

УДК 541.64:539.55

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА ПОЛИПРОПИЛЕНА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ

Г. П. Андрианова, А. И. Исаев

Модификация расплава полипропилена микродобавками некоторых низкомолекулярных соединений приводит к резкому изменению релаксационного спектра полимера, особенно различительному в области больших времен релаксации, что и объясняет обнаруженный ранее эффект снижения вязкости с помощью этих добавок в десятки раз. В то же время совместное влияние вибраций с большими амплитудами и модификация расплава полипропилена микродобавками приводят к большим суммарным эффектам, нежели влияние этих же факторов на вязкоупругие свойства полипропилена по отдельности.

Как было обнаружено в работе [1] и позднее подробно описано в [2, 3], введение микроколичеств некоторых низкомолекулярных соединений в полимеры приводит к уменьшению вязкости их расплава до десятков раз. Этот своеобразный эффект был связан с особенностями молекулярного строения расплавленных полимеров, однако никакие другие свойства таких модифицированных расплавов, кроме вязкости, не исследовались. Между тем, очевидно, что при введении модифицирующих добавок должна изменяться не только вязкость, но и весь комплекс вязкоупругих свойств материала, поскольку вязкость является лишь одним из интегральных проявлений релаксационных свойств полимера. Введение добавок должно способствовать подавлению низкочастотных релаксационных процессов, и возможно изменять спектральную функцию в широком диапазоне времен релаксации. Изучение этого вопроса явилось одной из целей настоящей работы.

Как было показано в работах [4, 5], изменение релаксационного спектра, приводящее к снижению вязкости расплава, может быть также осуществлено наложением вибрации с большими амплитудами. Представляло особый интерес рассмотреть возможность наложения эффектов микромодификации расплава и вибраций с целью получения оптимального снижения вязкости расплава, что представляет многосторонний теоретический и практический интерес. Изучение этого вопроса явилось другой целью данной работы.

Таким образом, задачу работы можно сформулировать как изучение релаксационных свойств расплава полипропилена (ПП), модифицированного введением в него микроколичеств низкомолекулярного пластификатора, и рассмотрение влияния на эту систему вибраций больших амплитуд.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран полипропилен «Моплен», в который вводили через раствор в общем растворителе 0,1% полизтилсилоxановой смазки (силиконовой жидкости № 5) (ПЭС-5). Способ приготовления образца описан в [1]. Ранее [1, 2] при исследовании этой системы наблюдалось уменьшение эффективной вязкости по сравнению с вязкостью расплава исходного полимера в области низких напряжений сдвига в десятки раз. Вязкоупругие свойства исходного ПП были

описаны в [5], где также было рассмотрено влияние на его релаксационные свойства вибраций с различными амплитудами.

Измерения вязкоупругих свойств модифицированного ПП выполняли на виброметре [6], который позволял проводить испытания в диапазоне частот 6–110 гц при различных амплитудах колебаний. Эти измерения были дополнены опытами, выполнявшимися в области низких частот (0,1–1 гц) на торсионном маятнике [7], работающем в режиме свободно-затухающих колебаний.

Все измерения выполняли при  $194 \pm 1^\circ$ .

При циклическом деформировании определяли комплексную динамическую вязкость  $\eta^* = \eta' - i\eta''$ , где  $\eta'$  и  $\eta''$  — ее действительная и мнимая компоненты соответственно. По задаваемой амплитуде деформации  $\gamma_0$  оценивали амплитуду скорости деформации, за характеристику которой принимали кратную ей величину  $\gamma_m = \gamma_0 f$ , где  $f$  — частота колебаний, равная  $\omega / 2\pi$  ( $\omega$  — круговая частота).

При обработке экспериментальных данных использовали эквивалентность абсолютного значения комплексной динамической вязкости  $|\eta^*|$  и эффективной вязкости  $\eta = \tau / \gamma$  ( $\tau$  — напряжение и  $\gamma$  — скорость сдвига) при условии сравнения  $\omega = \gamma$ , как это подробно рассмотрено в [8].

### Результаты и их обсуждение

Результаты измерений амплитудной зависимости абсолютного значения комплексной динамической вязкости представлены на рис. 1 для различных частот  $\omega$  (кривые 1–5). Общим результатом измерений, характерным для любых полимерных систем, является существование линейной области — области малых амплитуд, при которых в условиях  $\omega = \text{const}$  динами-

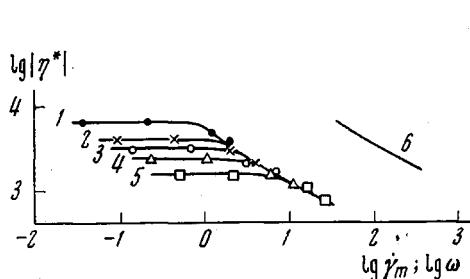


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость абсолютной величины комплексной динамической вязкости (пазы) модифицированного ПП от амплитуды скорости деформаций при частоте 40 (1); 80 (2); 125 (3); 200 (4) и 400 сек<sup>-1</sup> (5) и от частоты при малых амплитудах деформаций (6)

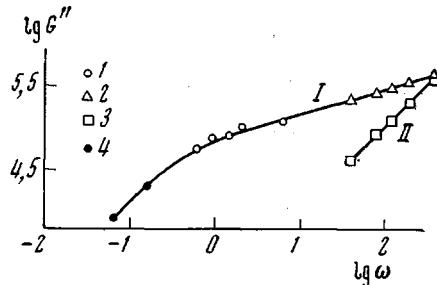


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость модуля потерь (дин/см<sup>2</sup>) от частоты: I — малые амплитуды деформаций; II — амплитуда скорости деформаций 10 сек<sup>-1</sup>; 1 — торсионный маятник; 2 и 3 — виброметр; 4 — капиллярный вискозиметр

ческая вязкость остается постоянной и зависящей только от  $\omega$ . С увеличением интенсивности воздействия  $\gamma_m$  кривые  $|\eta^*| = f_1(\gamma_m)$  выходят на общую огибающую, которая описывает зависимость  $|\eta^*|$  от  $\gamma_m$  в области больших амплитуд деформаций. На этом же рисунке приведена зависимость  $|\eta^*|$  от частоты  $\omega$  в области малых амплитуд (кривая 6). Очевидно, что зависимости  $|\eta^*| = f_1(\gamma_m)$  и  $|\eta^*| = f_2(\omega)$  симметричны и могут быть совмещены путем их параллельного переноса оси абсцисс на величину  $\lg a = 1,7$ . Для немодифицированного расплава ПП [5] эта величина равна 1,3. Этот результат означает, что выход на огибающую, т. е. завершение линейной области для модифицированного ПП совершается при меньших амплитудах деформации, чем для немодифицированного расплава.

Для того чтобы оценить влияние интенсивных воздействий при колебаниях с большими амплитудами на свойства модифицированного ПП на рис. 2 сопоставлены частотные зависимости динамического модуля потерь  $G'' = \eta' \cdot \omega$  в линейной области (кривая I) и аналогичная зависимость для скорости деформации  $\gamma_m = 10$  сек<sup>-1</sup>. Эти зависимости, а также аналогич-

ные зависимости, построенные в работе [5] для расплава исходного ПП, являются основой для сопоставления фундаментальной характеристики вязкоупругих свойств этих систем — их релаксационных спектров  $H(\theta)$ . Расчет релаксационных спектров  $H(\theta)$  выполняли по зависимостям  $G''(\omega)$ , используя известный метод Ниномия — Ферри [9]. На рис. 3 представлены спектральные характеристики расплава исходного (по работе [5]) и модифицированного ПП.

Значительная разница спектральных характеристик исходного и модифицированного ПП, приводящая в конечном счете к изменению их вязкости, заключается, прежде всего, в том, что введение модифицирующей

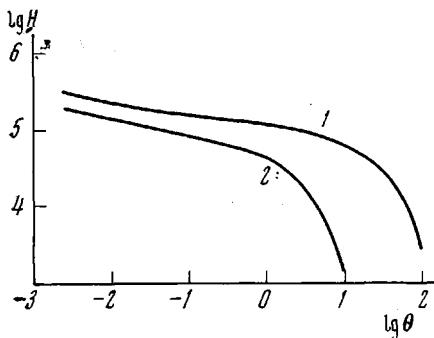


Рис. 3

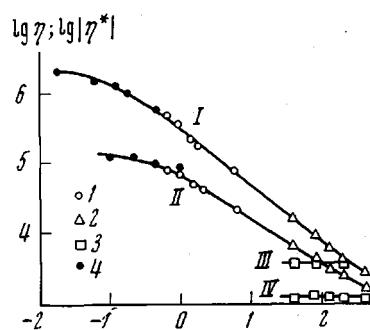


Рис. 4

Рис. 3. Сопоставление релаксационных спектров исходного (1) и модифицированного (2) ПП

Рис. 4. Зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига и абсолютного значения комплексной динамической вязкости от частоты при малых амплитудах деформаций для исходного (I) и модифицированного ПП (II). Зависимости абсолютного значения комплексной динамической вязкости от частоты при амплитуде скорости деформаций  $10 \text{ сек}^{-1}$  для исходного (III) и модифицированного ПП (IV): I — торсионный маятник; 2 и 3 — виброметр; 4 — капиллярный вискозиметр

добавки резко подавляет область медленных релаксационных процессов, благодаря чему переход к вязкотекучему состоянию (правые падающие ветви графиков на рис. 3) совершается у модифицированного ПП при существенно меньших временах релаксации, чем у исходного расплава ПП. Заметна также и разница в области высокоэластического состояния обоих полимеров. Интегрированием спектра нетрудно найти ньютоновскую вяз-

кость как  $\eta_0 = \int_0^\infty H(\theta) d\theta$ . Неудивительно, что столь большое различие в

вязкоупругих спектрах исходного и модифицированного ПП приводит и к резкому различию их вязкости. Это различие наиболее существенно в области низких скоростей сдвига [1, 2] и становится несколько меньшим по мере возрастания скорости деформации, т. е. разрушение структуры под действием приложенного напряжения ослабляет модифицирующее влияние добавок, которое связано с их взаимодействием со структурными образованиями, сохраняющимися в расплаве.

Сравнение кривых течения исходного и модифицированного расплавов ПП приведено на рис. 4, из которого непосредственно следует, что с повышением скорости сдвига влияние добавок на вязкость понижается. Однако влияние добавок можно усилить, если скомбинировать их с наложением колебаний с большими амплитудами. На рис. 4 для примера приведены зависимости абсолютного значения комплексной динамической вязкости  $|\eta^*|$  исходного и модифицированного ПП от частоты при  $\dot{\gamma}_m = 10 \text{ сек}^{-1}$

(кривые *III* и *IV* соответственно). Если теперь принять, что при условии сравнения  $\omega = \gamma$  можно сопоставить  $|\eta^*|$  и вязкость расплавов, то очевидно, что эффективность влияния вибраций на модифицированный ПП выше, чем на исходный. Действительно, при высокой скорости сдвига различие между вязкостью исходного и модифицированного ПП не превышает 75 %. В то же время различие между  $|\eta^*|$  в сопоставимой области значений  $\omega$  достигает трехкратного. Поэтому совместное применение модифицирующих добавок и наложение вибраций с большими амплитудами приводит к существенно большим эффектам, чем влияние этих факторов на свойства системы в отдельности.

Авторы выражают благодарность Г. В. Виноградову за полезное обсуждение работы.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. А н д р и а н о в а, В. А. Ка р г и н, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.
2. Г. П. А н д р и а н о в а, В. А. Ка р г и н, Высокомолек. соед., А13, 1564, 1971.
3. Г. П. А н д р и а н о в а, Н. Ф. Бакеев, П. В. К о з л о в, Высокомолек. соед., А13, 266, 1971.
4. Г. В. В и н о г р а д о в, Ю. Г. Я н о в с к и й, А. И. И с а е в, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 79.
5. Г. В. В и н о г р а д о в, Ю. Г. Я н о в с к и й, И. И. И с а е в, Инж.-физич. ж., 19, 377, 1970.
6. А. И. И с а е в, Ю. Г. Я н о в с к и й, Заводск. лаб., 36, 1525, 1970.
7. С. И. Сергеенков, Ю. Г. Я н о в с к и й, Заводск. лаб., 37, 614, 1971.
8. Ю. Г. Я н о в с к и й, А. Я. Малкин, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 52.
9. K. N i n o m i y a, J. D. F e r r y, J. Colloid. Sci., 14, 36, 1959.