

К аналогичному выводу пришли авторы работ [4, 8] при изучении кинетики синтеза ПЭТФ в тонких слоях расплава и математическом моделировании процесса с учетом диффузии НМП в реакционной массе. Таким образом, линейная зависимость степени поликонденсации от ее продолжительности характерна не только для необратимого процесса при стехиометрическом соотношении мономеров, но и для ряда других случаев поликонденсации.

При слабом и доминирующем влиянии обратимости протекают процессы синтеза таких важных полимеров, как ПА и ПЭТФ. Полученные аналитические зависимости могут быть использованы при исследовании кинетики обратимой поликонденсации, а также в расчетах и проектировании поликонденсационной аппаратуры.

Авторы благодарят Е. В. Захарова за участие в обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., 1968. 444 с.
2. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 107.
3. Кучанов С. И., Брун Е. Б. Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 297.
4. Gajewski H., Gärtner J. Math. Nachr. 1981. B. 102. S. 141.
5. Найфе А. Введение в методы возмущений. М., 1984. С. 116, 276.
6. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Сингулярно возмущенные уравнения в критических случаях. М., 1978. С. 6.
7. Rafler G., Bonatz E., Reinisch G. Faserforsch. und Textiltechn. 1973. B. 24. № 7. S. 269.
8. Gajewski H., Zacharias K., Gärtner J., Rafler G. Acta Polymerica. 1982. B. 33. № 2. S. 138.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию:  
29.IV.1986

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СМЕШИВАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН В ЭКСТРУДАТАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Цебренко М. В., Данилова Г. П.

При практическом использовании ультратонких синтетических волокон, образующихся при течении расплава смеси полимеров [1–3], важным, но неизученным является вопрос их стабильности при повышенных температурах. В литературе этой теме посвящено всего несколько работ [4–6], в каждой из которых рассматривается только конкретная пара полимеров.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей разрушения ультратонких синтетических волокон в экструдатах смесей различных по химической природе полимеров и обобщение полученных данных.

Объектами исследования являлись смеси полиоксиметилена (ПОМ) со спирто-растворимыми сополиамидами (СНА), сopolимером этилена и винилацетата (СЭВА), ПС; ПЭВП с СПА; СПА с сополимером этилена и бутилена (СЭБ); ПОМ/СЭБ; СЭВА/СПА. Полимеры охарактеризованы в таблице, а более подробно — в работах [7–10]. СЭБ — это опытный образец Охтинского НПО «Пластполимер» с содержанием бутилена 3%, температурой плавления 120°.

Методики смешения полимеров описаны в работах [7–10]. Смеси СПА/СЭБ готовили перемешиванием порошка СПА в 20%-ном растворе СЭБ в *n*-ксилоле при 130°,

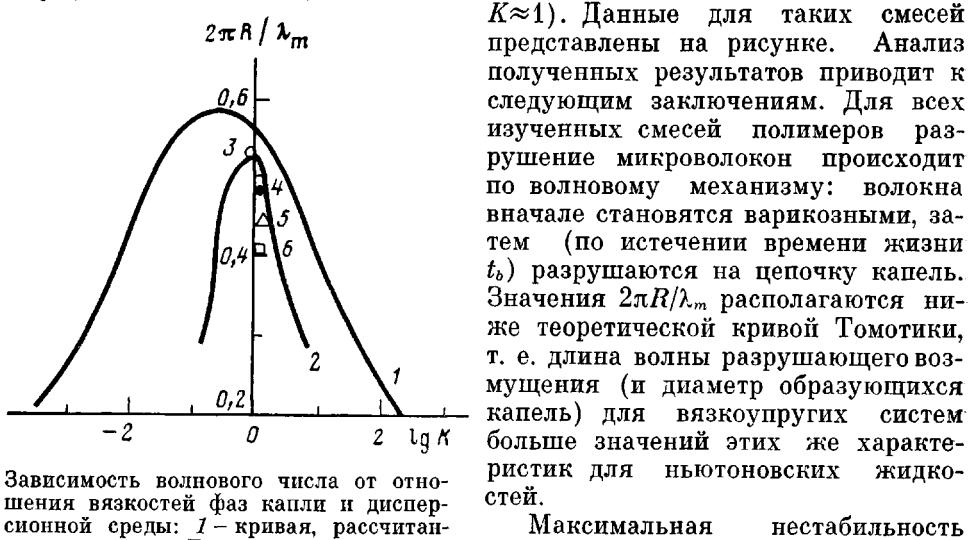
последующим испарением *n*-ксилола и сушкой смеси под вакуумом при 80° до постоянного веса. Экструдаты смесей получали на капиллярном вискозиметре постоянных давлений и использовали для приготовления продольных срезов с помощью микротома. Срезы в иммерсионной среде помещали на нагревательный столик микроскопа МП-6. Различные стадии процесса разрушения волокон полимера дисперсной фазы, находящихся в матрице другого полимера, фотографировали. Для всех исследованных смесей эксперименты выполнены при 165 и 175°. Обработку микроскопических данных проводили по теории Томотики [11, 12], как описано в работе [6]. При этом определяли длину волны  $\lambda_m$  и волновое число  $2\pi R/\lambda_m$  разрушающего возмущения, радиус  $R$  исходного жидкого цилиндра (волокна) до разрушения, радиус  $r_k$  образовавшихся в результате распада капель и его приведенное значение  $r_k/R$ , время жизни  $t_b$  жидкого цилиндра, приведенное значение  $t_b/R$  времени жизни. Даные обрабатывали методами математической статистики. Погрешность определения величин  $r_k$  и  $\lambda_m$  составляла ±3,5% при доверительной вероятности 0,95.

Эластичность расплавов полимеров характеризовали величиной разбухания  $B$  экструдата после отжига [13]. Количественную оценку структурообразования при течении расплавов смесей полимеров проводили по специально разработанной методике микроскопического анализа остатка после экстракции из экструдата матрич-

ного полимера [7]. Зависимости  $\frac{2\pi R}{\lambda_m} - \lg K$  построены в широком диапазоне зна-

чений  $K$  для смесей ПОМ/СЭВА [6]. Для остальных изученных смесей ввиду отсутствия набора полимеров, существенно отличающихся по ММ (при строгом постоянстве всех прочих свойств), получены только отдельные участки кривой обсуждаемой зависимости.

Для целей настоящей работы наиболее важными и принципиальными были смеси, когда полимер дисперсной фазы находился в экструдате преимущественно в виде ультратонких волокон непрерывной длины (при  $K \approx 1$ ). Данные для таких смесей представлены на рисунке. Анализ полученных результатов приводит к следующим заключениям. Для всех изученных смесей полимеров разрушение микроволокон происходит по волновому механизму: волокна вначале становятся варикозными, затем (по истечении времени жизни  $t_b$ ) разрушаются на цепочку капель. Значения  $2\pi R/\lambda_m$  располагаются ниже теоретической кривой Томотики, т. е. длина волны разрушающего возмущения (и диаметр образующихся капель) для вязкоупругих систем больше значений этих же характеристик для ньютоновских жидкостей.



Зависимость волнового числа от отношения вязкостей фаз капли и дисперсионной среды: 1 — кривая, рассчитанная по теории Томотики; 2—6 — экспериментальные данные для систем ПОМ/СЭВА (2), ПОМ/ПС (3), ПОМ/СПА (4); СЭБ/СПА (5) и ПЭВП/СПА (6).

как преимущественный тип структуры. Это наблюдается при соотношении  $K$  вязкостей волокнообразующего  $\eta_1$  и матричного  $\eta_2$  полимеров, равном единице.

При одном и том же волокнообразующем полимере природа матричного полимера определяет стабильность микроволокон. Так, время жизни ПОМ-волокон в матрице СЭВА в 2—4 раза выше, чем в СПА (таблица, смеси 1—5). По нашему мнению, это связано с различным характером межфазного взаимодействия ПОМ с СПА и СЭВА. Действительно, методом обращенной газовой хроматографии подтверждено образование водородных связей между макромолекулами ПОМ и СПА в смеси [14]. Напряжения, возникающие в матрице при течении расплава смеси ПОМ/СПА, наибо-

льше величины для ньютоновских жидкостей.

Максимальная нестабильность смеси двух полимеров ( $\frac{2\pi R}{\lambda_m} = \max$ ) имеет место, когда один из них образует микроволокна в другом,

как, например, в смеси ПОМ/СЭВА.

**Влияние природы смешиваемых полимеров на параметры процесса разрушения ультратонких волокон в экструдатах смесей**

Образец, №	Смесь	$r_1$ , Па·с	$B_1$	$n_2$ , Па·с	$B_2$	$K = \frac{\eta_1}{\eta_2}$	$r_K$	$\lambda_m$	$R$	$\frac{r_K}{R}$	$\frac{2\pi R}{\lambda_m}$	$t_b$ , с	$t_b/R$ , с/мкм
		волокно-образующий полимер	матричный полимер	мкм									
1	ПОМ/СПА	830	1,2	960	1,0	0,86	2,2	12,8	1,0	2,2	0,49	20	20
2	ПОМ/СПА	1090	1,3	960	1,0	1,13	2,5	15,4	1,2	2,1	0,49	45	38
3	ПОМ/СЭВА	830	1,2	790	1,4	1,05	3,3	18,6	1,6	2,1	0,54	120	75
4	ПОМ/СПА	1320	1,2	960	1,0	1,37	2,2	14,7	1,0	2,2	0,43	90	90
5	ПОМ/СЭВА	1320	1,2	790	1,4	1,67	3,4	21,4	1,5	2,3	0,44	300	200
6	ПЭВП/СПА *	1400	2,4	960	1,0	1,46	5,8	38,0	2,6	2,2	0,43	672	259
7	ПЭВП/СПА	1160	2,4	975	1,4	1,19	6,1	42,0	2,7	2,3	0,41	960	356
8	ПОМ/ПС	650	1,2	670	2,1	0,97	1,6	8,9	0,8	2,0	0,54	240	300
9	СПА/СЭБ	730	1,4	1010	1,8	0,72	3,7	23,2	1,7	2,2	0,46	270	159
10	СЭБ/СПА	1010	1,8	730	1,4	1,38	5,0	32,1	2,3	2,2	0,45	90	39

\* Отжиг при 175°.

лее полно передаются капле, в результате образуются тонкие, но напряженные волокна. С другой стороны, известно [15], что применение СЭВА как матричного полимера (или как третьего компонента) повышает однородность и кинетическую устойчивость дисперсии, улучшает совместимость полимеров и перерабатываемость смесей.

ПС, судя по значению  $B$ , обладает высокой эластичностью расплава. Роль эластичности среды в деформации и разрушении капли в настоящее время не выяснена до конца. Авторы работы [16] показали, что при  $\eta_1/\eta_2 \leq 1$  эластичность среды стабилизирует деформированную каплю, при высоких  $\eta_1/\eta_2$  - дестабилизирует. Наши результаты согласуются с выводами работы [16]: при течении расплава смеси ПОМ/ПС короткие волокна и частицы ПОМ не образуются, значит эластичность расплава ПС стабилизирует образующиеся волокна ПОМ. Это подтверждается и значением  $t_b/R$ , которое более чем на порядок превышает приведенное время жизни для ПОМ-микроволокон в среде СПА (таблица, смеси 1, 8).

Учитывая это, для смеси ПОМ/ПС как метод улучшения степени диспергирования полимера дисперсной фазы можно рекомендовать повторную экструзию.

Косвенной характеристикой степени взаимодействия компонентов смеси в образующемся межфазном слое может служить величина удельной поверхностной энергии, представляющей собой избыток энергии в поверхностном слое, отнесенный к единице поверхности и связанный с различием межмолекулярных взаимодействий в контактирующих фазах. В работе [17] было показано, что по этому показателю наименьшим сродством друг к другу характеризуются ПЭВП и СПА. Сказанное обуславливает незначительную протяженность межфазного слоя и слабое взаимодействие компонентов в нем и, как результат, меньшую степень деформации волокнообразующего полимера по сравнению с матричным в данных конкретных условиях и меньшую напряженность образующихся микроволокон. В силу изложенного, микроволокна из расплава смеси ПЭВП/СПА характеризуются высокими временами жизни. Так, при близких значениях  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $K$  величина  $t_b/R$  для ПЭ микроволокон составляет 356 с/мкм, для ПОМ-микроволокон в матрицах СЭВА 200, а СПА 90 с/мкм (таблица, смеси 4, 5, 7).

ПЭВП, СЭБ по сравнению с ПОМ характеризуются высокой эластичностью расплава (таблица). Полученные результаты свидетельствуют о том, что наибольшие значения  $R$ ,  $r_K$ ,  $\lambda_m$  характерны именно для этих поли-

меров. Таким образом, повышенная эластичность полимера дисперсной фазы не способствует волокнообразованию.

Для одной и той же пары полимеров с увеличением вязкости расплава полимера дисперсной фазы время жизни возрастает (таблица, смеси 1, 2, 4 и 3, 5), как этого требует уравнение [18]

$$t_b = \sqrt{\frac{8\rho^{-1}}{\sigma} R^{3/2} + \frac{6\eta_1 R}{\sigma}}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — межфазное напряжение.

Анализ полученных результатов и ранее опубликованных данных [6] показывает, что при широкомарьировании химической природы смешиваемых полимеров и вязкоупругих свойств их расплавов значения  $r_b/R$  являются постоянной величиной и составляют в среднем 2,2. Это свидетельствует об общности закономерностей разрушения жидких полимерных струй в матрице другого полимера. Основная причина отличия указанных закономерностей от наблюдавшихся для ньютоновских систем связана с влиянием эластичности.

Ван Оуэн [19] одной из причин стабильности волокон (струй) полимера дисперсной фазы при течении по капилляру считает то, что при распаде волокон на капли того же радиуса, что и волокно, площадь общей поверхности увеличится в  $3n(1+2n)$  раза. Нами экспериментально установлено, что для всех изученных пар полимеров радиус капель, образующихся в результате распада струи, более чем в 2 раза превышает радиус исходного волокна. Таким образом, предложенное Ван Оуэном объяснение стабильности волокон в канале формующего устройства не подтверждается экспериментом.

Существенное влияние эластичности на распад жидкого цилиндра подтверждается следующими простыми примерами. По теории Вебера [18] время жизни цилиндра ньютоновской жидкости определяется уравнением (1). Для разбавленных растворов полимеров расчет дает  $t_b \sim 0,1$  мкс. При таких значениях времени жизни существование жидкого цилиндра не могло бы наблюдаться экспериментально. А так как образование жидких струй реально наблюдается экспериментально, можно сделать вывод о влиянии неньютоновских эффектов. Известно [4, 5], что начальная стадия распада струи раствора полимера мало чем отличается от распада струи ньютоновской жидкости, но на заключительном этапе перемычки между возникающими каплями не разрываются, а стабилизируются и превращаются в сравнительно долгоживущие тончайшие нити, и струя приобретает характерную бисерную структуру.

Для исследованных нами смесей полимеров значения  $t_b$ , полученные по уравнению (1), составляют от  $\sim 0,1$  с до нескольких секунд (при  $R=1-10$  мкм,  $\eta=400-1000$  Па·с,  $\sigma=(5-10)10^{-3}$  Н/м). В таком случае выход из формующего отверстия волокна бы разрушалась раньше, чем достигается нужная степень охлаждения (обусловливающая рост  $\eta$ ) эксперимента. Однако эксперимент показывает, что волокна сохраняются даже при свободном истечении струи, когда продольная деформация, препятствующая распаду, очень мала. Экспериментально найденные значения  $t_b$  для ультратонких волокон ПОМ, ПЭ, СПА, СЭБ составляют от 20 до 960 с, что на 1–2 порядка больше  $t_b$ , рассчитанных теоретически. Столь резкое несоответствие теории и эксперимента может объясняться прежде всего влиянием эластичности расплавов полимеров и смеси в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Breen A. L., Chester W. Пат. 3382305 США // РЖХим. 1969. № 17. 17C1065.
2. Кулезнев В. Н., Оганесов Ю. Г., Евреинов Ю. В., Вуюцкий С. С., Филиппович Л. Д., Гильман И. М. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 6. С. 863.
3. Цебренко М. В., Виноградов Г. В., Аблазова Т. И., Юдин А. В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 200.

4. Мирошников Ю. П., Каминский М. Л., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1112.
5. Мирошников Ю. П., Гольман А. М., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1120.
6. Цебренко М. В., Данилова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2562.
7. Tsebrenko M. V., Rezanova N. M., Vinogradov G. V. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 15. P. 1023.
8. Аблазова Т. И., Цебренко М. В., Виноградов Г. В., Ярлыков Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1385.
9. Цебренко М. В., Бензар А. И., Юдин А. В., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 830.
10. Цебренко М. В., Осадчая Н. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 8. С. 92.
11. Tomotika S. // Proc. Roy. Soc. London A. 1935. V. 150. P. 322.
12. Tomotika S. // Proc. Roy. Soc. London A. 1936. V. 153. P. 302.
13. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Виноградов Г. В., Юдин А. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 420.
14. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин В. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 381.
15. Федоткин И. М., Багнова В. В., Гилимъянов Ф. Г., Сивецкий В. И. // Хим. технология. 1981. № 4. С. 40.
16. Han C. D., Funatsu K. // J. Rheol. 1978. V. 22. № 2. P. 113.
17. Цебренко М. В. // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 28.
18. Вебер К. // Двигатели внутреннего сгорания. М.-Л., 1936. С. 25.
19. Van Oene H. J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. № 3. P. 448.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
7.V.1986

УДК 541.64:547.253.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСТИРИЛЛИТИЯ С ЛИТИЙАЛКИЛАМИ

Пакуро Н. И., Поляков Д. К.

Образование перекрестных ассоциатов между литийалкилами и возникающими «живыми» цепями — один из центральных вопросов механизма инициирования анионной полимеризации в углеводородных средах. Инициирование полимеризации стирола вторичным литийбутилом (*втор-BuLi*) является первой стадией синтеза термоэластопластов на основе стирола и бутадиена, и ММР образующегося блока в значительной мере определяет характеристики всего продукта в целом. Образование перекрестных ассоциатов показано на примере полизопрениллития (*ПИ-Li*) и *втор-BuLi* в гексане [1] и изучено методами светорассеяния и вискозиметрии [2, 3]. Однако в случае полистириллития (*ПС-Li*) вопрос остается открытым. С целью выяснения возможности их образования представляло интерес изучить влияние добавления литийорганических соединений (*ЛОС*) на характеристическую вязкость и УФ-спектры *ПС-Li*.

Измерения характеристической вязкости проводили на вискозиметре Уббелоде, модифицированном для вакуумных условий, при 25° в бензole. Значения ММ рассчитывали по формуле  $[\eta] = 2,7 \cdot 10^4 \cdot M^{0,66}$  [4]. УФ-спектры измеряли на спектрофотометре фирмы «Шимадзу» (модель 365) в цельнопаянных кварцевых кюветах. Растворители и стирол осушали этиллитием (*EtLi*). *ПС-Li* получали при инициировании полимеризации стирола *втор-BuLi*.

Проведены измерения характеристической вязкости *ПС* до и после добавления *втор-BuLi*. Полученные результаты приведены в табл. 1. Образование перекрестных ассоциатов *ПС-Li* и *втор-BuLi* можно представить в