

можной фрагментации образующихся анион-радикалов, поскольку связь углерод — халькоген ослабляется при переходе от серы к теллуре, а прочность связи халькоген — халькоген увеличивается [10]. Одновременно возрастает возможность выделения теллура в процессе синтеза полимеров, наблюдается образование олигомерных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И. Химия теллурорганических соединений. Ростов-на-Дону, 1983. С. 325.
2. Садеков И. Д., Минкин В. И., Семенов В. В. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 813.
3. Садеков И. Д., Ривкин Б. Б., Минкин В. И. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 4. С. 586.
4. Sadekov I. D., Maksimenko A. A., Minkin V. I. // Sulfur Reports. 1990. V. 9. Pt. 5. P. 360.
5. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Амосова С. В. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. № 2. С. 456.
6. Pierini A. B., Rossi R. A. // J. Organ. Chem. 1979 V. 44. № 24. P. 4667.
7. Sandman D. J., Stark J. C., Acampora L. A., Gagne P. // Organometal. 1983. V. 2. № 4. P. 549.
8. Okamoto Y. // Chem. Organ. Selenium and Tellurium Compounds. V. 1. 1986. P. 331.
9. Антоник Л. М., Анненкова В. З., Шафеева И. В., Одинцов В. В., Воронков М. Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 108.
10. Brown D., Gross R., Millington D. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 125. № 2. P. 219.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
17.04.91

УДК 541.64

© 1991 г. Е. П. Мамуня, В. Д. Мишак, В. Ф. Шумский,
Е. В. Лебедев

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ДРЕВЕСНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Получены кривые течения полимер-древесных материалов на основе ПЭНП с содержанием древесных частиц 3–50% в широком интервале скоростей ($1 \cdot 10^{-6}$ – 5 c^{-1}) и напряжений (3– $1 \cdot 10^4$ Па) сдвига. Изменены также нормальные напряжения. В области малых скоростей и напряжений сдвига композиция с содержанием древесины >20% характеризуется резким повышением вязкости расплава вследствие возникновения структурного каркаса частиц наполнителя. Эффект ориентации анизодиаметрических частиц древесины при течении приводит к пониженной (сравнительно с ненаполненным ПЭНП) вязкости материала с небольшой (<10%) концентрацией наполнителя. Вклад упругих свойств древесного наполнителя является причиной повышения эластичности расплавов композиций с большим содержанием древесины.

Полимер-древесные материалы (ПДМ), разработанные в последнее время, являются перспективными материалами, сочетающими в себе свойства полимера и древесины [1, 2]. Они представляют собой термо-пластичную полимерную матрицу, в которую введено до 60 мас.% частиц измельченной древесины. ПДМ перерабатываются традиционными для полимерных композиций методами — прессованием, экструзией, литьем под давлением. Условия переработки высоконаполненных систем требуют детального изучения реологических характеристик их расплавов. Реологическое поведение наполненных минеральными наполнителями термопластов изучали достаточно широко [3–5]. Однако древесный на-

полнитель по сравнению с минеральными обладает специфическими особенностями, заключающимися в его пористости, приводящей к способности деформироваться при небольших давлениях, и характеризуется большими размерами частиц [6]. Между тем известны лишь единичные работы, посвященные исследованию реологии ПДМ [7].

Цель настоящей работы – изучение реологических характеристик ПДМ на примере ПЭ, содержащего различные количества древесного наполнителя, в широком интервале напряжений и скоростей сдвига.

Объектом исследования служил ПЭНП 16204-020 (ГОСТ 16338-77), содержащий от 3 до 50 мас.% фракционированных древесных частиц размером 0–0,25 мм. Композиции получали смешением компонентов в лабораторном экструдере при температуре выходной зоны 453 К.

Зависимости напряжения сдвига τ и первой разности нормальных напряжений σ от скорости сдвига v в интервале $\dot{\gamma}=3 \cdot 10^{-3}–5 \text{ с}^{-1}$ при 453 К измеряли на реометре ПИРСП-03 [8] с рабочим узлом конус – плоскость. Скорость сдвига рассчитывали по уравнению

$$\dot{\gamma}=6,28f/\operatorname{tg} \alpha,$$

где f – частота вращения конуса и α – угол конуса. Сдвиговые и нормальные напряжения рассчитывали по уравнениям

$$\tau=3M/2\pi R^3; \quad \sigma=2F/\pi R^2,$$

Здесь M – момент вращения, F – нормальная сила и R – радиус конуса. Использовали конус с $R=20$ мм и $\alpha=0,035$ рад.

Зависимости $\dot{\gamma}(\tau)$ в интервале более низких скоростей сдвига $\dot{\gamma}=3 \cdot 10^{-6}–3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 453 К измеряли на сдвиговом пластометре типа плоскость – плоскость. В этом случае образцы ПДМ запрессовывали между стеклянными пластинаами размером 57×42 мм, поверхность которых во избежание проскальзывания образца обрабатывали абразивом в направлении, перпендикулярном направлению сдвига. Кривые течения записывали в режиме постоянной нагрузки, которая создавалась при помощи свободновисящего груза, прикрепленного к одной из пластин. Пластины с образцом помещали в терmostатируемую камеру. Сдвиг пластины под действием груза регистрировали датчиком перемещения с индуктивным преобразователем и записывали на ленте самопищащего прибора. Расчет вязкости проводили по формуле

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{P/S}{v/h},$$

где P – нагрузка, S – площадь образца, v – скорость сдвига одной пластины относительной другой, h – толщина образца.

Микрофотографию ПДМ получали с помощью оптического микроскопа на образце, который после проведения измерений на ротационном вискозиметре охлаждали и отделяли от измерительных поверхностей.

Кривые течения ПДМ, полученные двумя методами, представлены на рис. 1. Расхождения между данными, полученными для одной композиции обоими методами измерений, не превышают 15 %. Кривые течения при $\dot{\gamma}>10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (области A и B) как ненаполненного ПЭНП, так и ПДМ типичны для высокомолекулярных и наполненных систем [9]. Поведение расплава при течении ПЭНП в области B близко к ньютоновскому, а при переходе в область A ньютоновский характер течения нарушается и наблюдается аномалия вязкости. При введении наполнителя в ПЭНП в концентрациях $>10\%$ также возникает аномалия вязкости (кривые течения в области больших скоростей сдвига сходятся), усиливающаяся с увеличением концентрации наполнителя. Наполнение ПЭНП до 10% приводит к течению с более низкой вязкостью (кривая 2).

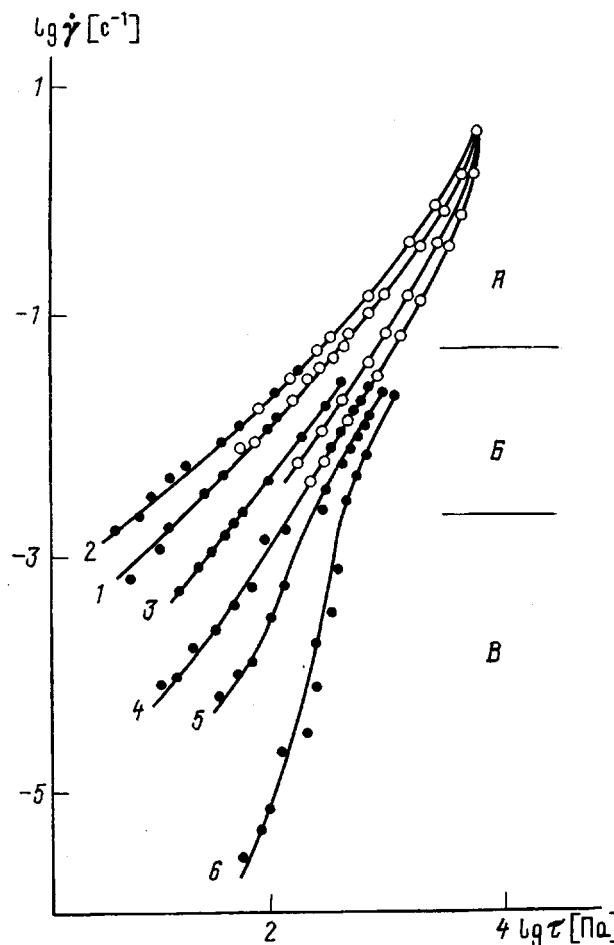


Рис. 1. Кривые течения ПДМ с различным содержанием древесного наполнителя: 0 (1), 5 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5) и 50 мас.% (6). Светлые точки – измерения на ротационном реометре, темные – измерения на сдвиговом пластометре

В области низких скоростей сдвига (область *B*) характер кривых течения композиций с большим содержанием наполнителя резко меняется – крутизна кривых течения растет, причем в большей мере для высоконаполненных систем. Причиной появления участка с большой крутизной, как показано в работе [10], является резкий рост вязкости в узком диапазоне напряжений сдвига при уменьшении τ вследствие образования структурного каркаса из частиц наполнителя. Вид кривых течения характерен для структурного каркаса со слабым взаимодействием частиц между собой, когда прочность структурных связей распределена в некотором диапазоне значений τ . Наличие более сильных взаимодействий и, следовательно, более жесткого каркаса, приводит к появлению предела текучести τ_0 , соответствующего вертикальному участку на кривых течения, т. е. к резко выраженному переходу при $\tau=\tau_0$ от вязкопластичного поведения системы в области $\tau<\tau_0$ до обычного режима течения с разрушенным структурным каркасом в области $\tau>\tau_0$.

Образование структурного каркаса наполнителя, очевидно, возможно при малой толщине прослоек полимера между частицами наполнителя. Оценим их толщину r для ПДМ, содержащего 40% древесины (кривая 5),

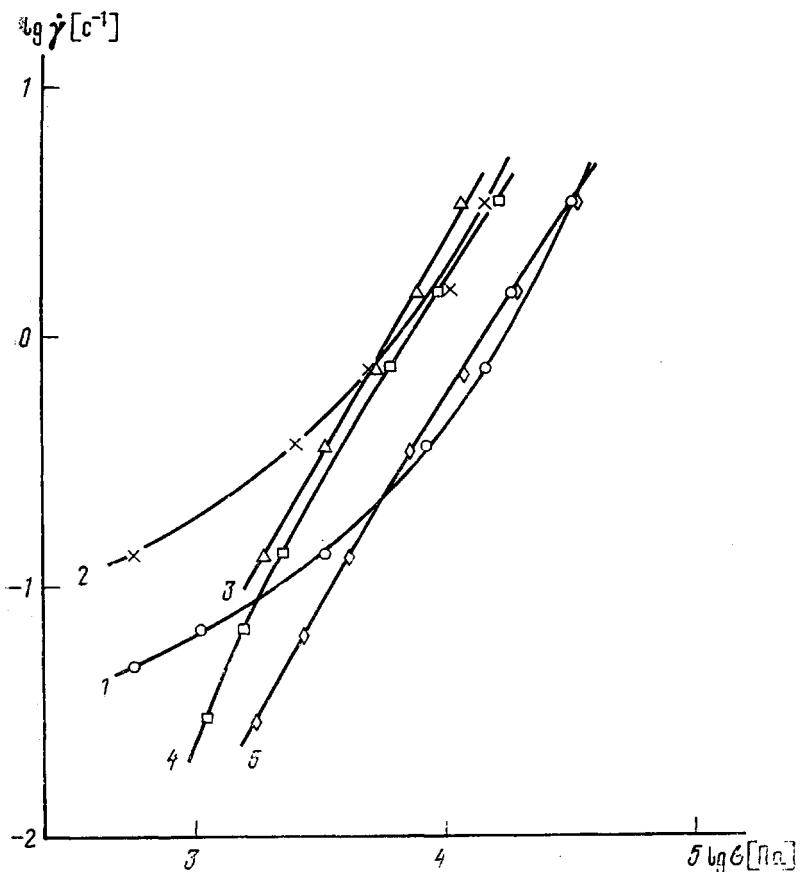


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига расплавов композиций от величины нормальных напряжений при содержании наполнителя: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 30 мас. % (5)

из соотношения

$$r = l \left(\sqrt[3]{\frac{\Phi}{\varphi}} - 1 \right), \quad (1)$$

где l — размер частицы, Φ — коэффициент плотности упаковки, φ — объемное содержание наполнителя. Исходя из плотности экструдированной композиции $\rho_k = 0,86 \text{ г}/\text{см}^3$, плотности ПЭНП $\rho_p = 0,91 \text{ г}/\text{см}^3$, можно рассчитать плотность древесного наполнителя в экструдате $\rho = 0,79 \text{ г}/\text{см}^3$ и его объемное содержание $\varphi = 0,43$. С использованием данных работы [11] о коэффициенте плотности упаковки $\Phi = 0,57$ этой фракции наполнителя и о приведенном размере частиц $l_{pr} = 0,13 \text{ мм}$ расчет по формуле (1) дает $r \approx 13 \text{ мкм}$. Таким образом, в области малых τ взаимное влияние частиц наполнителя в каркасе ощущается на расстоянии, существенно меньшем размера частиц, однако такая толщина прослойки дает возможность для свободного течения системы при значениях τ , приводящих к разрушению каркаса.

На рис. 2 показана зависимость $\sigma(\dot{\gamma})$. Для нее характерны два концентрационных интервала поведения — в первом ПДМ, содержащие <10% древесины, в области скоростей сдвига $<1 \text{ с}^{-1}$ следуют закону (кривые 1 и 2)

$$\sigma = \dot{\gamma}^n,$$

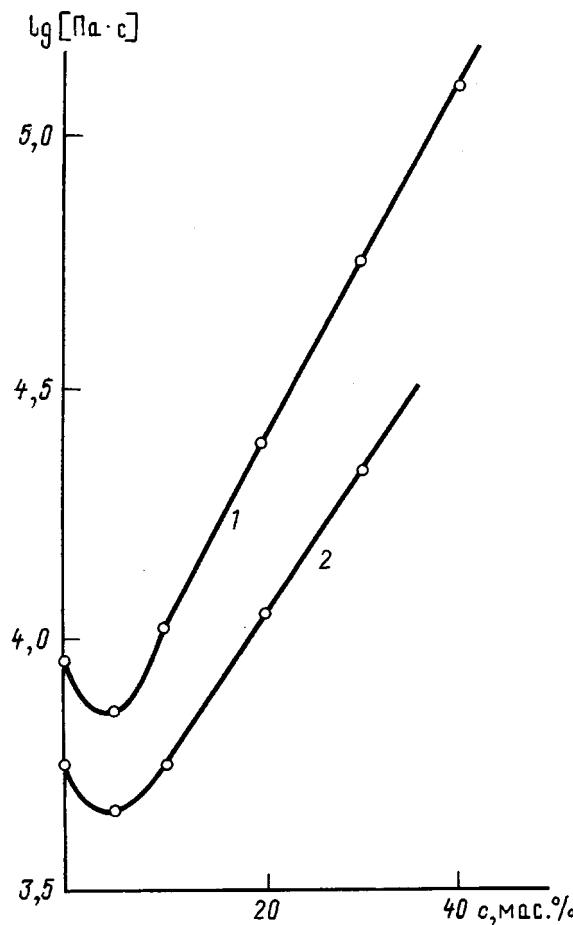


Рис. 3. Зависимость вязкости от содержания наполнителя при постоянном напряжении сдвига $3 \cdot 10^2$ (1) и $3 \cdot 10^3$ Па (2)

($n=2$). Во втором интервале при 20–30% древесины в ПДМ ход зависимости необычен, так как при малых $\dot{\gamma}$ показатель степени $n=0,46–0,60$. При этом во всей области скоростей сдвига нормальные напряжения $\sigma > \tau$.

При содержании наполнителя 5%-ная вязкость композиций проходит через минимум (рис. 3). Подобный эффект наблюдали ранее в композициях с минеральным наполнителем и связывали с образованием разрыхленного граничного слоя полимера вблизи поверхности наполнителя и появлением в системе избыточного свободного объема [12, 13]. Однако подобное объяснение приемлемо для наполнителей, обладающих развитой удельной поверхностью ($S_{уд} > 10 \text{ м}^2/\text{г}$), которая обеспечивает существенный вклад граничного слоя в объеме полимерной матрицы, тогда как $S_{уд}$ используемого древесного наполнителя составляет $0,62 \text{ м}^2/\text{г}$. По-видимому, в нашем случае к снижению вязкости приводит эффект ориентации анизодиаметричных частиц древесины при течении расплава ПДМ в зазоре вискозиметра (рис. 4). Определяя толщину прослойки для этой концентрации наполнителя по отношению (1), получаем $r = -0,15 \text{ мм}$, что примерно соответствует размеру частиц и наблюдается на рис. 4. Такая величина r дает возможность частицам ориентироваться при действии сдвиговых усилий. Увеличение содержания наполнителя выше 5% приводит к уменьшению r , исчезновению вследствие этого эффектов ориентации и резкому повышению вязкости (рис. 3).

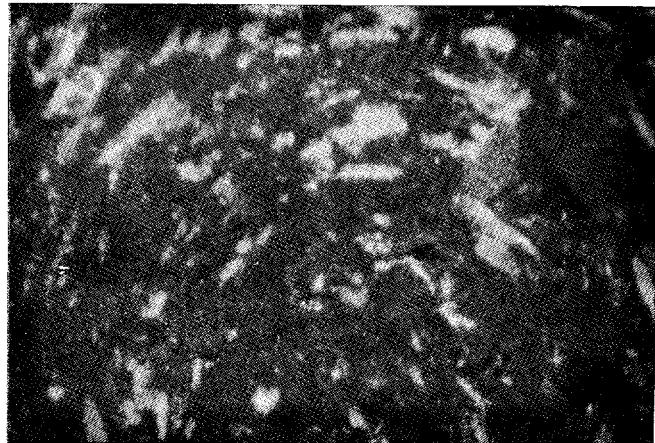


Рис. 4. Эффект ориентации частиц древесного наполнителя при течении расплава в зазоре ротационного реометра. $\times 50$

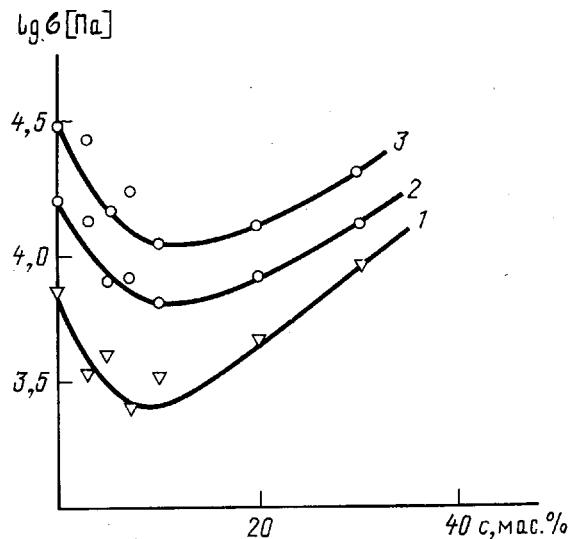


Рис. 5. Зависимость нормальных напряжений от содержания наполнителя при постоянной скорости сдвига: 0,3 (1); 1,0 (2) и 3,0 с^{-1} (3)

Интересно проследить за зависимостью эластических свойств расплавов ПДМ от содержания наполнителя. Если за меру эластичности принять значение нормального напряжения σ при $\dot{\gamma} = \text{const}$, то зависимость σ от концентрации наполнителя имеет вид, показанный на рис. 5. Экстремальный характер кривых может быть связан с наложением двух процессов. В ПДМ, содержащих <10% древесины, эластичность падает вследствие ограничения конформационного набора макромолекул расплава ПЭНП из-за их взаимодействия с поверхностью наполнителя. При дальнейшем увеличении концентрации древесного наполнителя начинает превалировать его вклад в упругую энергию, запасаемую расплавом в процессе течения. Известно, что упругие свойства древесины достаточно велики [14], что обусловлено ее капиллярно-ячеистым строением. В то же время она легко деформируется при действии сдавливающих сил. Так, в процессе прессования плотность древесных частиц сосновых пород может меняться от 0,5 до 1,45 $\text{г}/\text{см}^3$ [15]. Последняя величина характер-

ризует плотность вещества древесины. Проведенный расчет показывает, что при получении ПДМ сдвиговые давления в экструдере доводят плотность древесного наполнителя до 0,79 г/см³.

Изучение упругих свойств расплава ПП, содержащего различные количества древесной муки, в работе [7] показало монотонное снижение эластичности композиций с ростом содержания наполнителя. Такое отличие от полученных нами результатов может быть связано с тем, что в композициях, исследованных авторами работы [7], плотность древесных частиц составляла 1,326 г/см³, т. е. приближалась к предельной плотности древесины. Это указывает на то, что капиллярная структура частиц почти полностью разрушена, вследствие чего резко снижены ее упругие характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамуня Е. П., Мишак В. Д., Лебедев Е. В., Анненков В. Ф. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 39.
2. Kotka B. V., Raj R. G., Daneault C. // Polymer Plast. Technol. Engng. 1989. V. 28. № 3. P. 247.
3. Bigg D. M. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 4. P. 206.
4. Minagawa N., White J. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 2. P. 501.
5. Хархардин А. Н. // Пласт. массы. 1984. № 8. С. 40.
6. Бигдорович А. И. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 44.
7. Maiiti S. N., Hassan M. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 37. № 7. P. 2019.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотников Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулагов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П. // Проблемы тепло- и массообмена. Минск, 1970. С. 222.
10. Малкин А. Я. // Композиционные полимерные материалы. Киев, 1975. С. 60.
11. Мамуня Е. П., Лебедев Е. В., Мишак В. Д., Прундар-Тудор О. К. // Лесн. журн. 1990. № 5. С. 92.
12. Прокопенко В. В., Петкевич О. К., Малинский Ю. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 2. С. 389.
13. Прокопенко В. В., Титова О. К., Фесик Н. С., Малинский Ю. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 95.
14. Боровиков А. М., Углов Б. Н. Справочник по древесине. М., 1989. 296 с.
15. Анненков В. Ф., Гук В. К., Янцо В. М. Изготовление прессованных деталей и изделий из отходов древесины. Киев, 1986. 112 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17.04.91

УДК 541(64+127):542.954

© 1991 г. Л. Н. Мизеровский, Д. Л. Сиганов

О КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ДОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАМИДОВ

С использованием имеющихся в литературе и вновь полученных экспериментальных данных обсуждаются формально-кинетические аспекты и механизм твердофазной дополиконденсации полиамидов. Показано, что при относительно небольших длительностях реакции и узких интервалах изучаемых степеней превращения концевых групп временная зависимость среднечисленной молекулярной массы полимера может быть равно хорошо аппроксимирована несколькими уравнениями. Полная же кинетическая кривая дополиконденсации адекватно описывается только уравнением, учитывающим полихронный характер реакции, причем значения кинетических параметров, рассчитанных по результатам обработки начального участка и всей кривой, совпадают.

При описании кинетики твердофазной дополиконденсации полиамидов используются три различных подхода.

Первый, являющийся по сути дела чисто формальным, предполагает