

300 °C.

Приведенные теплофизические характеристики композиций показывают, что введение наполнителя в меньшей степени влияет на теплопроводность композиций, которая изменяется по сравнению с исходным полиэтиленом не более чем на 10%. Для композиций на основе охры оказывают влияние условия подготовки охры перед получением композиции. Теплопроводность композиций с исходной охрой практически равна теплопроводности исходного полиэтилена (λ композиции больше на 2%). Термообработка охры при более высоких температурах (300°C) вызывает уменьшение теплопроводности

композиции, что связано с изменением её свойств при термообработке [4].

Коэффициент температуропроводности практически не зависит от предварительной подготовки охры и возрастает примерно на 30% (29%) по сравнению с исходным полиэтиленом. Теплоемкость композиций значительно отличается от полиэтилена – на 30- 40%. Введение наполнителя приводит к снижению коэффициента теплоёмкости, т.е. композиции требуют меньшего количества тепла для нагревания до заданной температуры. Кроме этого, на величину коэффициента теплоемкости оказывает влияние условия подготовки охры, однако изме-

нение теплоемкости, вызванное этой причиной, не превышает 10%.

Проведенные исследования теплофизических характеристик композиций полиэтилена с охрой показали, что в большей степени изменение теплофизических свойств происходит при введении самого наполнителя, чем его термообработка.

Общей тенденцией является увеличение коэффициента температуропроводности (на 29%) и снижение коэффициента теплоемкости (на 20-30%), что позволяет перерабатывать композиции на основе полиэтилена с меньшими энергетическими затратами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзинсон, И.Л. «НПП ПОЛИПЛАСТИК» - динамика развития ассортимента термопластичных композиционных материалов / Пластические массы. – 2004. - № 9 – с. 3-5.
2. Костенко О. В., Теряева Т. Н. Дисперсные минеральные наполнители для полимерных композиционных материалов // Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та. – 2000. – № 5. С. 98-100.
3. Теряева Т.Н., Касьянова О.В., Ротова Г.М., Костенко О.В. Физико-химические свойства охры, используемой в качестве наполнителя для полимеров // Журнал прикладной химии. 2008. Т 81. Вып. 8. С. 1394-1397.
4. Костенко О. В. Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру / О. В. Костенко и [др.] // Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та. – 2002. – № 2. С. 88-90.
5. Орлова О.В., Фомичева Т.Н., Окунчиков А.З., Курский Г.Р. Технология лаков и красок. Учебное пособие для техникумов. – М.: Химия, 1980. – 392 с.
6. Пивень А. Н. Теплофизические свойства полимерных материалов: Справочник / А.Н. Пивень, Н.А. Гречаная, И.И. Чернобыльский. – Киев: Высш. шк., 1976. – 180 с.

□Авторы статьи:

Теряева
Татьяна Николаевна
– канд. техн. наук, доц. каф.
технологии переработки пластмасс
КузГТУ Тел.: 3842-10-06

Костенко
Ольга Васильевна
– старший преп. каф. тех-
нологии переработки пластмасс
КузГТУ Тел.: 3842-10-06

УДК 678.01 – 404 : 532.1

С.Д. Евменов, Г.Л. Евменова

ПРИМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ДЕСТРУКЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Приготовление, хранение, транспортировка и практическое использование растворов полимеров часто связано с достаточно интенсивным химическим и механическим воздействием, которые могут привести к деструкции, т.е. разрыву основной молекулярной цепи или боковых групп макромолекулы вещества. Несмотря на то, что это явление хорошо известно, оно редко принимается во внимание при решении конкретных технологических

и практических задач. Одной из причин является трудность определения глубины протекания данного процесса в производственных условиях. Поэтому поиск метода, дающего такую возможность, является весьма актуальной задачей.

В качестве модельных сред использовались разбавленные растворы полимерных флокулянтов на основе полиакриламида – анионных марок Магнафлок 525 и 365 (M 525 и M 365) с молеку-

лярной массой (ММ) $3 \cdot 10^6$ и $7 \cdot 10^6$ соответственно, и катионного Магнафлок 1440 (М 1440) с ММ $1 \cdot 10^6$, широко используемые в различных отраслях промышленности для очистки сточных вод.

Вязкость раствора полимера η , характеризующая внутреннее сопротивление течению, обусловлена молекулярным механизмом, который по теории вязкости Бики [1] связан с молекулярной массой полимера. Если ввести понятие критической молекулярной массы – ММ_{кр}, связанной с длиной цепи, необходимой для образования непрерывной пространственной сетки (узлы ее образованы перехлестами макромолекул), то количество первичных, вторичных и последующих зацеплений существенно возрастает при ММ > ММ_{кр}. Сопротивление течению увеличивается, в связи с чем усилие, необходимое для перемещения макромолекулы, переплетенной с другими, становится значительно выше по сравнению с усилием, затрачиваемым на движение отдельной цепи, что приводит к росту вязкости. Поэтому в области высоких молекулярных масс наблюдается очень сильное влияние ММ на η , значение которой становится пропорционально величине ММ^{3,4}. Нетрудно предположить, что снижение ММ в результате деструкции должно привести к уменьшению η .

Приготовление растворов полимерных флокулянтов и их использование в производстве характеризуется целым комплексом механических и химических воздействий на макромолекулы под влиянием различных факторов, однако наиболее характерными являются химическая и механическая деструкция.

Известно, что химическая деструкция возможна не только за счет сильных окислителей, вводимых в раствор, но и за счет энергии ультрафиолетового облучения, достаточной для того, чтобы разорвать химические связи с образованием свободных радикалов, которые, как правило, быстро реагируют с присутствующим кислородом [2]. В этом случае одним из главных факторов, влияющих на процесс фотодеструкции, является число квантов поглощенного излучения, а деструкцию растворов флокулянтов можно исследовать без опасения побочных влияний примесей, вводимых в раствор с окислителями. Поэтому в процессе эксперимента облучение растворов флокулянтов проводили УФ-лучами ртутно-кварцевой лампы, обеспечивающей стабильное получение светового потока 4200 люмен.

Механическая деструкция обычно происходит вследствие того, что приложенное напряжение превышает прочность химической связи между атомами основной цепи. Вероятность протекания данного процесса определяется соотношением суммы энергий межмолекулярных взаимодействий ΣE_{mc} и энергии химических связей E_{xc} основной цепи. При условии $\Sigma E_{mc} > E_{xc}$ разрушению бу-

дут подвергаться в первую очередь химические связи. Однако для разбавленных растворов полимеров характерно соотношение $\Sigma E_{mc} < E_{xc}$, при котором более вероятным должно быть скольжение макромолекул относительно друг друга, а не разрыв [3]. В то же время усилия, возникающие при перемешивании растворов мешалками различных типов, их транспортировании по трубопроводам и продавливании через фильтры приводят к созданию в объеме раствора высоких скоростей сдвига, что сопровождается очень интенсивным перемещением молекул растворителя относительно менее подвижных макромолекул и, в конечном итоге, к разрыву химических связей.

Механическую деструкцию растворов исследовали с помощью ультразвука частотой 15 кГц и интенсивностью 55 Вт/см², т.к. из всех видов механического воздействия ультразвуковое излучение (УЗ) лучше поддается количественному описанию, а его интенсивность и частоту измерить значительно легче, чем нагрузку при сдвиге, возникающую, например, в процессе смешения [2]. Степень деструкции оценивалась по изменению вязкости растворов, которая определялась с помощью рео-вискозиметра Хепплера (производство Германии), который действует по принципу падения (движения) калиброванного по диаметру шарика под действием приложенной нагрузки в цилиндрическом измерительном сосуде, заполненном исследуемой жидкостью. Движение шарика осуществляется с помощью грузов, имеющих размерность касательного напряжения, создаваемого в процессе измерения.

Были исследованы растворы Магнафлоков М 365, М 525 и М 1440, концентрация которых составляла 0,1% (масс). Результаты исследования представлены на рис.1, 2 и в табл. 1. Изменение вязкости оценивали по величине $\Delta\eta$ (%), которая находится по следующей формуле:

$$\Delta\eta = \frac{\eta_0 - \eta_i}{\eta_0} \cdot 100 ,$$

где η_0 - начальная вязкость раствора до облучения, сПз; η_i - вязкость после облучения, сПз.

На рис.1 показана зависимость вязкости η растворов полимерных флокулянтов от времени УФ-облучения t , от которого непосредственно зависит число квантов поглощенного излучения. Характер этой зависимости для всех материалов практически одинаков, однако численные значения изменения вязкости $\Delta\eta$ (табл.1) существенно зависят от ММ исходного полимера, которая определяет начальную вязкость раствора η_0 при $t = 0$. Хорошо видно, что наиболее интенсивно вязкость падает в первые 60 с облучения, например, у М 365 $\Delta\eta$ составляет 51,3%. В дальнейшем в пределах экспериментально изученного отрезка времени скорость изменения вязкости существенно снижается и становится примерно постоянной. Максимальная величина $\Delta\eta$ при $t = 240$ с

Таблица 1. Изменение вязкости растворов полимерных флокулянтов $\Delta\eta$ при деструкции

Вид облучения	Марка флокулянта	Время воздействия облучения, с							
		0	15	30	60	120	180	240	360
УФ	M365	0	40,9	45,7	51,3	59,0	-	66,7	-
	M525	0	31,7	36,6	43,9	51,2	-	64,6	-
	M1440	0	23,4	38,3	44,7	48,9	-	61,7	-
УЗ	M365	0	-	-	42,2	54,2	59,5	60,7	72,1
	M525	0	-	-	21,6	31,3	42,9	46,2	61,0
	M1440	0	-	-	34,0	42,6	48,9	55,3	59,6

наблюдается для М 365 (66,7%), минимальная - для М 1440 (61,7%).

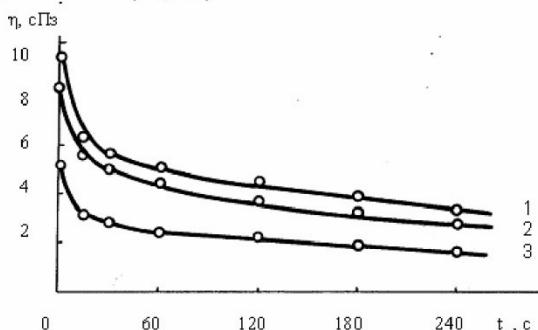


Рис.1. Влияние времени УФ – облучения на вязкость растворов флокулянтов: 1 – Магнафлок 365; 2 – Магнафлок 525; 3 – Магнафлок 1440.

Отметим, что при разной первоначальной вязкости растворов полимеров с ростом времени УФ-воздействия на них происходит выравнивание значения η и после 60 с они становятся весьма близкими. Выявлена еще одна интересная особенность – растворы Магнафлоков 365, 525 и 1440 за максимальный период облучения ($t = 240$ с) уменьшили начальную вязкость независимо от их молекулярных масс на одну и ту же величину – примерно в 3 раза. Чем выше молекулярная масса полимера, тем энергичнее идет процесс деструкции, что необходимо учитывать при создании и реализации технологии растворения полимеров.

Механическое воздействие на растворы флокулянтов с помощью ультразвука вызывает механодеструкцию полимеров, что также характеризуется падением вязкости (рис.2).

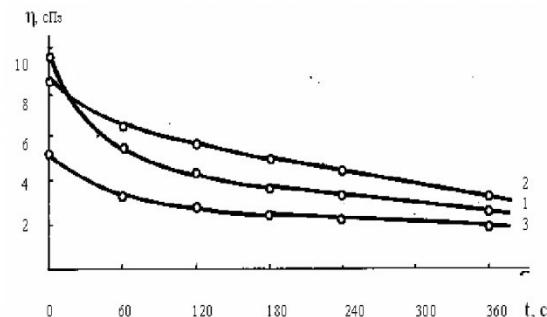


Рис.2. Влияние времени УЗ-облучения на вязкость растворов флокулянтов: 1 – Магнафлок 365; 2 – Магнафлок 525; 3 – Магнафлок 1440.

Вместе с этим наблюдаются некоторые особенности, к которым прежде всего следует отнести более равномерное во времени уменьшение этого параметра для всех флокулянтов кроме М 365, для которого, например, после 60 с действия УЗ $\Delta\eta$ составило 42,2% (у остальных - 1,6...34%), табл.1.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что вязкость растворов полимеров в данном случае является достаточно надежной, хотя и косвенной характеристикой, с помощью которой можно оценивать степень и скорость протекания процесса деструкции. Это дает возможность регулировать глубину протекания данного процесса при подготовлении растворов и подбирать технологические параметры, позволяющие либо исключить деструкцию макромолекул, либо сделать ее минимальной с целью сохранения их высокой активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мидлман С. Течение полимеров.- М.: Мир, 1971. – 259 с.
2. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н.Грасси, Дж.Скотт Пер. с англ.- М.: Мир, 1988. – 446 с., ил.
3. Тугов И.И. Физика и химия полимеров / Тугов И.И., Костыркина Г.И. - М.: Химия, 1989. – 432 с.

□ Авторы статьи:

Евменов
Сергей Дмитриевич
- канд.техн.наук, проф. каф.
технологии переработки пластмасс
КузГТУ. Тел. 3842-58-19-26);

Евменова
Галина Львовна
- канд. техн. наук, доц. каф.
обогащения полезных ископаемых
КузГТУ Тел. 3842-25-19-87