

УДК 675.03.031.81

Профессор Ю.Ф. Шутилин, доцент М.С. Щербакова,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37)

профессор А.В. Жучков,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра машин и аппаратов химических производств,
тел. (473) 249-91-13

профессор С.И. Корыстин
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности, тел. (473) 249-60-24

Механохимические превращения полимеров при многократных изменениях температуры, давления и сдвига

Рассмотрены изменения молекулярно-структурных и реологических характеристик карбоцепных полимеров в многократных повторениях циклов «нагрев + давление – сдвиг – сброс давления + охлаждение».

The changes of molecular-structural and rheological characteristics of carbon polymers in the multiple repetition of cycles «heating + pressure - shear - pressure reduction + cooling».

Ключевые слова: реология, термомеханоокисление, аномалии вязкости, аномалии растворимости.

Различные варианты комбинирования внешних воздействий на полимеры наблюдаются при их переработке и эксплуатации изделий [1, 2]. К температуре, как наиболее часто встречающемуся воздействию на полимер, в технологии добавляются давление и сдвиг, многократное повторение которых изменяет молекулярно-структурные характеристики и свойства полимеров [2].

Моделирование подобных процессов осуществляли на приборе по определению индекса расплава термопластов (ИИРТ ГОСТ 11645-73) по несколько измененной стандартной методике. В рабочую камеру закладывали 5 г полимера, уплотняли и прогревали при заданной нагрузке и температуре в течение 1 мин, а далее в ходе экструзии всей навески общепринятыми манипуляциями оценивали (время прохождения полимера через капилляр около 5 с) показатель текучести расплава (ПТР) или индекс расплава J . Охлажденный на воздухе около 2 мин экструдат вновь помещали в камеру и повторяли испытания до 300 рабочих циклов и более. Эксперимент проводили до получения асимптотических значений ПТР или до потери образцами текучести – способности к экструзии через выходной канал.

Подобная организация исследований обеспечила многократное повторение циклов «нагрев + давление – сдвиг – сброс давления + охлаждение», в ходе которых происходили дополнительно активированные химические процессы образования радикалов (или ионов) и их взаимодействия – дезактивации в ходе охлаждения при комнатных условиях. Общепринятые по стандарту нагрузки $F = 49 - 149$ Н (5 – 15 кг) или другие можно перевести в удельное давление на полимер поршня-штока ($D = 9,5$ мм) по формуле

$$P = k \cdot F = 0,0141F.$$

Условия эксперимента – давление 0,7 МПа и сдвиг при температурах 100 – 160 °С, закрытая камера с «захваченным» кислородом воздуха – достаточно хорошо моделируют параметры реальных технологий переработки каучуков и пластмасс.

В литературе имеются сведения об изменении технологических свойств полимеров вследствие неоднократного повторения технологических операций. Например, Барамбойм [2] приводит примеры изменения механических свойств пластиков (ПС, ПММА, ПП, ПЭ, поликарбонат) в ходе многократной

переработки в литьевой машине. Полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от строения и состава полимера разрывные прочность и удлинение могут как снижаться, так и возрастать или оставаться постоянными, несмотря на наличие фиксируемой по вязкости, индексу расплава механодеструкции (за исключением ПЭ низкого давления).

Барамбойм считает [2], что «...нет необходимости доказывать огромную практическую ценность установления подобных закономерностей, позволяющих не только выбирать режимы переработки так, чтобы сохранять свойства исходных материалов, но в отдельных случаях и улучшать их в требуемом направлении....». Однако эксперименты ограничивались повторением не более 10 циклов литья и не иллюстрировались дополнительными сведениями об изменении ММ и химического состава исследуемых полимеров.

Представленные на рис. 1 экспериментальные данные несколько не согласуются с общепринятым изменением реологических свойств полимеров под влиянием механотермических (повторяющихся) факторов: при ожидаемом уменьшении характеристической вязкости наблюдается уменьшение ПТР, т.е. аномальное снижение вязкости расплавов как каучуков, так и пластиков [3, 4]. При этом не может быть и речи об объяснении этого явления как артефакта, т.к. многократные проверки и приведенные далее результаты исследования карбоцепных полимеров неоспоримо доказывают реальность данной аномалии. Кроме того, испытания при 140 °С (рис. 1), а также этих же полимеров в диапазоне температур 100 – 160 °С приходилось прекращать на определенном этапе, при числе циклов N_x , по достижении которых экструзия (течение) образцов через капилляр становилась невозможной. Штриховыми линиями перед знаком « $\times$ » обозначены участки кривых 1 – 10 (рис. 1), которым соответствовала потеря растворимости экстрактов в толуоле, эквивалентная таковой у пленок полимеров при времени τ_x [5].

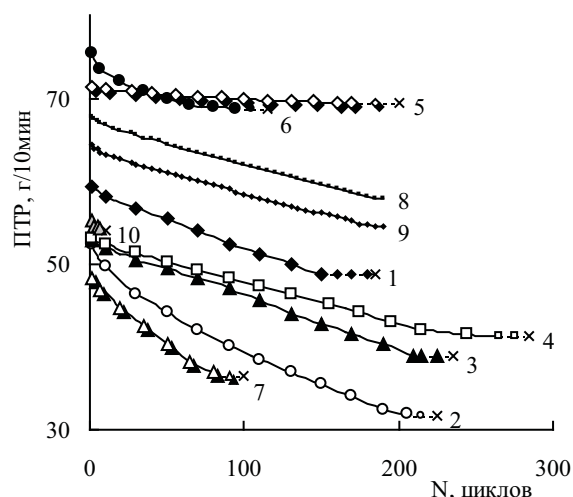


Рис. 1. Показатель текучести расплава полимеров при пропуске через ИИРТ – 140 °С, нагрузка 49 Н: 1 – НК; 2 – СКИ-3; 3 – СКДт; 4 – СКДн; 5 – СКН-40АСМ; 6 – СКН-26-5; 7 – СКС-30АРКП; 8 – БК; 9 – ХБК; 10 – ПВХ

Измерения характеристической вязкости испытуемых образцов были невозможны несколько не доходя до N_x , чему соответствовала так называемая предельная величина $[\eta]_x$ (рис. 2).

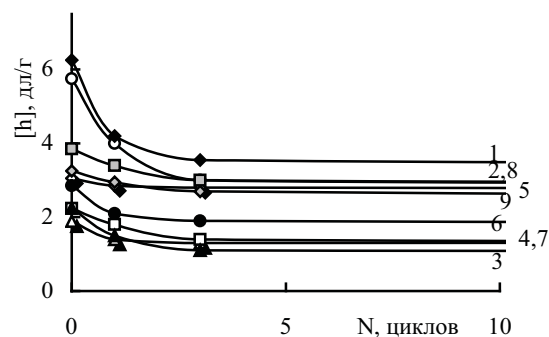


Рис. 2. Характеристическая вязкость полимеров при пропуске через ИИРТ – 140 °С, нагрузка 49 Н: 1 – НК; 2 – СКИ-3; 3 – СКДт; 4 – СКДн; 5 – СКН-40АСМ; 6 – СКН-26-5; 7 – СКС-30АРКП; 8 – БК; 9 – ХБК

ИК-спектральные исследования образцов не показали (при $N \leq N_x$) заметного присоединения кислорода. Молекулярно-массовые характеристики каучуков согласно данным ГПХ (таблица) соответствуют общепринятым представлениям – уменьшается характеристическая вязкость и молекулярная масса во всех вариантах ее расчета.

Т а б л и ц а
Молекулярные характеристики структуры каучуков
по данным гелепроникающей хроматографии

N циклов при 140 °С, 49 Н		Характеристики молекулярно-массового распределения:					[η], дл/г
		M_z , тыс	M_n , тыс	M_w , тыс	M_η , тыс	$\frac{M_w}{M_n}$	
СКИ-3	0	1902	240	873	768	3,63	5,75
	40	1606	238	837	708	3,52	4,4
	100	1376	201,5	675	635	3,35	4,0
	185	892	178,5	487	441	2,83	4,1
СКД	0	531,7	113	269	228	2,4	2,25
	75	513,5	112	259	230	2,3	1,45
	150	500	95	238	208	2,5	1,16
	00	496	90	237	208	2,65	1,16
СКС-30АРКП	0	1407	82	325	250	3,96	1,9
	25	800	77	311	242	4,0	1,5
	60	675	70	270	220	3,9	1,35
	0	605	69	262	218	3,8	1,35

Полидисперсность склонного к деструкции СКИ-3 уменьшается, склонного к структурированию СКДт – растет при примерно постоянном ММР бутадиев-стирольного каучука. Однако эти факты не объясняют аномалий вязкости расплавов полимеров и отсутствие растворимости и экструдатов на фоне асимптотического уменьшения [η] и ММ. Барамбойм [2] считает, что при механических воздействиях «...подобное же уменьшение ММР отмечено для других полимеров, например, для ЭПТ, но если исходный полимер монодисперсен, то на определенной степени деструкции наблюдается и расширение пика ММР со сдвигом в сторону меньших молекулярных масс....».

В данном случае распад макромолекул на осколки не коррелирует с кажущимся увеличением ММ, которое связано с вязкостью расплава формулой

$$\eta = k_2 \cdot M_w^{3,5}.$$

Обусловленные аномальным явлением молекулярно-структурные изменения тем более удивительны, поскольку уменьшению [η] соответствуют уменьшения молекулярной массы во всех вариантах ее расчета (а также [η] по данным гелепроникающей хроматографии) (таблица).

К единственной причине «аномалий» можно отнести постепенное сшивание (названо подструктурированием) макромолекул в ходе эксперимента, завершающееся образованием пространственной сетки, препятствующей растворению экструдатов в толуоле [6], наступающей несколько ранее (при $[\eta]_x \equiv \tau_x$), чем полная потеря текучести расплавов при N_x . «Аномалия экструзии» по всем признакам подобна рассмотренной [4-6] «аномалии растворимости» пленок полидиенов, полимеров винилового ряда и объяснена теми же причинами.

В основу положены те же изменения, клубкообразной структуры полимеров, которые были обсуждены в [4, 5]. При повышенной температуре и давлении (т.е. в условиях эксперимента) химически более активные фрагменты цепей, или макромолекулы, имеющие большее количество дефектов вида 1,4 – *цис-транс* –1,2–3,4–межмономерных переходов, реагируют друг с другом с предпочтительным образованием (в т. ч. вероятно с минимальным участием кислорода) межмолекулярных связей – сшивок, определяющих подструктурирование и рост макровязкости расплавов полимеров. Основа полимера – сравнительно однородные по структуре фрагменты или макромолекулы, в этих же условиях подвержены деструкции, определяющей снижение суммарной геле-хроматографической ММ и/или характеристической вязкости экструдатов в ходе эксперимента.

После охлаждения экструдатов образуются молекулярные клубки, поверхность которых сформирована из подшитых и далее сшитых цепей, создающих нерастворимый в толуоле поверхностный слой, эквивалентный термоокислительному слою. Подобные «капсулообразные» макроклубки на определенном этапе многократной экструзии полимеров подавляют их растворение в толуоле, но в ходе экс-

перимента (под влиянием температуры и давления) все же не препятствуют течению полимера до количества N_x циклов многократной экструзии.

Изменение микро- и макроструктуры экструдатов реализуется в довольно жестких условиях эксперимента: многократное повторение циклов («нагрев + сжатие, сдвиг давлением до 1,8 МПа» – охлаждение до 20 °С + сброс давления), т.е. в условиях значительных перепадов вида «Т – Р – γ », приводит к значительной активации (усилению) процессов распада и сшивания цепей за счет более активных – дефектных (слабых) связей макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст] / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж, 2003. – 871 с.
2. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений [Текст]: 3-е изд., перераб. и доп. / Н. К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
3. Шутилин, Ю. Ф. Аномалии в измерениях вязкости каучуков [Текст] / Ю. Ф. Шутилин, М. С. Босых, Н. Н. Тройнина, Н. Л. Клейменова // Каучук и резина. – 2003. – № 5. – С.43.
4. Босых, М. С. Реологические свойства полимеров при периодическом механотермическом воздействии [Текст]: Дисс...канд. тех. наук / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2004. – 160 с.
5. Шутилин, Ю. Ф. Аномалия растворимости при окислении пленок полимеров [Текст] / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С.41.
6. Шутилин, Ю. Ф. Аномалии растворения образцов, полученных многократной экструзией [Текст] / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // Пластические массы. – 2011. – № 2. – С. 59.