицы сополимера. Этот факт, а также повышение скорости взаимодиффузии макромолекул сополимера и подложки в области контакта сказываются на величине показателя  $n$  для участков II и III кинетических кривых. В этом случае на участке III  $n \approx 10-12$  по сравнению с  $n \approx 8-10$  для спекания частицы с подложкой при  $120^\circ$ , но механизм формирования контакта частица — подложка при этом не меняется.

Следует отметить, что все вышесказанное относится к сухому спеканию частиц, приводящему к формированию пленок сополимера. Рассмотрим

теперь процесс формирования контакта между частицей сополимера и пленкой в присутствии жидкой среды. На рис. 5 представлены данные по кинетике формирования контакта частица — подложка в присутствии тридекана и пентадекана для частиц одной и той же фракции 3 (рис. 1) [2]. Как видно из приведенных на рис. 5 данных, процесс формирования контакта частица — подложка в присутствии жидкой среды (кривые 1, 2) по существу ничем не отличается от процесса формирования контакта частица — подложка при  $140^\circ$ . На всех трех стадиях соответствующих кинетических кривых величины  $n$  соответственно совпадают. В присутствии жидкой среды, так же как и при повышении температуры, процесс формирования контакта частица — подложка ускоряется и для фракции с размером частиц 50 мкм протекает с той же скоростью, как и при сухом спекании самой мелкой фракции 1 (рис. 1).

Таким образом, как следует из сказанного выше, повышение температуры и присутствие жидкой среды в процессе формирования контакта частица — подложка приводит к ускорению этого процесса, не меняя практически его механизма.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2715.
2. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 662.
3. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967, с. 360.
4. Фигуроевский Н. А. Седиментометрический анализ. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 332.
5. Коузов А. П. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. 2-е изд. испр. Л.: Химия, 1974, с. 279.
6. Френкель Я. И. Ж. эксперим. и теор. физ., 1946, № 1, с. 29.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1965, т. 7, с. 45.
8. Сумм Б. Д., Рауд Э. А., Щукин Е. Д. Докл. АН СССР, 1973, т. 29, № 1, с. 164.
9. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания, 1976, с. 232.
10. Иванова Т. И., Огарев В. А. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, вып. 3, с. 462.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
10.VI.1981

УДК 541.64:539.3

#### ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И ОТЖИГА НА ДОСТУПНУЮ ДЛЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ОБЛАСТЬ В ПЛЕНКАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Крисюк Б. Э., Рогов Ю. Н., Грива А. П., Денисов Е. Т.*

В последнее время все больше внимания уделяют изучению химических реакций, протекающих в твердых аморфно-кристаллических полимерах. При этом получаемые экспериментально значения скорости процесса рассчитывают чаще всего на весь объем полимера. В лучшем случае микрогетерогенность структуры учитывают, пересчитывая скорость на объем, занимаемый аморфной фазой полимера [1]. Такой подход, однако, нуждается в проверке. Во-первых, аморфная фаза полимера неоднородна. В ней наряду с рыхлыми чисто аморфными участками существуют также области с промежуточной упаковкой, приближающейся по своему строению к кристаллической фазе. Примером таких областей могут служить паракристаллы [2], экспериментально обнаруженные в ПЭ и ПЭО [3]. Во-вторых, у некоторых полимеров может окисляться и кристаллическая