

УДК 678.743

В.Є. Левицький, А.Б. Тарнавський
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШІ ПОЛІАМІД-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН

© Левицький В.Є., Тарнавський А.Б., 2003

Досліджено реологічні властивості суміші ПА-6/66 — полівінілпіролідон. Встановлено вплив вологи на показник текучості розплаву (ПТР) суміші. Виявлено екстремальну залежність ПТР від вмісту ПВП в суміші.

Moldable properties of PA-6/66 mixture polyvinyl pyrrolidone have been investigated. Moisture influence on mixture molten mass fluidity index have been determined. Extreme dependence of molten mass fluidity index from polyvinyl pyrrolidone in the mixture has been determined.

Постановка проблеми. Сьогодні достатньо чітко прослідковується тенденція, яка зводиться не до розширення кількості великотоннажних полімерів, а до пошуку раціональних шляхів використання традиційних полімерних матеріалів. Такий пошук є найбільш результативним при фізико-хімічній, хімічній, фізичній модифікації різних полімерів іншими матеріалами, в тому числі і полімерами. Найпростішим варіантом вказаної комбінації є суміш двох чи декількох полімерів, яка дає змогу отримати необхідне співвідношення експлуатаційних властивостей. У зв'язку з цим тут були проведені дослідження, спрямовані на модифікацію поліамідів полівінілпіролідонем (ПВП), який має комплекс таких властивостей, як нетоксичність, висока хімічна і термічна стійкість, здатність регулювати технологічні властивості сумішей тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одними з найважливіших властивостей полімерних сумішей, які значною мірою визначають їх здатність до переробки, є реологічні характеристики. У цей же час дослідження таких реологічних властивостей, як плинність та входові поправки, дають можливість передбачати і морфологічні особливості структурних побудов у сумішах полімерів як у розплаві, так і в твердому стані, що, зрозуміло, впливатиме і на експлуатаційні властивості полімерів.

Мета роботи. Встановити реологічні властивості сумішей ПА-6/66 — ПВП та фактори впливу на їх плинність і структуру.

Результати досліджень та їх обговорення. Були проведені дослідження плинності полімерних сумішей ПА-6/66 — ПВП залежно від способу змішування компонентів та вмісту ПВП і вологи. Одержані результати наведені на рис. 1, 2.

Як бачимо, немає монотонної залежності ПТР від компонентного складу суміші, спостерігаються концентраційні ділянки, де ПТР зменшується або зростає. Для пояснення цього слід дещо детальніше зупинитись на деяких особливостях структури полімерних сумішей. Враховуючи колоїдно-хімічні уявлення про структуру суміші полімерів, слід очікувати, що залежність властивість—склад суміші повинна визначатися структурою суміші і принципово збігатися з основними закономірностями, які відомі для низькомолекулярних колоїдних систем. Область метастабільного стану суміші охоплює достатньо

великий інтервал концентрацій ПВП в суміші і характеризується різкою зміною властивостей.

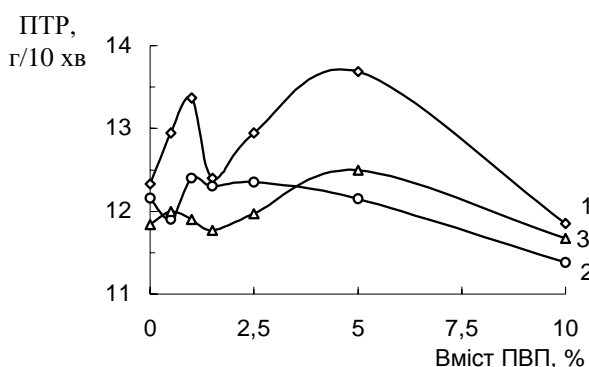


Рис. 1. Вплив вмісту ПВП та способу змішування на ПТР сумішей ПА-6/66 — ПВП:
1 — опудрення в кульовому млині;
2 — дворазове змішування на "ИИРТ-М";
3 — змішування на литтєвій машині

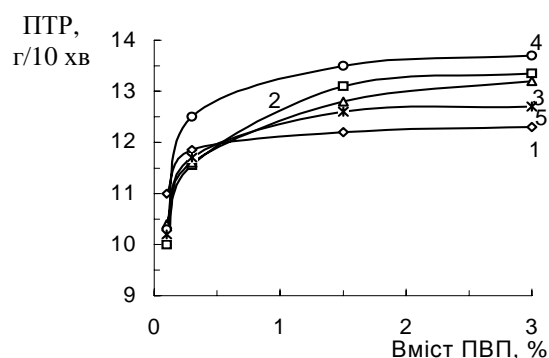


Рис. 2. Залежність ПТР від вмісту вологи для сумішей ПА-6/66 — ПВП.
Вміст ПВП (%): 1—0; 2—1;
3—2,5; 4—5; 5—10

Доведено, що в цих областях відбувається падіння в'язкості як в розчинах, так і в розплавах їх полімерів. В нашому випадку цим областям відповідає вміст ПВП в суміші 1 та 5 %. Падіння в'язкості тим більше, чим більший розмір гетерофазних утворень, причому мінімум збігається з точкою розшарування системи. Багато властивостей полімер-полімерних систем, а саме структурно-чутливі, в критичній області розшарування проявляють аномалії. Можливо, що причини цього явища пов'язані зі специфікою структури суміші ПВП з ПА-6/66 в критичній області з упорядкуванням надмолекулярних структур, утворенням перехідних шарів. Граничні макромолекули ПА-6/66 та ПВП не мають можливості займати ті конформації, що макромолекули в об'ємі. Зміна конформації граничних макромолекул може проходити лише у результаті дифузії сегментів макромолекул обох полімерів. Наявність шару сегментальної розчинності, товщина якого коливається від декількох десятків до сотень ангстрем, призводить до того, що в граничному шарі утворюється флуктуаційна сітка, яка утворена зачепленнями різних макромолекул. Виникнення флуктуаційної сітки зачеплень у шарі сегментальної розчинності по-різному впливає на реологічні властивості суміші залежно від того, на скільки відрізняється гнучкість макромолекул граничних полімерів.

Це також підтверджується характером кривих течій, наведених на рис. 3, 4.

Як видно з рис. 3, 4, криві течії сумішей ПА-6/66 — ПВП мають лінійний характер. Результати досліджень свідчать, що введення ПВП у ПА-6/66 зсуває криві течії в область більших напружень зсуву, що зумовлено зростанням в'язкості таких систем. Однак слід відзначити, що ефективна в'язкість досліджуваних сумішей незначно залежить від швидкості зсуву при певному вмісті ПВП.

Аналіз зразків під мікроскопом також показав, що частинки ПВП складаються з серцевини і шару з гофрованою поверхнею, площа яких зростає із збільшенням дисперсності ПВП. На основі цього можна зробити висновок, що при течії розплаву суміші

досліджуваних зразків ПВП деформується за рахунок специфічної взаємодії його макромолекул з макромолекулами ПА-6/66 на межі фаз.

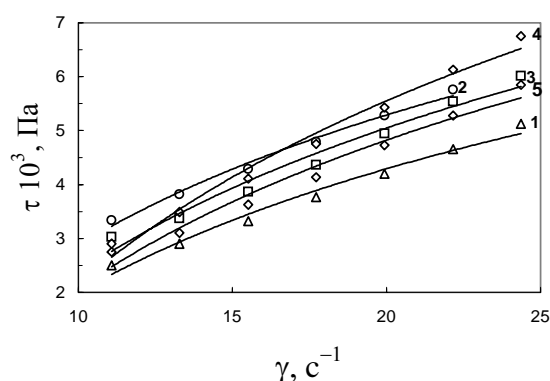


Рис. 3. Залежність напруження зсуву (τ) від швидкості зсуву (γ) сумішей ПА-6/66 — ПВП. Вміст ПВП, %: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2,5; 4 — 5; 5 — 10

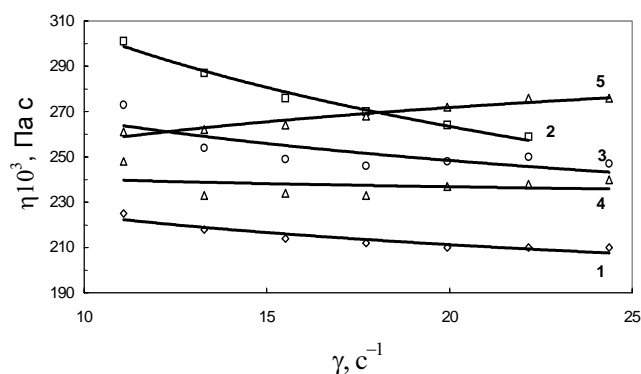


Рис. 4. Залежність ефективної в'язкості (η) від швидкості зсуву (γ) сумішей ПА-6/66 — ПВП. Вміст ПВП, %: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2,5; 4 — 5; 5 — 10

Вказані процеси зумовлюють особливості реологічних властивостей розплавів досліджуваних сумішей. Так, при співвідношенні компонентів суміші, при якому чітко проявляється утворення маленьких волоконподібних структур, ПТР сумішей з вмістом ПВП 1,5—2 % різко зростає (рис. 1), а також зі збільшенням швидкості зсуву спостерігається зменшення ефективної в'язкості (рис. 4). Ця характерна особливість розплаву суміші пов'язана з деформацією і орієнтацією крапель ПВП в напрямку течії. Для реалізації течії розплаву суміші з деформованими краплями потрібен менший перепад тиску, ніж при течії розплавів індивідуальних полімерів. Тому ПТР розплавів сумішей ПА-6/66 з різним вмістом ПВП є неадитивною величиною.

При виготовленні виробів литтям під тиском суміші ПА-6/66—ПВП було виявлено, що вміст води в матеріалі суттєво впливає на стан розплаву. При вмісті води у зразках більше ніж 0,3 % якість зразків не відповідає встановленим вимогам. Розплав “піниться”, виливається з сопла литтєвої машини, утворює “шапку”, в результаті чого дуже велика кількість зразків (більше ніж 60 %) має порожноту, сліди від бульбашок та інші дефекти.

У цей же час, при вмісті води менше ніж 0,1 % в'язкість розплаву настільки зростає, що розплав не захоплюється шнеком. Внаслідок цього тривалість перебування розплаву в циліндрі термопластавтомату збільшується. При цьому розплав темніє, окислюється, а продукти деструкції додатково його спінюють. Вироби на своїй поверхні мають темні лінії. Отже, для отримання якісних виробів з суміші ПА-6/66 — ПВП вміст води повинен становити $\approx 0,2$ — $0,3$ %.

Висновки. Отже, реологічні властивості сумішей ПА-6/66—ПВП значною мірою залежать від способу змішування компонентів і вмісту води та зумовлені структурними побудовами на межі поділу фаз. Разом з тим плинність розплаву можна регулювати вмістом ПВП в суміші. Оптимальний вміст води при переробці сумішей ПА-6/66—ПВП литтям під тиском становить 0,2—0,3 %.