

УДК 541.64: 539.4: 678.01: 678.742.21

М.С. Курило, В.М. Земке, О.В. Суберляк
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

АДСОРБЦІЙНІ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ КРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ

© Курило М.С., Земке В.М., Суберляк О.В., 2001

Досліджені адсорбційні і механічні властивості сумішей кристалічних полімерів, деформованих до різних ступенів розтягу в адсорбційно-активному середовищі (н-бутанолі і гептані). Здатність таких матеріалів адсорбувати різну кількість речовин пов'язують з розвитком міжфазної границі.

The adsorption and mechanical properties of blends crystalline polymers, deformed up to various elongation ratios in an absorption-active medium (n- butanol and heptan) have been studied. The ability of such materials to adsorb the considerable amounts of various substance is related with the increase of their high-developed surface.

Одним з напрямків розробки нових конструкційних матеріалів є створення мікрогетерогенної структури при змішуванні у розплаві двох або більше полімерів з обмеженою сумісністю [1]. При цьому з мікродисперсій (мікроемulsion) при охолодженні утворюються складні структури у вигляді дрібних частинок у полімерній матриці. У сумішах кристалічних полімерів утворюється структура з мікрочастинками та аморфізованих прошарків між ними.

Механізм формування граничних шарів у сумішах полімерів та його структура вивчені недостатньо.

Було цікаво виявити зв'язок між деформаційною поведінкою зразків сумішей кристалічних поліолефінів та сорбцією ними рідких середовищ, які не викликають у них сильного набухання. Як відомо, сорбція в кристалічних полімерах та внутрішній масоперенос відбувається лише в аморфній фазі, тобто по граничних шарах [2].

В дослідженнях зразки деформували в еластичній оболонці (рис. 1). Зразки діаметром 4 мм і завдовжки 80 мм розтягували до різних ступенів деформації на розривній машині СТ 4-40. Деформовані зразки після зважування переносили в пробірки з таким же адсорбатом, як і в оболонці, і визначали кінетику сорбції масовим методом. Паралельно визначали поведінку стандартних зразків у вигляді лопаток, з цих же композицій, при розтягу на повітрі на розривній машині РМ-5.

Використовували суміші надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) виробництва “Оріана” (м. Калуш, Україна) з промисловими полімерами: поліетилен низької густини (ПЕНГ) з ПТР = 4,6 г/10 хв, поліетилен високої густини (ПЕВГ) з ПТР = 2,65 г/10 хв та ізотактичний

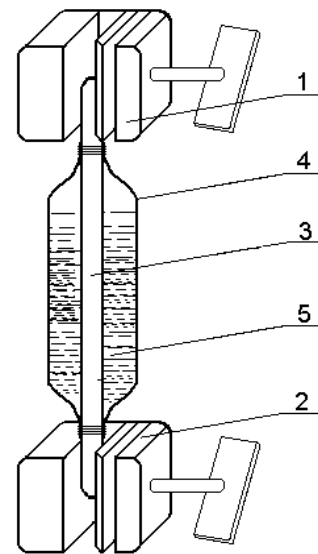


Рис. 1. Схема деформування зразків у середовищі адсорбата:
 1, 2 – верхній і нижній затискувачі;
 3 – зразок; 4 – еластична оболонка;
 5 – середовище (адсорбат)

поліпропілен (ПП) з ПТР = 3,15 г/10 хв. Суміші готували змішуванням в шнековому передплатикаторі литтєвої машини KuASY, після чого відливали зразки у вигляді лопаток під тиском 60 МПа. Зруйновані під час випробування зразки подрібнювали різанням і виготовляли на ИИРТ (приладі для визначення ПТР) зразки-прутики для деформації в адсорбційно-активному середовищі. Як адсорбати використовували хімічно чистий н-бутанол і гептан.

На рис. 2 зображені криві розтягу сумішей (50:50 мас. ч.) на основі НВМ ПЕ при швидкості деформації 100 мм/хв.

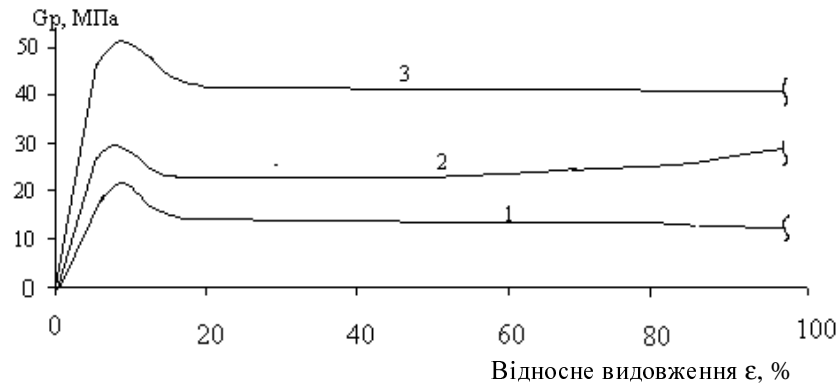
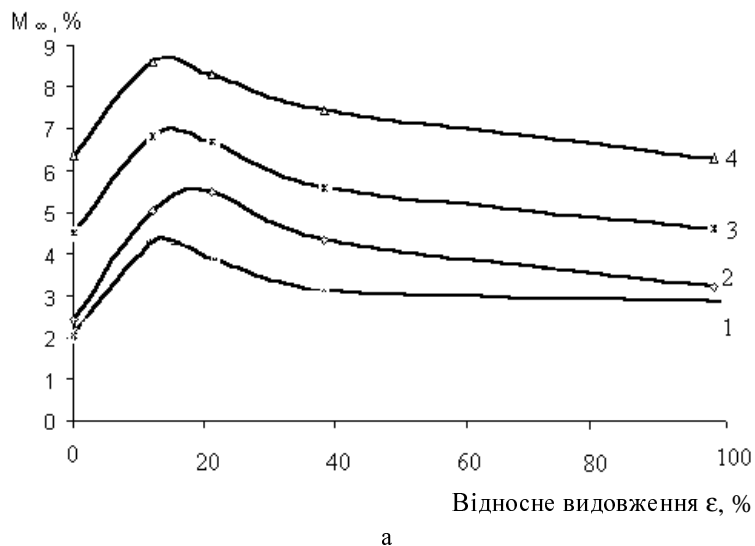


Рис. 2. Залежність напруження – деформація для сумішей на основі НВМ ПЕ з:
1 – ПЕНГ; 2 – ПНВГ; 3 – ізотактичний ПП

Криві розтягу одержували усередненням з десяти дослідів для кожної композиції. Зауважимо, що залежності до границі вимушеної еластичності були практично однаковим для всіх паралельних дослідів і відрізнялися при деформаціях, більших, ніж 18 %. Мабуть це можна пояснити тим, що поведінка зразків до границі вимушеної еластичності не залежить від факторів, неминуче коливання яких при виготовленні приводить до тонких змін в надмолекулярних структурах матеріалів і які проявляються лише при більших деформаціях. Саме тому, на наш погляд, розтяг зразків в середовищі в межах пружної (зворотної) деформації може бути найбільш інформативним при порівнянні адсорбції різних композицій.

На рис. 3 показано, як змінюється відносна гранична маса (M_{∞}) адсорбованої зразком речовини за 24 доби залежно від деформації в середовищі гептану (а) і бутанолу (б).



а

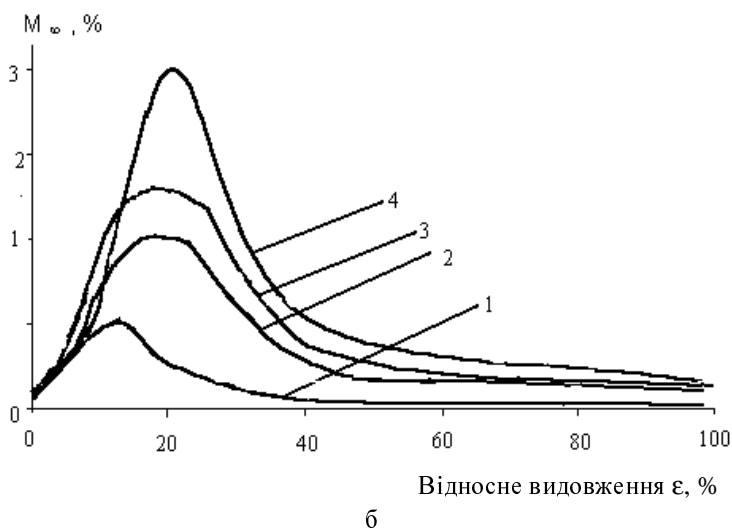


Рис. 3. Залежність відносної граничної маси адсорбату в зразках від деформації в гептані (а) і бутанолі (б). Матеріал зразків: 1 – НВМ ПЕ; суміші його з 2 – ПП; 3 – ПЕВГ; 4 – ПЕНГ

Цікаво відзначити, що результати досліджень адсорбційної здатності корелюються з результатами, одержаними при дослідженні механічних властивостей. Дійсно, максимум адсорбції досягається в межах пружної і пружно-еластичної деформацій (до появи шийки), а з розвитком пластичної деформації адсорбція зменшується і залишається практично незмінною. В цій роботі не вдалося порівняти адсорбційні і механічні властивості НВМПЕ без доданків, бо через високу в'язкість і низьку текучість розплаву одержати зразки литтям під тиском не було можливим. Проте встановили, що НВМПЕ має нижчу адсорбційну здатність в середовищі як бутанолу, так і гептану (порівняно з сумішами).

Зауважимо, що в загальному адсорбція бутанолу сумішами поліолефінів є значно нижчою, ніж гептану. Очевидно, що хімічна природа адсорбату відіграє велику роль під час сорбції.

В [3] ми звернули увагу на асимптотичну зміну параметрів переносу, зокрема й коефіцієнта дифузії від відносного видовження. В подальших дослідженнях вивчили поведінку зразків в часі. Для цього, деформовані в середовищі до певного видовження зразки, після зважування переносили в те ж середовище і досліджували кінетику адсорбції. Визначені коефіцієнти дифузії з перебігом часу спочатку збільшують, а потім зменшують свою величину так, як це показано на прикладі зразків, деформованих на 12 % в бутанолі (рис. 4).

Відомо, що для систем з кристалічним високомолекулярним компонентом, на відміну від аморфних аналогів, спостерігається екстремальна залежність зміни IgD від вмісту поглинутого адсорбату. Визначено також, що IgD змінюється непропорційно до вмісту аморфних областей. Все вказує на те, що морфологія аморфної фази є значно складнішою, ніж це прийнято вважати. Наведені на рис. 4 залежності вказують ще й на те, що дифузія в кристалічних полімерах, короткочасно навантажених в середовищах до напружень менших, за границю вимушеної еластичності, самоприскорюються протягом тривалого часу (до 20 год). Це не можна пояснити лише створеною під час короткочасного навантаження сіткою мікротріщин (крейзів) від поверхні зразків в об'єм, в які засмоктуються адсорбат. Для зразків з низьким і середнім ступенями кристалічності через невеликий об'єм, який займають кристаліти, їх вплив на структуру і щільність упакування макромолекул в аморфних областях порівняно невеликий, але з збільшенням кристалічності кристаліти,

перекриваються, стикаються, взаємно проникають і, тим самим, сильно впливають на стан і упакування макромолекулярних ланцюгів в аморфних областях. У другому випадку, незважаючи на високий ступінь кристалічності, що асоціюється з більшим порядком і щільністю будови, з погляду процесів переносу, тіло набуває властивостей капілярно-пористого. Таким чином, вже вихідні зразки мають структури з областями з високою швидкістю переносу низькомолекулярних речовин.

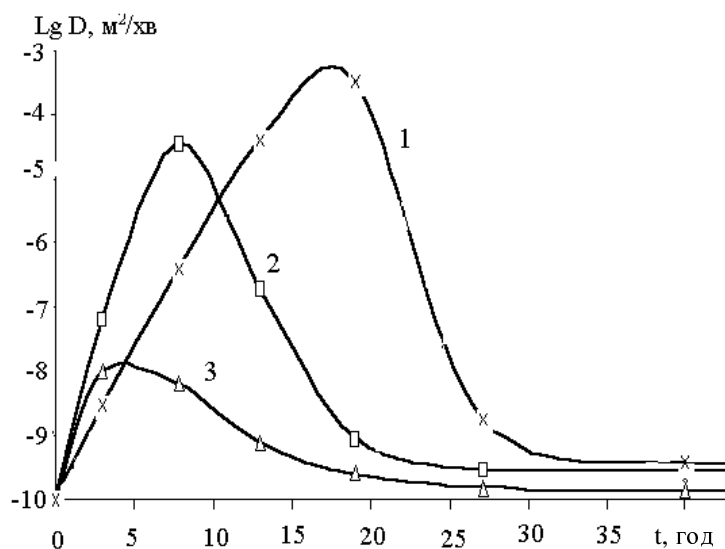


Рис. 4. Залежність коефіцієнта дифузії зразків, деформованих на 12 % в бутанолі, від часу перебування в адсорбаті. Суміші НВМПЕ з
1 – ПЕНГ; 2 – ПЕВГ; 3 – ПП

Мабуть слід вважати, що існує спектр трасляційних шляхів, які відрізняються розмірами і щільністю упакувань прохідних макромолекул, дефектів. Дифузія проходить як по аморфній фазі, так і по дефектах кристалітів (кнудсенівський тип). Очевидно, що сорбована речовина викликає додаткові зміни структури в аморфній області.

Отже, вивчення кінетики дифузії низькомолекулярних речовин в деформованих зразках сумішей полімерів дає змогу виявити особливості поведінки міжфазних областей різної хімічної будови. Є надія, що наступними дослідженнями вдасться більш глибоко дослідити закономірності утворення перехідних шарів на границі розділу фаз компонентів.

1. Horn D. *Applied polymer research-a chapter of supramolecular chemistry: in Polymer Topics in chemistry. New strategies in polymer research BASF.* – 1996. 2. Тепляков Ю.А., Рудобаишта С.П., Плановский А.Н. *Обобщенная зависимость для расчета эффективного коэффициента молекулярной диффузии в полимерных материала // Теор. основы хим. технологии.* – 1985. – Т. XIX. – № 2. – С. 248–251. 3. Курило М.С., Земке В.М., Суберляк О.В. *Роль міжфазних областей в полімерних сумішах з НВМПЕ // Вісн. НУ “Львівська політехніка”.* – 2001. – № 414. – С.73–77. 4. Чалих А.Е. *Диффузия в полимерных системах.* – М., 1987. – 312 с.