

Введение Физические воздействия при синтезе полимеров интенсифицируют реакционные процессы и позволяют получать материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками. К таким воздействиям относятся всякого рода облучения, обработка токами различной частоты и мощности, а также акустические воздействия в широком интервале частот. Несмотря на то, что в настоящее время акустические воздействия получили широкое распространение в различных областях промышленности, до сих пор отсутствует обобщенные данные, освещающие механизм его воздействия на химико-технологические процессы. выявление которого при протекании химико-технологических процессов, являющихся сочетанием химических, тепловых, диффузионных и гидродинамических воздействий, представляется весьма сложным.[1,2] В тоже время работы, проводимые в этом направлении, показали существенные положительные результаты с точки зрения интенсификации процессов, а также получения и переработки полимеров с повышенным комплексом физико-механических показателей. Ранее проводились работы по интенсификации процесса получения литьевых полиуретанов с помощью низкочастотного акустического воздействия на исходные полиэфирсы.[1-4] Было выявлено положительное влияние акустического воздействия с точки зрения увеличения реакционной способности обработанных полиэфиров по отношению к диизоцианатам и повышения комплекса физико-механических показателей полиуретанов на их основе. Однако вскрыть причины такого изменения свойств оказалось достаточно трудным. Данная работа является продолжением серии исследований влияния акустического воздействия в интервале частот 0,01-10 кГц на олигомеры на основе полиокситетраметилэгликоля и 2,4-толуилendiизоцианата (СКУ-ПФЛ-100) и физико-механические показатели компаунда на его основе. Экспериментальная часть Объектом акустической обработки является СКУ-ПФЛ-100 производства ОАО «КЗСК» Интервал частот обработки на приборе фирмы РОБОТРОН составлял от 0,03 до 20 кГц. Время обработки подбиралось экспериментально, интенсивность звуковых колебаний равна $\sim 2,55 \text{ Вт/см}^2$. [5] СКУ-ПФЛ-100 представляет собой медообразную жидкость, поэтому для удобства испытания проводились при 60°C с целью снижения его вязкости. Кроме того, в промышленных условиях получение компаундов на основе СКУ-ПФЛ-100 также проводится при этой температуре. [6] Испытания свойств СКУ-ПФЛ-100 производилось непосредственно после обработки. Установка дает возможность плавно регулировать частоту акустической обработки (АО). Синусоидальный вид кривых и амплитуды выходного и входного сигналов на двулучевом осциллографе, измеренные в mV, практически идентичны и накладываются друг на друга Фиксировалась разность амплитуд входного и выходного сигналов (ДН), которая и являлась мерой оценки влияния АВ, выраженного в mV Из рисунка 1 видно, что наибольший максимум ДН наблюдается при частоте 4.6 кГц. Эта частота была названа «резонансной» и

дальнейшие исследования проводились при указанной частоте. Время низкочастотной акустической обработки (НАО) СКУ-ПФЛ существенно влияет на его вязкость, оцененную с помощью вискозиметра Гепплера [7]. Рис. 1 - Влияние частоты (ν , кГц) АО СКУ-ПФЛ-100 на величину (DH , mV) при $T=600^\circ\text{C}$ Рис. 2 - Зависимость вязкости СКУ-ПФЛ-100(η), Па*с от времени (t), мин НАО

Отмечено, что при времени НАО 30 минут наблюдается существенное повышение вязкости. Дальнейшая обработка приводит к снижению уровня вязкости до значений, соизмеримых с вязкостью не озвученного объекта. Такое изменение вязкости можно объяснить трансформацией ассоциативного строения форполимера. СКУ-ПФЛ-100 имеет в своей структуре подвижные атомы водорода в уретановых группах и в основной цепи полимера, способные вступать в водородные взаимодействия с отрицательно заряженными атомами карбонильного кислорода уретановой группы полимера (рис. 3). Рис. 3 - Структурная формула СКУ-ПФЛ-100

Водородные взаимодействия, наряду с другими физическими взаимодействиями, способствуют образованию ассоциатов. Вероятно, что АО может, как способствовать образованию ассоциатов, так и разрушать их. Поведение исследуемого олигомера при АО аналогично сложным полиэфирам, где также наблюдался максимум значения вязкости при 15-20 минутах обработки [8]. Поскольку НАО олигомера производится при повышенной температуре, то, казалось бы, что сумма теплового и волнового воздействий должна привести к падению вязкости. Однако этого не происходит. Вероятно, это связано с разным характером и силой ассоциатов молекул форполимера. Рост вязкости можно объяснить наличием флуктуационной молекулярной неоднородности в исходном олигомере и ее трансформацией при НАО

Обработка СКУ-ПФЛ-100 в исследуемых условиях приводит к образованию дополнительных и упрочнению имеющихся ассоциатов со значительным временем структурной релаксации, являющимися заготовками для дальнейшего построения сетчатого полимера (рис. 4). Рис. 4 - Процесс трансформации ассоциативной структуры СКУ-ПФЛ-100 под действием НАО: а - без НАО; б - с НАО 30 минут; в - с НАО 40 минут. 1 - молекулы СКУ-ПФЛ-100, 2 - ассоциаты молекул СКУ-ПФЛ-100

При большем времени воздействия количество поглощенной энергии за счет НАО и температурного воздействия становится настолько велико, что начинается разрушение образовавшихся ассоциатов, отражающееся в падении вязкости. Вероятно, что в ассоциатах изоцианатные группы форполимера располагаются в кинетически выгодном порядке с локально-повышенной концентрацией, что может облегчать их взаимодействие с отвердителем. Физико-механические показатели полученного компаунда по прочности и адгезии превысили свойства необработанного аналога. Табл.1.

Кроме того, существенно повысилась прочность компаунда при 100 % удлинении. Таблица 1 - Влияние АО на показатели компаунда KB-01. Время НАО – 30 мин., частота НАО ~ 4,6 кГц

Показатели	Без НАО	С НАО	Условная прочность
Показатели			

при 100 % удлинении, МПа 5,5 10 Условная прочность при разрыве, МПа 5,2 27,6
Относительное удлинение, % 160 660 Относительное остаточное удлинении, % 1
1