

УДК 541.64:536.7

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ПОЛИКАПРОАМИДОМ И ПОЛИБУТАДИЕНАКРИЛОНИТРИЛОМ В ЭКСТРУДЕРЕ

© 2003 г. M. Natov, V. Mitova, S. Vassileva

University of Chemical Technology and Metallurgy
Kl. Ochridsky St. 8, Sofia 1756, BG

Поступила в редакцию 23.12.2002 г.

Принята в печать 09.07.2003 г.

Исследовано влияние технологических параметров 45-миллиметрового экструдера (температуры, давления и скорости вращения шнека) на химическую реакцию между поликапроамидом (ПА-6) и полибутидениакрилонитрилом (ПБАН-40). Выше температуры плавления ПА-6 происходит термодеструкция полимеров. Наиболее благоприятная температура взаимодействия компонентов – $225 \pm 2^\circ\text{C}$. Скорость сдвига в экструдере со специально изготовленными фильтрами играет значительную роль в протекании химической реакции между полимерами. В том случае, когда используются перемешивающие полуторазаходные шнеки при скорости сдвига $> 10^3 \text{ с}^{-1}$, химическое взаимодействие между ПА-6 и ПБАН-40 протекает на 100%. На наличие реакции между этими двумя полимерами указывают растворимость продуктов и ИК-спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно был предложен метод реакционной экструзии, во время которой получаются новые полимерные материалы [1–4]. Как и в любом химическом реакторе, скорость химических реакций в экструдере зависит от важных термодинамических параметров – концентрации, температуры, давления. Помимо термодинамических параметров имеется еще один фактор, который чрезвычайно важен для протекания химических процессов. Это скорость сдвига в полимерном расплаве (соответственно и механическое напряжение, действующее на материал). Известно, что макромолекулы в расплаве или в растворе имеют глобулярную форму [5]. Однако при такой форме большая часть макромолекулы и активных групп на ней труднодостижимы с точки зрения химических процессов. Когда расплавы начинают течь, макромолекулы ориентируются и деформируются в направлении течения [6]. При этом, с одной стороны, функциональные группы макромолекул открываются и становятся более доступными для химических процессов, а с другой стороны, в цепи возникают энтропийные напряжения, которые повышают химическую активность макро-

молекулы [7, 8]. При очень высоких напряжениях макромолекулы могут даже разрушаться только под действием энтропийных напряжений. Это – так называемое “химическое течение” [9]. Вероятность участия атомных групп макромолекулы в химических реакциях во время деформирования должна возрастать, что связано с величиной предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для скорости химических процессов [10].

Обычно при смешении используется шnek, что, однако, чаще всего приводит лишь к распределительному, а не к диспергирующему смешению [6]. Несмотря на большое количество сообщений, касающихся реакционной экструзии, которые появились в последние годы, лишь в немногих из них отмечали влияние скорости сдвига на ход химических процессов. Так, в работе [11] было показано, что скорость сдвига оказывает некоторое влияние на скорость роста цепи в расплаве полибутилентерефталата с использованием диглицидилтетрагидрофталата в качестве удлинителя цепи.

В качестве объектов для исследования протекания химического процесса во время экструзии использовали смесь поликапроамида (ПА-6) и по-

E-mail: natov@uctm.edu (Натов Милчо).

Геометрические размеры использованных шнеков

Шнек, №	Тип	D, мм	L, мм	h ₀ , мм	h ₁ , мм	a, мм	w, мм	δ, мм	∠φ°
1	Обычный	45	30D	8	2.5	-	40	-	17
2	Полуторный 1	45	30D	8	2.5	1000	40	0.2	17
3	Полуторный 2	45	30D	8	2.5	400	40	0.5	17

Примечание. D – диаметр, L – длина, h₀ – глубина канала в зоне питания, h₁ – глубина канала в зоне сжатия, a – длина полуребра нарезки, w – ширина канала, δ – зазор между полуребром нарезки и цилиндром, φ° – угол спирали.

либутиданакрилонитрила (**ПБАН-40**). Из литературных источников известно, что они могут взаимодействовать друг с другом [12]. Кроме того, предварительные исследования показали, что очень легко определить степень взаимодействия между ними, поскольку эластомер, который не вступает в реакцию, растворяется в дихлорэтане, но не растворяется в муравьиной кислоте (HCOOH). ПА-6 и продукт взаимодействия ПА-6 с этим эластомером растворимы в HCOOH, но совершенно не растворимы в дихлорэтане. Поэтому, измеряя растворимость экструдата в HCOOH и в дихлорэтане, можно довольно быстро определить степень взаимодействия между этими полимерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полиамид марки "Vidlon" (Болгария) с $M = 2.2 \times 10^4$ и ПБАН марки СКН-40 (Россия) с содержанием 40% акрилонитрила. Применили одношнековый экструдер с геометрическими размерами, приведенными в таблице.

Экструдер снабжен головкой со сменными решётками в фильере, что также влияет на скорость сдвига (рис. 1). Использовали также два шнека так называемого "барьерного" или "полуторного" типа с 1.5 заходами. Схематическое изображение этих шнеков показано на рис. 1. Второй полузаход частично "закрывает" канал шнека, заставляя полимер проходить через пространство между этой частью нарезки и цилиндром экструдера. Это расстояние рассчитывается заранее, с тем чтобы контролировать скорость сдвига и механические напряжения в полимере. Расстояние δ между вершиной нарезки и цилиндром экструдера обычно составляет от 0.2 до 0.5 мм для 45-миллиметровых шнеков [13].

Спектры ЯМР ¹³C измеряли на приборе "Bruker D RX" с частотой 500 МГц в твердом состоянии. ИК-спектры записывали на спектрометре "Bru-

кер IPS 113V" с разрешением 2 см⁻¹. ДСК-анализ проводили на приборе "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) при скорости сканирования 5 град/мин.

Предел прочности при растяжении определяли с использованием динамометра "Schopper" согласно стандарту ISO 6239/1996 при постоянной скорости движения траверсы 50 мм/мин. Ударная прочность с надрезом была измерена в соответствии со стандартом BDS 2991.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПБАН-40 предварительно был пластицирован на вальцах при постоянной температуре (30°C), но в течение разного времени (10–60 мин). Пластицированный эластомер был посыпан порошкообразным ПА-6 и нарезан на кубики размером ~4 мм. Смесь ПА-6 и 30% ПБАН-40 экструдировали с использованием обычного шнека (таблица, шнек 1) при 225°C во всех зонах, за исключением охлаждаемой зоны под загрузочным бункером. В фильере головки с диаметром 8 и длиной 10 мм на конце экструдера давление практически отсутствовало. В этих условиях шнек работает только как транспортирующее, и смесь проходит через экструдер в течение 3.5 мин при

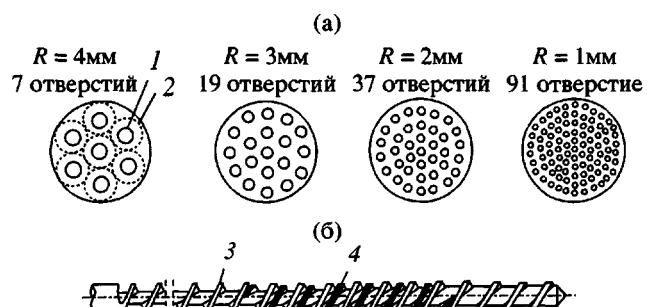


Рис. 1. Схематическое изображение решеток (а), использованных в фильере экструдера, и полуторазаходного шнека (б). 1 – отверстия решетки, 2 – конический вход отверстий, 3 – основной заход шнека, 4 – второй полузаход.

30 об/мин. Часть эластомера остается в экструдате как отдельная дисперсная фаза.

Размер частиц в этой дисперсной фазе зависит от продолжительности предварительной пластикации эластомера на вальцах. Если время пластикации превышает 30 мин, то частицы эластомера в расплаве после экструдирования оказываются наименьшими – диаметром ~30 мкм. Поэтому все последующие эксперименты были проведены с эластомером, пластицированным в течение 30 мин.

Влияние времени пребывания в экструдере

Смесь ПА-6 и ПБАН-40 в соотношении 7 : 3 была экструдирована при 225°C во всех зонах нагревания в экструдере. При наименьших оборотах шнека (что в использовавшемся экструдере составляло 3 об/мин) полимерная смесь проходила через экструдер в течение 9 ± 0.5 мин. Впоследствии экструзию проводили таким образом, что каждую минуту двигатель останавливали, и полимер оставался в покое в течение 3 мин. Таким образом, полимерная смесь оставалась в экструдере вплоть до 45 мин. Оказалось, что независимо от времени нахождения в экструдере только 10% ПБАН-40 взаимодействует с ПА-6.

Влияние температуры

Смесь экструдировали при различных скоростях вращения шнека и температурных режимах при плавном повышении температуры от 225 в первой зоне до 240, 260, 280 и 300°C в последней зоне. Оказалось, что независимо от того, какими были температура и время пребывания, часть эластомера (~40%) взаимодействовала химически с ПА-6. При более высокой температуре из экструдата выделялось слишком много паров, что было признаком деструкции полимера. По этой причине все дальнейшие исследования были проведены при 225°C во всех зонах экструдера.

Влияние давления

Обычно давление в расплаве полимера во время экструзии наибольшее в конце экструдера перед фильтерой. При исследовании влияния давления необходимо изменить режим экструдера таким образом, чтобы давление менялось, в то время как все остальные параметры оставались бы постоянными. Важно, чтобы при изменении

давления не изменялась скорость сдвига. При этом следует иметь в виду, что скорость сдвига в канале шнека отличается от скорости сдвига в фильтре экструдера.

В канале шнека скорость сдвига меняется в сравнительно узких пределах. Если выход шнека полностью открыт ($p = 0$) и если пренебречь влиянием гребней нарезки шнека, скорость сдвига равняется $\dot{\gamma} = \pi DN/h$ (с⁻¹), где D – диаметр шнека, мм; N – число оборотов в единицу времени (скорость вращения) шнека, с⁻¹; h – глубина канала, мм.

В исследуемом случае при полностью открытом выходе шнека и скорости вращения шнека 60 об/мин ($N = 1$ с⁻¹), скорость сдвига составляет 56 с⁻¹, в то время как при полностью закрытом выходе шнека она возрастает вплоть до 169 с⁻¹. Однако скорость сдвига в фильтре экструдера может изменяться в значительных пределах. Средняя скорость сдвига при течении через капилляр круглого сечения составляет $\dot{\gamma} = 4Q/\pi R^3$ (с⁻¹), где Q – объемный расход текущего полимера, мм³/с; R – радиус капилляра, мм.

Тангенциальное напряжение на стенке канала связано с перепадом давления согласно формуле $\sigma = pR/2L$, где L – длина капилляра, мм.

Следовательно, можно установить корреляцию между давлением на конце шнека и скоростью сдвига в фильтре экструдера для различного числа отверстий разного диаметра. Расчеты показывают, что между перепадом давления и скоростью сдвига имеется определенная корреляция (рис. 2). Как видно, независимо от количества каналов и объемного расхода экспериментальные точки ложатся на отдельные кривые, зависящие только от радиуса. При изменении числа оборотов шнека расход может изменяться, и это определяет давление и скорость сдвига в фильтре. Из приведенного графика следует, что если используется фильтра с одним отверстием с $R = 4$ мм и расход составляет 4000 мм³/с, то скорость сдвига $\dot{\gamma} = 250$ с⁻¹, а давление $p = 4 \times 10^5$ Па, тогда как при 19 отверстиях с $R = 0.5$ мм, $Q = 500$ мм³/с, $\dot{\gamma} = 250$ с⁻¹, $p = 30 \times 10^5$ Па.

Однако в обоих случаях количество прореагированного эластомера составляет 70–75%. Оказалось, что если $\dot{\gamma} < 250$ с⁻¹, то взаимодействует

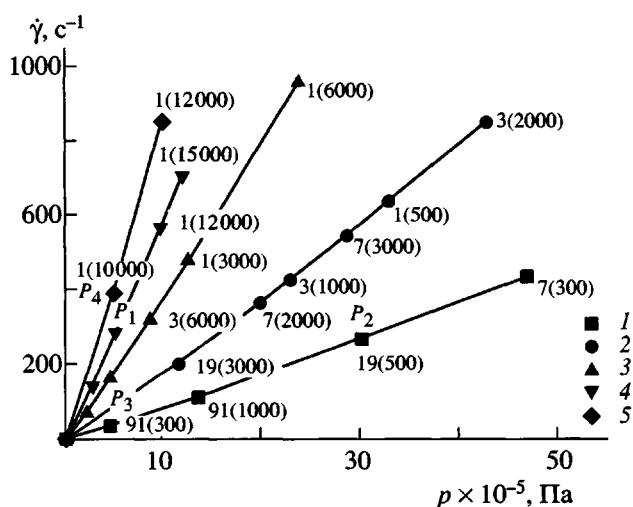


Рис. 2. Зависимость между давлением p у конца экструдера и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ в фильтре для решеток с различным радиусом отверстий $R = 0.5$ (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4) и 4 мм (5). $L = 10$ мм. P_1 и P_2 – точки с одинаковой скоростью сдвига и разным давлением, P_3 и P_4 – точки с разной скоростью сдвига и одинаковым давлением. Цифры у точек на поле рисунка – число отверстий в решетке и объемная скорость течения или расход в $\text{мм}^3/\text{с}$ (в скобках).

менее 75% эластомера независимо от давления. Это соответствует принципам кинетики химических процессов, поскольку давление влияет на те реакции, в которых объем продукта изменяется.

Влияние скорости сдвига $\dot{\gamma}$

Как видно из рис. 2, если используется решетка с 91 отверстием с $R = 0.5$ мм и расход $Q = 300 \text{ мм}^3/\text{с}$, то $\dot{\gamma} = 30 \text{ с}^{-1}$, а давление $p = 5 \times 10^5 \text{ Па}$. В этом случае 20% эластомера взаимодействует с ПА-6. Для семи отверстий с $R = 1$ мм, $Q = 2500 \text{ мм}^3/\text{с}$, $\dot{\gamma} = 475 \text{ с}^{-1}$, $p = 25 \times 10^5 \text{ Па}$, тогда как для одного отверстия с $R = 2$ мм, $Q = 3000 \text{ мм}^3/\text{с}$, $\dot{\gamma} = 475 \text{ с}^{-1}$, $p = 12.5 \times 10^5 \text{ Па}$. В обоих случаях эластомер и ПА взаимодействуют на 100%. Продукт экструзии является гомогенным: под микроскопом не видно отдельных фаз, он полностью растворяется в муравьиной кислоте и не имеет веществ, экстрагируемых в дихлорэтане.

Ряд исследований был проведен в условиях, вытекающих из рис. 2, и всегда, когда $\dot{\gamma}$ достигала или превышала 450 с^{-1} , происходило полное взаимодействие между полимерами. Наиболее

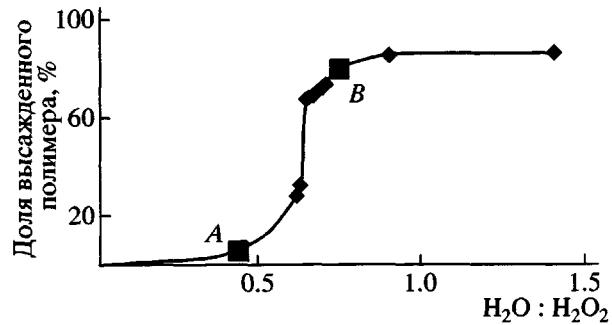


Рис. 3. Количество полимера, высажденного из раствора в муравьиной кислоте титрованием водой.

определенны условия, при которых реализовывалась высокая скорость сдвига, а давление $p = 0$, обеспечивались при использовании двух специальных шнеков “полуторного” типа, показанных на рис. 1.

Прохождение полимера между дополнительным витком и цилиндром шнека представляет собой “вынужденное” течение, возникающее в результате перемещения внутренней поверхности цилиндра по отношению к поверхности нарезки. В полимере, проходящем между вершинами нарезки и цилиндром шнека, возникают высокие скорости сдвига, но они не влияют на давление. У использованных шнеков зазор между нарезкой и цилиндром составлял $\delta = 0.2$ и 0.5 мм. Во время относительного перемещения цилиндра по отношению к шнеку в зазоре возникает сдвиг, скорость которого может быть рассчитана по уравнению: $\dot{\gamma} = \pi D N / \delta (\text{с}^{-1})$.

Поскольку расстояние между вершиной нарезки и цилиндром мало, эти скорости сдвига оказываются весьма высокими. Для первого шнека $\dot{\gamma}$ превышает 500 с^{-1} даже при 40 об/мин, для второго шнека – при 100 об/мин. Оказалось, что при работе с первым шнеком при $N > 40$ об/мин ($N > 1 \text{ с}^{-1}$) эти полимеры взаимодействуют количественно. Таким образом, было подтверждено, что скорость сдвига является наиболее важным фактором при взаимодействии ПА-6 и ПБАН-40. Продукт взаимодействия полностью растворим в муравьиной кислоте, а следовательно, он имеет линейную молекулярную структуру. Экструдат был очищен при помощи фракционного высаждения из 10%-ного раствора этого продукта в HCOOH титрованием водой. Взаимосвязь между

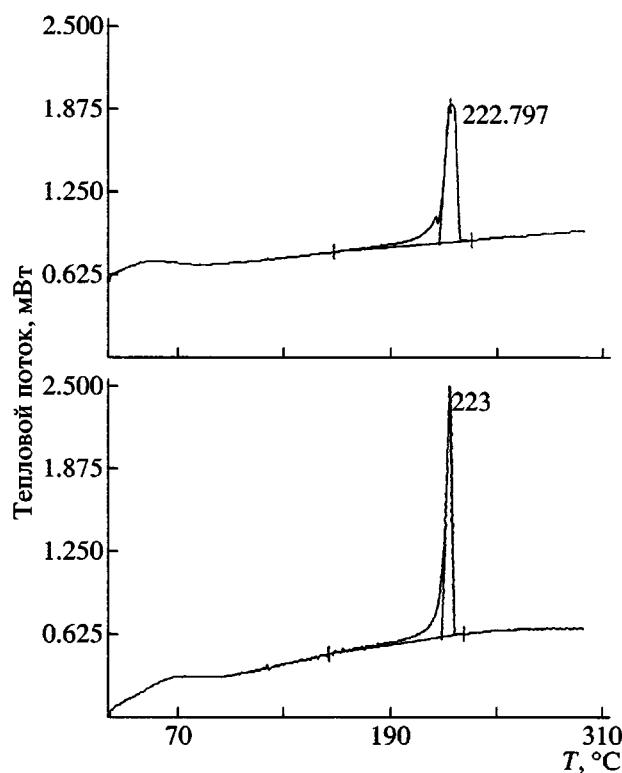


Рис. 4. Результаты ДСК для двух фракций (А и Б) продукта высаждения (соответствующих точкам А и Б на рис. 3).

количество высажденного полимера и количеством добавленной воды приведена на рис. 3. Результат получился довольно неожиданным, так как кривая титрования показывает, что продукты различаются лишь по ММ, т.е. соединения различного состава отсутствуют.

Были выполнены также измерения методом ДСК: все фракции, обозначенные на рис. 3 точками А и Б, имеют одну и ту же температуру плавления, совпадающую с температурой плавления ПА-6 (рис. 4).

На рис. 5 представлены ИК-спектры ПА-6, ПБАН-40 и их продукта. Пики при 2238 и 970 см⁻¹ из ИК-спектра ПБАН-40 исчезают. Это указывает на то, что нитрильные группы эластомера изменяются. Однако из этих ИК-спектров не ясно, в какие группы они превращаются.

Был записан также спектр ЯМР ¹³C экструдата в твердой фазе, высажденного из НСООН (рис. 6). Видно, что остаются только следы сигнала при 120 имп/мин, отвечающего группе С=N, в то время как появляется пик при 248 имп/мин. Эта об-

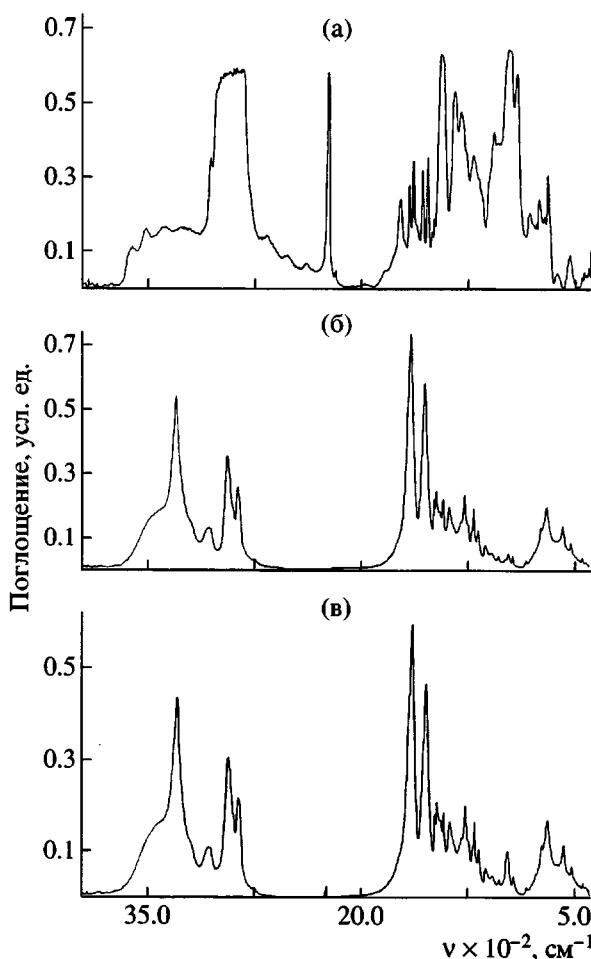


Рис. 5. ИК-спектры ПБАН-40 (а), ПА-6 (б) и экструдата из 70% ПА-6 и 30% ПБАН-40 (в).

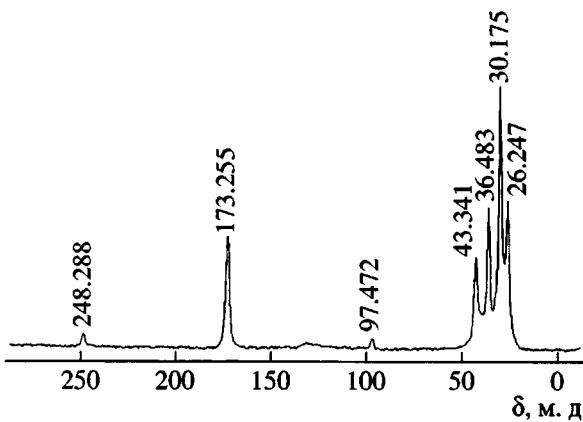


Рис. 6. Спектр ЯМР ¹³C экструдата из ПА-6 и ПБАН-40, взятых в соотношении 70:30.

ласть характерна для карбонильной группы (C=O) и отличается от области амидной группы, которая дает пик при 173 имп/мин. Эти результаты позволяют думать, что C≡N-группы ПБАН-40

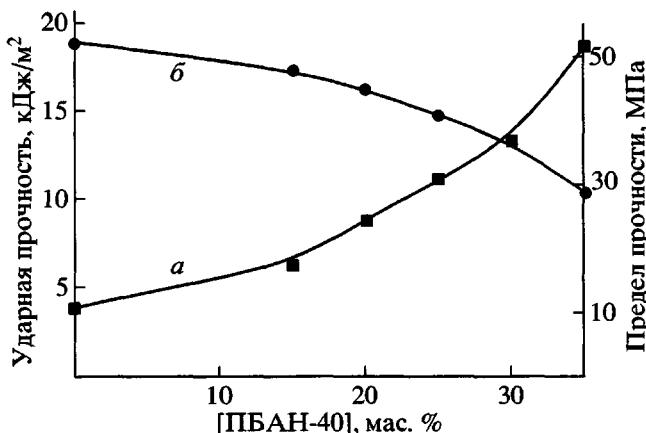


Рис. 7. Зависимости ударной прочности с надрезом (а) и предела прочности при растяжении (б) для смесей ПА-6 с ПБАН-40.

во время экструзии в присутствии ПА-6 гидролизуются сначала до амидных (CO-NH) групп, а затем до карбоксильных (COOH). Между карбоксильными и амидными группами эластомера и амидными группами ПА-6 образуются солевые и водородные связи, формирующие полимерные комплексы. Предполагаем, что могут также протекать обменные реакции между новыми амидными группами, образующимися в эластомере, и амидными группами в цепях ПА-6.

Рассмотренные выше экспериментальные факты требовали того, чтобы часть экспериментов была повторена с полностью высушеным ПА-6 и добавлением предварительно определенного количества воды во время экструзии. Неожиданно оказалось, что если добавляется вода, то экструзия протекает ровно, а реакция идет при более низкой скорости сдвига. Для максимального взаимодействия всех нитрильных групп было необходимо добавление 3 мас. % воды к ПА-6.

Была проведена совместная экструзия ПАН с $M = 2.2 \times 10^4$ производства "Nephtochim" (Болгария) и ПА-6. Оказалось, что при высоких скоростях сдвига группы C≡N ПАН взаимодействуют полностью. Это видно из ИК-спектра. Характерный для C≡N группы пик при 2238 см^{-1} исчезает полностью, и вместо него в продукте появляется другой пик при 1755 см^{-1} , который соответствует образованию групп C=N.

Наконец, были измерены предел прочности при растяжении и прочность на удар экструдированных смесей ПА-6 и ПБАН-40, взятых в различных пропорциях. В условиях, когда происходило количественное взаимодействие продуктов, ударная прочность продукта увеличивалась в 6 раз по сравнению с ПА-6, а предел прочности уменьшался (рис. 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xanthos M. Reactive Extrusion: Principles and Practice. New York: Oxford Univ. Press, 1992.
2. Hobbs S.Y., Bopp R.C. // Polym. Eng Sci. 1983. V. 23. № 7. P. 380.
3. Nishio T., Suzuki Y. // J. Polym. Eng. 1991. V. 10. № 1-3. P. 131.
4. Weber M. // Macromol. Symp. 2002. V. 181. № 1. P. 189.
5. Dealy J.M., Wissbrun K.F. // Melt Rheology and its Role in Plastics Processing. London: Kluwer Acad. Publ., 1999. P. 366.
6. Rheology of Polymers. Dordrecht, the Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1999.
7. McCrum N.G., Buckley C.P., Bucknall C.B. // Principles of Polymer Engineering. Oxford: Oxford Univ. Press, 1992. P. 93.
8. Campbell D., White J.R. Polymer Characterization. Physical Techniques. London: Chapman and Hall, 1993. P. 281.
9. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
10. Cowie J.M.G. // Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. London: Blackie Academic and Professional, 1993. P. 136.
11. Quo B., Chan C.-M. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 11. P. 1827.
12. Северианова М.А. // Пласт. массы. 1991. № 7. С. 38.
13. Натов М. // Пласт. массы. 1973. № 6. С. 49.

On the Chemical Interaction between Polycaprolactam and Poly(butadiene acrylonitrile) in an Extruder

M. Natov, V. Mitova, and S. Vassileva

*University of Chemical Technology and Metallurgy,
Kl. Ochridsky St. 8, Sofia, 1756, Bulgaria*

Abstract—The influence of the technological parameters of a 45-mm extruder—temperature, pressure and shear rate on the chemical reaction between polycaprolactam (PA-6) and poly(butadiene acrylonitrile) (PBAN-40) have been investigated. At temperatures exceeding the melting point of PA-6, a thermodestruction of the polymer has been observed. The most favorable temperature in the extruder is $225 \pm 2^\circ\text{C}$. At other constant conditions, an acceleration of the chemical interaction between the polymers is not encountered. It has been proved that the shear rate in specially made dies of the extruder has the most significant role for the chemical reaction between the polymers. That way, when special kneading screws (sesqui flight screw) with a shear rate of over 1000 s^{-1} are used, the chemical interaction between PA-6 and PBAN-40 proceeds quantitatively (100%). The solubility of the products and the IR-spectra imply a reaction between the two polymers.