чае до получения дополнительных свидетельств реализации ЖК-состояния в отношении наблюдаемых эффектов следует, по-видимому, ограничиться определением анизотропное мезоморфное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жбанков Р. Г., Козлов П. В.* Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983.
2. *Папков С. П.* Физико-химические основы формования гидратцеллюлозных волокон. В кн.: Тез. докл. III Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1981, т. 7, с. 94.
3. *Морозов Н. В., Ханчич О. А., Серков А. Т.* В кн.: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. по формованию химических волокон. Мытищи, 1983, с. 19.
4. *Морозов Н. В., Ханчич О. А.* В кн.: Тез. докл. V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983, т. 1, ч. 2, с. 82.
5. *Юнусов Б. Ю., Ханчич О. А., Диброва А. К., Примкулов М. Т., Серков А. Т.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 414.
6. *Meeten G. H., Naward R.* Polymer, 1982, v. 23, № 12, p. 1727.
7. *Nelson M. L., O'Konnor R. T.* J. Appl. Polymer Sci. 1964, v. 8, № 3, p. 131.
8. *Блэквел Дж., Маршессо Р.* Структурные исследования. В кн.: Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, с. 34.

Научно-производственное объединение «Химволокно»

Московский Государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию 24.II.1984

УДК 541.64:532.13

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ВЯЗКОСТЬ И ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ

Свиридова Е. А., Паверман Н. Г., Гольдберг В. М., Акутин М. С., Лебедева Е. Д.

Легирование, как один из способов модификации полимеров, находит широкое применение [1]. Один из наиболее важных его эффектов — снижение вязкости расплава [2]. Это позволяет осуществить улучшение технологических и эксплуатационных свойств полимеров. Однако в большинстве случаев как природа, так и оптимальная концентрация легирующих веществ определяется эмпирически.

Настоящая работа посвящена определению параметров, количественно характеризующих влияние добавок такого рода на реологические (вязкостные) свойства полимеров, в частности ПЭНП.

В работе использовали порошкообразный ПЭНП марки 15303-003 с размером частиц до 200 мкм и $\bar{M}_w=8\cdot10^4$, полидисперсность $\bar{M}_w/\bar{M}_n=4$. Полимер подвергали переработке на лабораторном экструдере «Пласти-Кордер» (ФРГ). Температурный режим экструзии: в первой зоне 403, во второй — 413, в третьей — 423, в головке — 433 К. Число оборотов шнека варьировали от 0,57 до 1,5 $с^{-1}$, измеряя при этом крутящий момент M.

Модификацию полимера осуществляли непосредственно в процессе его переработки путем введения в порошок ПЭНП легирующих веществ — тетрасилоксанов циклического и линейного строения с метильными, метильными и винильными, метильными и фенильными, фенильными и этокси-заместителями у атома кремния.

Кривые течения образцов ПЭНП изучали на капиллярном вискозиметре постоянных давлений как в работе [3], при скоростях сдвига до 400 $с^{-1}$ в интервале температур 403—433 К.

ММР образцов ПЭНП определяли методом температурного осаждения в θ-растворителе (дифениловом эфире) на приборе ТОП-1 [4].

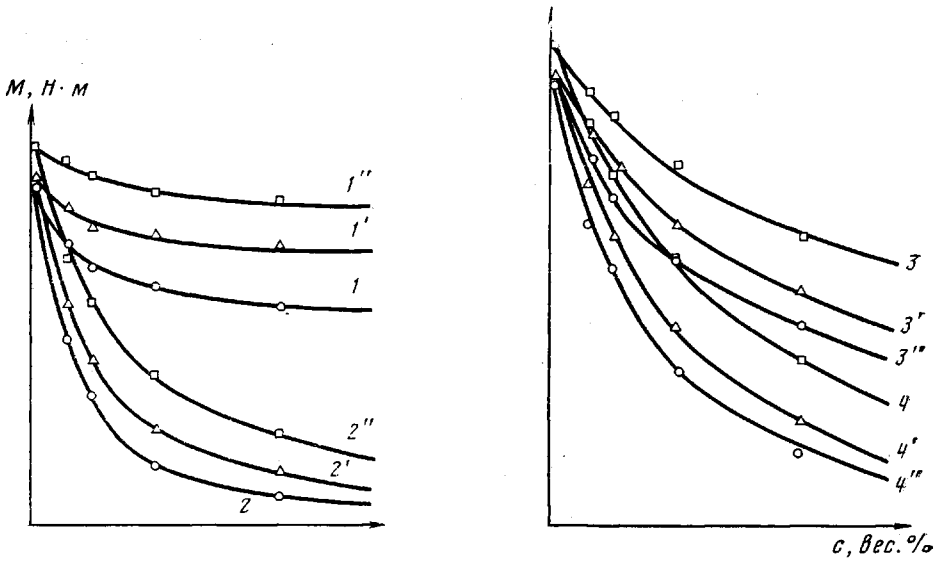

Рис. 1. Зависимость крутящего момента шнека при экструзии ПЭНП от концентрации тетрасилоксанов. Здесь и на рис. 2 и 3: метильные (*1*), метильные и винильные (*2*), метильные и фенильные (*3*), фенильные и этокси-заместители у атома кремния (*4*); циклическое (*1–3*) строение или линейное (*4*). Число оборотов шнека 0,75 (*1–4*), 1 (*1′–4′*) и 1,5 $с^{-1}$ (*1″–4″*)

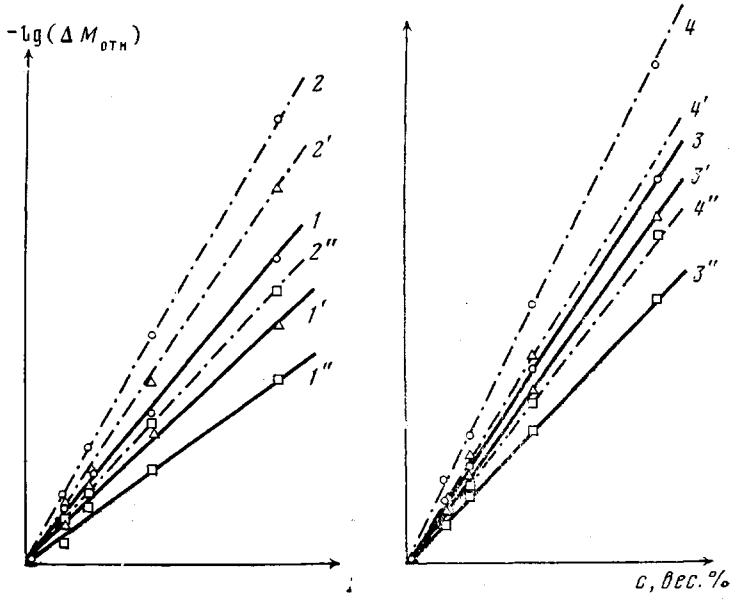

Рис. 2. Влияние концентрации легирующих добавок на относительное изменение крутящего момента $\Delta M_{отн}$ шнека

Введение легирующих добавок в ПЭНП приводит к значительному изменению реологических параметров полимера при переработке. На рис. 1 показаны зависимости крутящего момента *M* при экструзии ПЭНП от концентрации *c* вводимых веществ. Полученные зависимости для всех исследованных веществ близки по форме; увеличение концентрации добавки вызывает сначала относительно резкое уменьшение крутящего момента, а затем его асимптотическое приближение к некой постоянной величине.

Начальный участок зависимостей $M=f(c)$ представляет наибольший интерес для практики, поскольку эффективность действия добавки должна быть максимальной — при наименьшей ее концентрации необходимо достичь наибольшего понижения эффективной вязкости расплава.

Зависимости относительного падения крутящего момента $\Delta M_{отн}$ от концентрации добавок представлены на рис. 2 в полулогарифмических координатах. При этом $\Delta M_{отн}$ определяется как

$$\Delta M_{отн} = \frac{M_c - M_{const}}{M_0 - M_{const}},$$

где M_0 — значение M для немодифицированного ПЭ; M_c — величина M при концентрации добавки, равной c; M_{const} — предельная (минимальная) величина M.

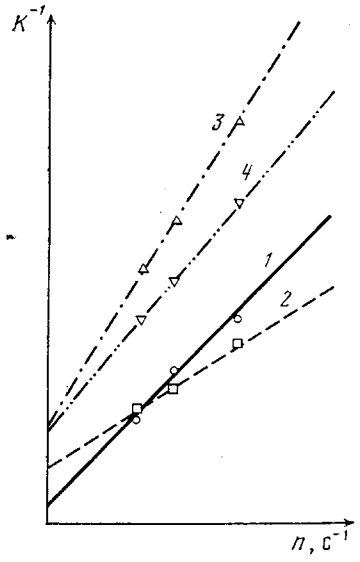

Рис. 3

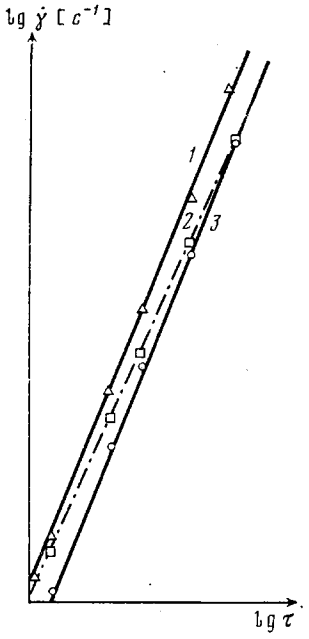

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента эффективности K легирующих добавок от числа оборотов шнека n

Рис. 4. Кривые течения исходного (*1*), переработанного (*2*) ПЭНП и переработанного ПЭНП, содержащего 0,5 вес.% легирующей добавки (*3*); 403 К

Количественной характеристикой кривых, представленных на рис. 1, служит угловой коэффициент их линейных анаморфоз (рис. 2)

$$\lg(\Delta M_{отн}) = -Kc$$

Величина K (коэффициент эффективности легирующей добавки) зависит от механической нагрузки на расплав, т. е. от числа оборотов шнека. Как видно из рис. 3, обратная величина углового коэффициента связана линейно с числом оборотов шнека.

Влияние концентрации легирующих добавок на реологические характеристики полимера определяется следующим уравнением:

$$\Delta M_{отн} = \exp\left(-\frac{c}{a+bn}\right),$$

где c — концентрация легирующей добавки; a и b — константы; n — число оборотов шнека, $с^{-1}$.

Полученные значения констант a и b являются количественными критериями влияния легирования на вязкость расплава ПЭ при переработке. Их значения для четырех исследованных легирующих добавок таковы:

Вещество	1	2	3	4
a	0,07	0,22	0,40	0,37
b	0,48	0,348	0,78	0,63

Установленные закономерности позволяют рекомендовать легирование для полимеров при небольших механических нагрузках на расплав (в особенности при больших величинах эффективной вязкости), поскольку при малых скоростях сдвига вязкость расплава достаточно велика и есть возможности ее существенного снижения. Увеличение скорости сдвига при экструзии приводит к падению эффективной вязкости при экструзии вследствие неньютоновского характера течения полимеров, поэтому эффект от введения добавок понижается (рис. 1).

Легирование ПЭНП оказывает влияние не только на реологические свойства расплава, но и на химические реакции, приводящие к изменению ММ в ходе переработки. Эти изменения можно обнаружить как непосредственным измерением ММР, так и реологическими методами.

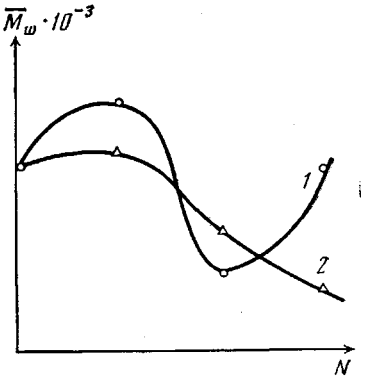

Рис. 5. Влияние кратности экструзии N на $\overline{M}_w$ для чистого ПЭНП (*1*) и ПЭНП, содержащего 0,5% легирующей добавки 1 (*2*); 433 К

На рис. 4 приведены кривые течения исходного, переработанного и переработанного легированного ПЭНП при 403 К. С увеличением температуры относительное расположение кривых течения сохраняется. Видно, что переработка приводит к смещению кривых течения в сторону меньших скоростей сдвига, что свидетельствует об изменении реологических свойств полимера и служит критерием механохимического изменения его ММ.

На основании полученных данных независимо от механизма наблюдаемого явления можно утверждать, что в исследованном интервале температур легирование повышает химическую стабильность полимеров при переработке.

На рис. 5 показана зависимость $\overline{M}_w$ исходного и легированного ПЭНП от кратности переработки. Увеличение кратности экструзии соответствует возрастанию времени пребывания полимера под действием деструктивных факторов, причем эта зависимость неоднозначна [5]. Сложный вид наблюдаемых «кинетических» кривых свидетельствует о различии законов деструкции и сшивания, протекающих при переработке. С практической точки зрения наиболее важным является повышение стабильности молекулярных параметров легированного ПЭ при повторных циклах переработки. Уменьшение колебаний $\overline{M}_w$ означает сохранение технологических свойств полимера, что открывает широкие возможности для его вторичной переработки и экономии полимерного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Акутин М. С., Гуль В. Е., Слонимский Г. Л.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 502.
2. *Садова Л. П., Ярлыков Б. В., Кербер М. Л., Акутин М. С.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, № 4, с. 540.
3. *Виноградов Г. В, Прозоровская Н. В.* Пласт. массы, 1964, № 5, с. 50.

4. *Акутин М. С., Гольдберг В. М., Лаврушин Ф. Г.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1113.
5. *Паверман Н. Г., Акутин М. С., Гольдберг В. М.* Тр. МХТИ. М., 1975, вып. 36, с. 69.

Институт химической физики
АН СССР

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

Поступила в редакцию
24.II.1984

УДК 541.64:542.65

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ-*п*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Иванова Н. А., Новлева М. М., Бандурян С. И., Куличихина Т. А., Папков С. П.

Поли-*п*-фенилентерефталамид (**ПФТА**) — представитель жесткоцепных полимеров. В системе ПФТА — H_2SO_4 могут быть реализованы в зависимости от температуры и концентрации изотропное, жидкокристаллическое и кристаллосольватное состояния. Жидкокристаллическое и кристаллосольватное состояния полимерных систем, в том числе ПФТА — H_2SO_4, достаточно подробно изучены и результаты обобщены в работах [1, 2]. Морфологию структуры, возникающей в системе ПФТА — H_2SO_4, также изучали в ряде работ [3—5]. Как во многих полимерных системах, в системе ПФТА — H_2SO_4 наблюдается образование сферолитов. В то же время эти сферолиты могут иметь некоторое своеобразие. Оно состоит в том, что сферолиты, формирующиеся в растворах ПФТА в H_2SO_4, по фазовому состоянию принадлежат к кристаллосольватам, т. е. они возникают при совместной кристаллизации полимера с растворителем [4]. Кинетика такой кристаллизации до сих пор не изучена, хотя сведения о ней представляют интерес для теории и практики.

Настоящая работа посвящена результатам изучения кинетики кристаллизации кристаллосольватов ПФТА·$n H_2SO_4$ в зависимости от температуры и концентрации полимера.

Исследовали 12—20%-ные растворы ПФТА. Полимер имел $[\eta]$=0,55—0,60 м³/кг в 98,6%-ной серной кислоте. Растворы запаивали в герметичные кюветы в условиях, предотвращающих попадание влаги. Наблюдение за растворами и определение кинетических параметров проводили с помощью оптического микроскопа МИН-8.

Процесс роста сферолитов в массе раствора можно было наблюдать визуально. Диаметр сферолитов достигал нескольких миллиметров. При нагревании сферолиты плавились с образованием жидкокристаллического раствора и вновь образовывались при охлаждении. Используя эти явления, определяли температуру плавления и скорость линейного роста сферолитов кристаллосольватов. Для такого определения растворы ПФТА, запаянные в ампулы, помещали в термостат с прозрачными стенками и поднимали температуру со скоростью 2 град/мин. Температуру, при которой наблюдали (визуально) полное исчезновение сферолитов и образование однородного раствора, принимали за $T_{пл}$. Температуры плавления сферолитов кристаллосольватов ПФТА, образующихся в 14, 16, 18 и 20%-ных растворах, достигали 42, 65, 75 и 83° соответственно. Видно, что температура плавления возрастала с увеличением концентрации полимера в растворе. Аналогичные результаты по концентрационной зависимости были получены в работе [6].

Для определения скорости линейного роста сферолитов кристаллосольватов растворы в ампулах сначала нагревали в течение 10 мин при температуре, превышающей на 20° температуру плавления. Такое прогревание позволяло максимально увеличить индукционный период кристаллизации (время до появления регистрируемых кристаллитов) и уменьшить число зародышей кристаллизации. Затем ампулы переносили в термостат, в котором была установлена необходимая темпера-