

УДК 541.64: 539.2: 678.742.2: 678.742.3

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

АНОМАЛЬНО ВЕЛИКІ ВІДХИЛЕННЯ ВІД АДИТИВНОСТІ В ЗАЛЕЖНОСТЯХ СКЛАД – ВЛАСТИВОСТІ В СУМІШАХ НА ОСНОВІ НАДВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

© Курило М.С., Земке В.М., Суберляк О.В., 2002

Досліджували залежність властивостей полімерних сумішей на основі надвисокомолекулярного поліетилену від складу компонента. Показано, що залежності фізико-механічних і реологічних властивостей зразків від складу суміші мають складний характер, який визначається неоднорідністю системи.

The dependence of the properties of polymer mixtures on based high molecule polyethylene from the contents composition was investigated. The dependences of physico-mechanical and rheological properties of samples on the composition of the blend are shown to have a complicated character due to heterogeneity of the system.

Суміші термопластів є гетерогенними системами з досить складною структурою, в яких розвиненість і морфологія поверхні розділу фаз має значний вплив на властивості виробів. Незважаючи на широке розповсюдження сумішей полімерів, існує порівняно мало досліджень змін властивостей в широкому інтервалі складів. В цих дослідженнях привертають увагу випадки аномально великих відхилень від адитивності в залежностях склад – властивості. Причини виникнення такого ефекту до кінця не виявлені, хоча звертається увага на велику роль умов змішування та переробки [1].

В цій роботі досліджували властивості сумішей надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) з ізотактичним поліпропіленом (ПП) і поліетиленом низької густини (ПЕНГ). Особливістю досліджень було тривале (не менше ніж 900 с) змішування компонентів у передпластикаторі литтєвої машини з наступним формуванням стандартних зразків упорском розплаву у форму. Отже, усувались проміжні операції над матеріалом, характерні для інших досліджень, наприклад грануляція сумішей з охолодженням та наступним нагріванням для формування. Змішування і переробку (формування) здійснювали при однаковій температурі розплаву, на що не звертали увагу інші дослідники.

Для досліджень використовували НВМПЕ з М.М. $1,08 \cdot 10^6$, густиною $0,952 \text{ г/см}^3$, ступенем кристалічності 62 %, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 8,5$ (виробництва “Оріана”, м. Калуш), ПП з ПТР = $5,2 \text{ г/10 хв}$, густиною $0,902 \text{ г/см}^3$, ступенем кристалічності 28 %, М.М. $1,64 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 5,8$ та ПЕНГ з ПТР = $2,4 \text{ г/10 хв}$, густиною $0,919 \text{ г/см}^3$ (Казань, Росія). Суміші НВМПЕ – полімерний додаток готували в широкому діапазоні складів 10, 25, 50, 75, 90, 100 мас. % додатку. Для стабілізації від термоокисної деструкції використовували 0,8 мас. % діафену (ди-β-нафтил- n-фенілендіамід).

Як видно з рис. 1, в сумішах НВМПЕ:ПП границя текучості (σ_T) змінюється із зміною складу без ознак синергізму при $240 \text{ }^\circ\text{C}$, а переробка при $190 \text{ }^\circ\text{C}$ викликає виразне відхилення σ_T від адитивності. Відносне видовження при руйнуванні (ϵ) змінюється зі складом не

адитивно при температурах 240 і 190 °С, хоча положення мінімуму спостерігається при однаковому вмісті ПП, 75 мас. %.

Результати наших досліджень цілком корелюються з проявами аномально великих відхилень від адитивності, виявлені в роботі [2] на системі ПЕВГ:ПП. Очевидно, що НВМПЕ може проявляти себе в суміші з ПП, як звичайний ПЕВГ, незважаючи на значно більшу молекулярну масу. Можливо, що саме цією відмінністю пояснюється неадитивна зміна σ_T від складу для НВМПЕ при 190 °С, тоді як для сумішей ПЕВГ:ПП таке не спостерігалось. Цілком можливо, що така відмінна поведінка системи НВМПЕ:ПП від ПЕВГ:ПП пояснюється багатоступеневістю дії над сумішами та різними режимами при виготовленні зразків в роботі [2].

Ще складніші залежності властивість–склад виявляє система з таких здавалося б хімічно близьких компонентів, як НВМПЕ:ПЕНГ (рис. 2). Привертає увагу виразний S-подібний характер кривих залежностей σ_T і особливо ϵ від складу. В.Н. Кулезнев стверджував [3], що це найбільший загальний вигляд залежностей властивості – склад для суміші полімерів, зумовлених оберненням фаз. Отже, адитивна залежність може вказувати на випадок відсутності зміни дисперсного середовища.

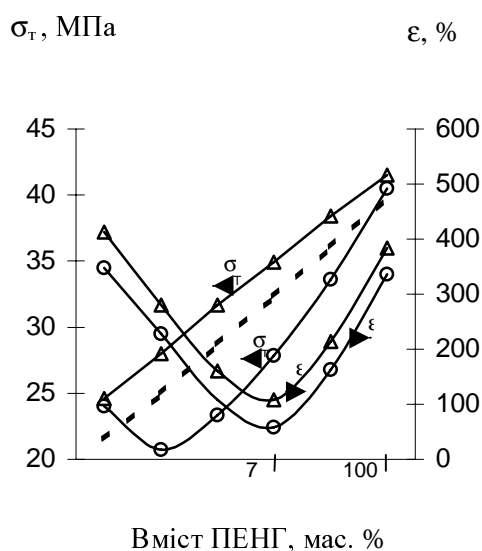


Рис. 1. Залежність границі текучості σ_m і відносного видовження при розриві ϵ від складу суміші НВМПЕ:ПП. Температура формування, °С: о – 190; Δ – 240

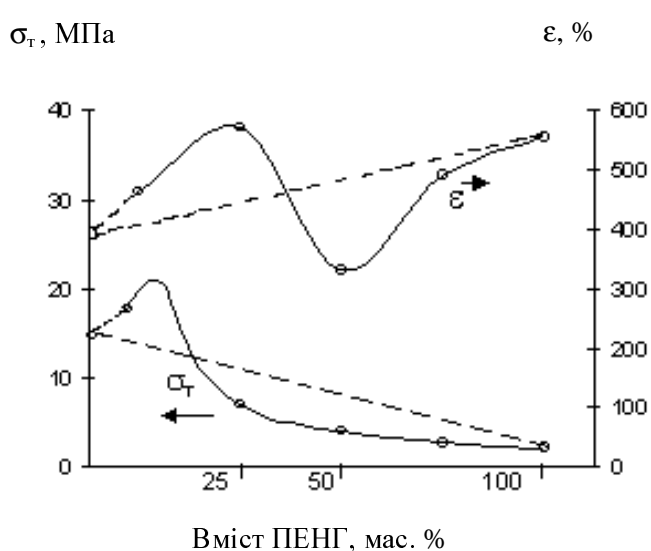


Рис. 2. Залежність границі текучості σ_m і відносного видовження при розриві ϵ від складу суміші НВМПЕ:ПЕНГ. Температура формування 190 °С

Як видно з рис. 2, введення в НВМПЕ 10 % ПЕНГ підвищує його σ_T , але при наступному збільшенні вмісту другого компонента НВМПЕ втрачає свою міцність, причому одночасно із зменшенням ϵ (до 50 % вмісту ПЕНГ). Із залежностей σ_T і ϵ від складу можна зробити висновок, що при вмісті 25–30 % ПЕНГ проходить обернення фаз, а при подальшому збільшенні вмісту ПЕНГ йде широкий мінімум властивостей в діапазоні при 40–60 мас. % ПЕНГ. Очевидно, це – найбільш небажаний склад композицій, з аналізу якого, до речі, часто намагаються судити про властивості сумішей полімерів. Одержані дані

вказують на те, що вводити НВМПЕ в ПЕНГ недоцільно через дуже повільне зростання σ_T і значне падіння ϵ , проте введення до 30 % ПЕНГ в НВМПЕ може бути доцільним.

Реологічні дослідження розплавів сумішей полімерів проводили на капілярному віскозиметрі постійного тиску і ротаційному віскозиметрі “Kenec” (конус – площина, діаметр конуса 50 мм, кут $\theta = 2^0$). Використання приладів двох типів дало змогу охопити широкий діапазон напружень зсуву (τ) і виявити аномально високі відхилення від адитивності на кривих в’язкість – склад.

На рис. 3 наведені залежності в’язкості розплавів сумішей НВМПЕ:ПЕНГ від складу при напруженні $\tau = 0,5 \cdot 10^4$ Па при температурах 170, 190 і 220 °С. З наведених експериментальних даних видно, що при додаванні менш в’язкого ПЕНГ до високов’язкого НВМПЕ в’язкість суміші досить стрімко зменшується. Можна побачити, що з температурою криві експериментальних залежностей перетинають пряму лінійної залежності при різних вмістах ПЕНГ. Перехід залежності в’язкість – склад в більшу або меншу сторону відносно лінії адитивності можна пояснити як оберненням фаз при зміні температури, так і різною деформативністю крапель дисперсної фази при зміні температури.

Цілком можливо, що підвищення температури, викликаючи більш стрімке падіння в’язкості у високов’язкого компонента, полегшує його диспергування у менш в’язкому ПЕНГ. Ліва частина залежностей з рис. 3 не викликає застережень, оскільки різке пониження в’язкості більш в’язкого компонента при додаванні менш в’язкого – традиційний і добре вивчений ефект для суміші неполярних полімерів. Проте права частина залежностей вимагає іншого пояснення, особливо з огляду на те, що перехід через лінію адитивності зсувається з підвищенням температури в сторону більшого вмісту ПЕНГ.

На нашу думку, тут відіграє основну роль обернення фаз, але, якщо в роботах [4, 5] вважають, що для сумішей неполярних полімерів неперервним середовищем є звичайно полімер з меншою в’язкістю, ми вважаємо, що ця умова є зовсім не визначальною. На нашу думку, неперервною фазою є те, чого більше. В інших випадках, насамперед система підпорядковується законам емульгування однієї рідини в іншій з врахуванням, звичайно, відношення в’язкостей, поверхневого натягу поверхні розділу, енергії затраченої на диспергування тощо.

Основною відмінністю обернення фаз у високов’язких системах від малов’язких є, крім більших часів тривалості цього процесу, більш широкий інтервал складів при яких він може реалізуватись. Іншими словами, в суміші НВМПЕ:ПЕНГ розплав НВМПЕ з неперервного середовища не може перейти в дисперсну фазу різко і в області точно визначеного співвідношення компонентів. Цьому неunikно будуть перешкоджати і різна кількість енергії, необхідної для диспергування розплавів НВМПЕ і ПЕНГ, і здатність до коалесценції попередньо диспергованої фази, і розмір її частинок, і ще ряд чинників. Тому нам здається зміну S-подібної залежності в’язкість – склад з температурою, слід розуміти так, що з підвищенням температури розширяється область складів, в яких може відбуватися обернення фаз.

Залежності в’язкість–склад сумішей НВМПЕ:ПЕНГ одержували як при різних температурах і постійному напруженні зсуву $\tau = 0,5 \cdot 10^4$ Па (рис. 3), так й при постійній температурі $T = 170$ °С і різних напруженнях зсуву (рис. 4). При цьому використовували різні віскозиметри: залежності на рис. 3 і крива 3 з рис. 4 одержані на капілярному, а криві 1 і 2 з рис. 4 – на ротаційному. Аналіз даних, наведених на рис. 4, свідчить, що в певних інтервалах і, принаймні, при порівняно низьких температурах, напруження зсуву має

сильний вплив на прояв аномально великих відхилень від лінійної залежності. Це вказує на те, що, крім зменшення в'язкості системи за рахунок деформації крапель і витягання їх в напрямку течії при збільшенні τ аж до утворення ультратонких струмин, існують інші причини зміни в'язкості.

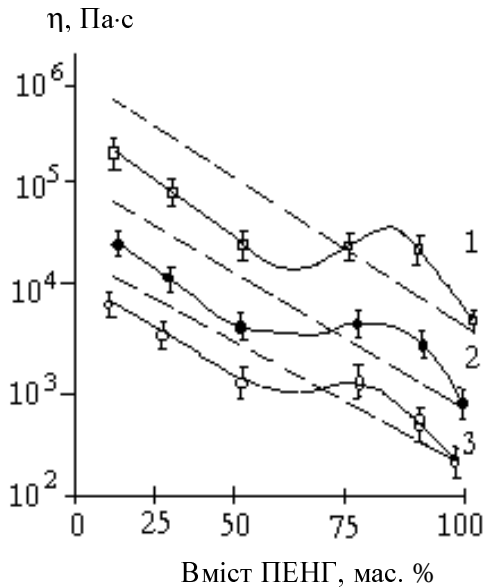


Рис. 3. Залежність в'язкості розплавів суміші НВМРЕ:ПЕНГ від складу при $\tau = 0.5 \cdot 10^4$ Па і різних температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 170; 2 – 190; 3 – 220

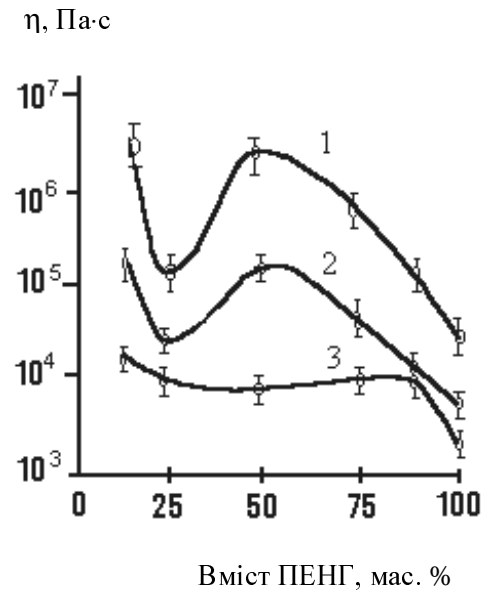


Рис. 4. Залежність в'язкості від складу суміші НВМРЕ:ПЕНГ при $T = 170^{\circ}\text{C}$ і τ (Па): 1 – $2,8 \cdot 10^2$; 2 – $3,1 \cdot 10^3$; 3 – $5,3 \cdot 10^4$

Цікаво відзначити, що криві з рис. 2 і 4 подібні не лише наявністю мінімуму і максимуму в одній залежності, а й складами, в яких ці екстремуми проявляються. Подібність залежностей в'язкості – склад і механічні властивості – склад свідчить, що властивості сумішей в твердому стані формуються у розплаві.

Існування подібних до приведених залежностей в'язкості – склад було виявлено на початку 80-х років на такій гетерогенній системі з кристалічного і аморфного полімерів, як ПЕВГ:ПС [6]. Автори роботи пояснювали екстремальну залежність в'язкості від складу появою специфічної структури, яка виникає при змішуванні. Пізніше Хан назвав ці структури міжфазними [7]. Деякі сучасні дослідники вважають, що на міжфазній границі сумішей полімерів можуть утворюватися рідкокристалічні структури (“мезоморфна фаза”) [8], не пояснюючи, як ці структури впливають на зміну в'язкості чи інших властивостей з зміною складу.

Не можуть не привернути увагу складу НВМРЕ з 25 і 50 % ПЕНГ при яких проявляються аномально великі відхилення від лінійних залежностей (рис. 2 і 4). Аналіз даних з рис. 4 свідчить, що збільшення напруження зсуву τ викликає зменшення екстремальних проявів на залежності в'язкості – склад аж до майже лінійного падіння в'язкості при досягненні τ значення $5,3 \cdot 10^4$ Па. Подібний ефект був відмічений авторами роботи [1] на сумішах ПЕВГ:ПЕНГ.

Із зіставлень результатів (рис. 3 і 4) можна зробити висновок, що напруження зсуву, можливо, відіграє більшу роль в прояві аномально великих відхилень від адитивності на залежностях в'язкості – склад, ніж температура. Але дані, наведені на рис. 3, одержані при порівняно низькій температурі 170 °С і $\tau = 0,5 \cdot 10^4$ Па. Це напруження є критичним для прояву великих відхилень від лінійності, як це видно з рис.4. Цілком можливо, що такий важливий фактор, як температура більше впливає на оберненість фаз, а напруження зсуву на будову, або, вірніше, на стан міжфазного шару на границі фаза – неперервне середовище.

Отже, дослідженнями показано, що залежності властивість – склад визначаються не лише характеристиками вихідних полімерів, а й умовами приготування сумішей та формування з них зразків. З роботи також виходить, що існуючі погляди на будову гетерогенних сумішей полімерів як у розплаві, так і в інших станах не дозволяють чітко пояснити їх аномальну поведінку зі зміною складу чи при дії різних факторів.

1. *Артемов В.А. и др. Особенности структуры и свойств композиций полиэтилена высокой плотности и высокоориентированных систем на их основе // Высокомолекулярная химия. – 1985. – Сер. А. – Т. 27, № 5. – С. 1049–1054.* 2. *Bartlett D.W., Barlow Z.W., Paul D.R. Mechanical properties of blends containing HDPE and PP // J. Appl. Polym. Sci. – 1982. – 27, № 7. – S. 2351–2360.* 3. *Кулезнев В.Н. Коллоидная структура смесей полимеров, ее формирование и влияние на свойства // Смесей и сплавы полимеров / Под ред. Ю.С. Липатова. – К., 1978. – С. 24–38.* 4. *Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Реологические свойства расплавов двухфазных смесей полимеров // Коллоидный журн. – 1974. – Т. 36, № 3. – С. 473–479.* 5. *Кулезнев В.Н. Смесей полимеров. – М., 1980. – 303 с.* 6. *Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. – М., 1979. – 368 с.* 7. *Han C.D. Multiphase flow in polymer processing. – New York, 1981. – 459 s.* 8. *Чалых А.Е., Герасимов В.К. Диффузия в системах с жидкокристаллическим равновесием // Матер. докл. 7 Всероссийской конф. “Структура и динамика молекулярных систем”: Бутлеровские сообщения. – 2001. – № 4. – С. 49–52.*