Количество разветвленных фрагментов измерено относительно общего числа линейных макромолекул, т. е. во второй графе таблицы приведено процентное содержание разветвленных макромолекул жидкого тиокола.

Содержание фрагментов $-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$, полученное относительно введенного ТХП, в исследованных образцах колеблется в пределах от 6 до 12%. Последнее может оказать влияние на кинетику вулканизации и структуру вулканизатов ПСО.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Зыкова В. В., Суханов П. П., Нефедьев Е. С., Шляхтер Р. А.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 712.
2. *Апухтина Н. П., Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б.* Каучук и резина, 1957, № 6, с. 7.
3. *Гармонов И. В.* Анализ продуктов производства синтетического каучука. М.-Л.: Химия, 1964, с. 316.
4. *Freeman Ray, Hill H. D. D.* J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 4, p. 3367.
5. *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 43.

Казанский химико-технологический институт имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию 20.V.1983

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВОВ ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЖНЫМ ОЛИГОЭФИРОМ

Гук А. Ф., Морозов А. С., Мальцев В. В., Сахарова Е. М., Антонова Л. А.

Постоянное расширение области применения полимерных материалов диктует необходимость создания материалов, обладающих разнообразными свойствами. Эта задача не всегда выполнима при синтезе полимеров. В последнее время широко развивается новое направление — создание и изучение полимерных композиций с целью получения материалов, отвечающих современным требованиям.

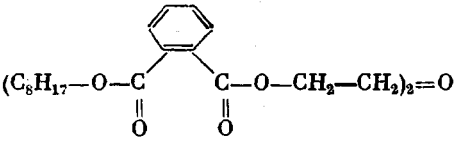
Изучению композиций из несмешивающихся полимеров, полимеров с низкомолекулярными либо олигомерными добавками, их реологии, фазовому составу, структурным особенностям и т. д. посвящен ряд работ [1—5].

В этой связи представляло интерес изучение реологических характеристик ПС, модифицированного сложным олигоэфиром, возможности повышения текучести расплава полимера и улучшения его эксплуатационных параметров. Такая задача тем более актуальна, что интервал температур, в котором ведется переработка ПС (200—280°), лежит выше температурного предела (190°), ниже которого маловероятны процессы термоокислительной деструкции. Эти процессы, сопровождающиеся выделением ряда низкомолекулярных соединений, подчас весьма токсичных, приводят к загрязнению воздушной среды при производстве и эксплуатации изделий из ПС [6].

Модификацией ПС олигоэфиром удалось добиться снижения концентрации стирола в массе полимера и соответственно улучшить санитарно-химические характеристики изделий.

В настоящей работе в качестве модификатора ПС использовали олигоэфир, обладающий ограниченной совместимостью с полимером — диокти-

ловый эфир полидиэтиленгликольфталата (ПДФ-28) строения



В работе использовали промышленный образец эмульсионного ПС. Полимер смешивали с ПДФ-28 на смесителе в течение 30 мин с последующей гомогенизацией на экструдере.

Реологические свойства смесей определяли на микровискозиметре [7] при 150—250° в интервале напряжений сдвига τ $4\cdot10^4$—$8\cdot10^5$ дин/см^2. Определение входовых поправок и приведение τ и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ к значениям, отвечающим условиям течения у стенки капилляра при построении кривых течения, осуществлено в соответствии с известными методами [8].

Концентрации ПДФ-28, вводимого в ПС, составляли 0,5—5,0 вес.%.

Кривые течения смесей ПС с ПДФ-28 и чистого ПС подобны, а именно: при $\tau>5{,}1\cdot10^5$ дин/см^2 наблюдается линейная зависимость $\lg\dot{\gamma}$ от $\lg\tau$, причем наклон линейных участков для всех кривых одинаков; тангенс угла наклона равен 1,7, т. е. в этом диапазоне условий деформирования имеет место степенная зависимость вязкости η от скорости сдвига

$$\eta=\tau_0(1/\dot{\gamma}_0)^{0,59}/\dot{\gamma}^{0,41}, \quad (1)$$

где τ_0 и $\dot{\gamma}_0$ — константы.

На рис. 1 приведены зависимости текучести $1/\eta$ от концентрации c добавки в ПС при различных температурах. Естественно, с ростом температуры текучесть расплава полимера возрастает. Введение ПДФ-28 также ведет к повышению текучести расплава ПС, причем для всех кривых, представленных на рис. 1, характерно наличие критической концентрации ПДФ-28, выше которой значение текучести остается постоянным. На начальных участках кривых для температур до 210° эффект повышения текучести тем ярче выражен, чем ниже температура. Так, при 150° текучесть увеличивается почти в 8 раз, а при 210° только в 3 раза. Начальные участки построенных кривых для $T>210°$ имеют экстремальный характер. Минимальное значение текучести наблюдается при концентрации ПДФ-28, равной 0,5%.

Учитывая, что кривые течения ПС с ПДФ-28 в рассматриваемом диапазоне температур и концентраций подобны (при $\tau>5{,}1\cdot10^5$ дин/см^2), характер концентрационной зависимости текучести остается неизменным для всех значений τ. Изменение τ приведет только к смещению всего семейства кривых параллельно оси ординат.

Из данных, представленных на рис. 1, следует, что для достижения эффекта повышения текучести ПС путем введения ПДФ-28 оптимальной концентрацией является 1,5%. При меньших концентрациях в области высоких температур может наблюдаться отрицательный эффект — снижение текучести расплава.

Температурные зависимости вязкости ПС с ПДФ-28 хорошо описываются уравнением Аррениуса. Отклонение от

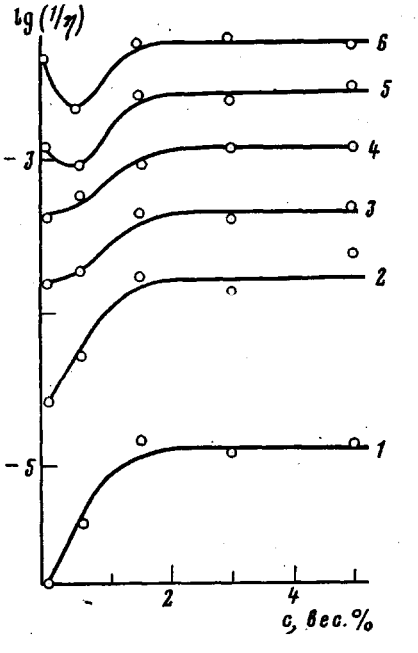


Рис. 1. Зависимость текучести полистирольных композиций от содержания модификатора для температур 150 (1), 170 (2), 190 (3), 210 (4), 230 (5), 250° (6) при $\tau=2\cdot10^5$ дин/см^2

прямой в аррениусовских координатах имеет место только для температуры 150°, что, по-видимому, связано с возможным в ПС для этой области температур вторичным переходом, вызванным «замораживанием» движений, приводящих к смещению центров тяжести макроцепей [9].

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости энергии активации вязкого течения E, рассчитанные для всех концентраций ПДФ-28 в ПС (при $\lg \tau_0=5{,}3$). Как следует из рис. 2, абсолютные значения E заметно уменьшаются до достижения отмеченной выше критической концентрации (1,5%) ПДФ-28; дальнейшее уменьшение E очень незначи-

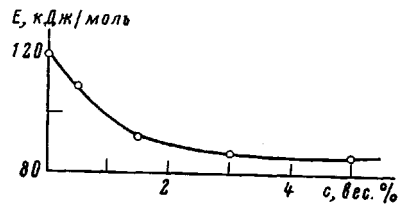


Рис. 2

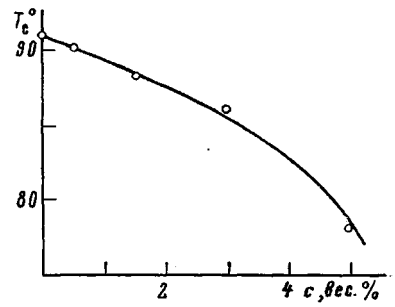


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость энергии активации вязкого течения полистирольных композиций от концентрации модификатора ПДФ-28

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования полистирольных композиций от весового содержания модификатора

тельно. Практически постоянное значение E для всех концентраций ПДФ-28 выше критической указывает на общность механизма действия добавки в расплаве ПС при указанных условиях. Таким образом, энергия активации вязкого течения композиции по сравнению с исходным образцом уменьшается в 1,4 раза.

Поскольку определяющее влияние на величину энергии активации вязкого течения полимеров оказывают внутри- и межмолекулярные силы, зависящие от многих факторов (гибкости цепи, наличия полярных групп и др.), рассмотрим, каким образом введение ПДФ-28 в ПС могло сказаться на снижении E. Если исходить из известных представлений о строении ПС и ПДФ-28 (учитывая баланс полярных и неполярных групп), то можно предположить, что ПДФ-28 является для ПС плохим растворителем. Отсюда следует, что при температурах до ~200° образуется двухфазная система, в которой первая фаза — это полимер с незначительной концентрацией ПДФ-28, вторая — модификатор (возможно с растворенной в нем низкомолекулярной фракцией ПС). Увеличение концентрации ПДФ-28 в композиции от 0,5 до 1,5 вес.% приводит к изменению концентраций компонентов в обеих фазах, а соответственно, и к изменению подвижности макромолекул полимера в каждой из фаз. При этом, как было показано в работе [2], увеличение подвижности макромолекул в гетерофазной системе наблюдается в основном в пограничных слоях, что и способствует скольжению отдельных структурных единиц друг относительно друга. Последнее и приводит к увеличению текучести и снижению E. Дальнейшее увеличение концентрации ПДФ-28 будет приводить только к увеличению объема второй фазы и мало сказываться на текучести расплава.

При температурах выше 200° эффект модификации нивелируется эффектом снижения вязкости расплава.

Отрицательное действие добавки в области высоких температур и низких концентраций (рис. 1, кривые *5* и *6*) можно объяснить, исходя из того, что в расплавах полимеров в определенной мере сохраняется упорядоченность в расположении макромолекул [10]. По-видимому, молеку-

Физико-механические характеристики ПС, модифицированного ПДФ-28

c, вес.%	ε, %	Модуль упругости, МПа	T_p^0
0	4	1760	102
0,5	4	1840	108
1,5	4	1870	107
3,0	5	1750	104
5,0	6,6	1890	97

лы ПДФ-28 в этих условиях способствуют образованию либо стабилизации ассоциатов макромолекул, что и соответствует незначительному снижению текучести. Повышение концентрации модификатора приведет к описанному выше механизму действия ПДФ-28.

На рис. 3 представлены значения температуры стеклования T_c ПС для разных концентраций добавки, рассчитанные из термомеханических кривых. T_c композиции с оптимальной концентрацией модификатора всего лишь на 3° ниже T_c чистого ПС. Этот факт наряду со значительным повышением текучести модифицированного ПС (до 8 раз) может представить большой интерес для практики.

Необходимым условием модификации полимера является неизменность, либо улучшение его эксплуатационных характеристик. Для всех образцов ПС были определены значения модуля упругости, разрывных деформаций ε и температуры размягчения по Вика T_p (таблица). Как видно, физико-механические свойства ПС с добавкой ПДФ-28 не выше оптимальной концентрации практически не меняются. Незначительное уменьшение разрывной деформации при разрыве и температуры размягчения по Вика наблюдается для образцов с концентрациями ПДФ-28 3 и 5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Козлов П. В., Тимофеева В. Г., Каргин В. А.* Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 4, с. 886.
2. *Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В.* Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 381.
3. *Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Гетманчук И. П.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2093.
4. *Брыскин Ю. П., Яценко Б. П., Колганова Н. С.* В кн.: Техническая и экономическая информация НИИПМ. М.: НИИПМ, 1977, № 2(134), с. 46.
5. *Мелкумов А. Н., Вайсер Л. В., Замесова И. Ф., Лепко А. П.* Пласт. массы, 1978, № 12, с. 54.
6. *Мальцев В. В., Смирнова Г. И., Гук А. Ф.* Пласт. массы, 1975, № 5, с. 35.
7. *Конюх Н. В., Виноградов Г. В., Константинов А. А.* Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.
8. *Мак-Келви Д. М.* Переработка полимеров. М.: Химия, 1965, с. 15.
9. *Бойер Р.* В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 312.
10. *Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А.* Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 329.

Научно-производственное объединение «Полимерстройматериалы»

Поступила в редакцию 27.V.1983

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА И ДЕФОРМАЦИИ НА СКЛАДКИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Пахомов П. М., Грибанов С. А., Шаблыгин М. В.

Стремление к образованию складок при обычных условиях кристаллизации является специфическим свойством макромолекул гибкоцепных полимеров [1]. Именно наличием складок часто объясняют относительно