

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНООБРАЗОВАНИЯ НА ЭЛАСТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

*М. В. Цебренко, Т. И. Аблазова, Г. В. Виноградов,  
А. В. Юдин*

По величине разбухания экструдата, подверженного отжигу, оценены эластические свойства (высокоэластические деформации, первая разность нормальных напряжений, модуль сдвига) расплавов смесей полиоксиметилен – сополиамид, полиоксиметилен – сополиамид – пластификатор. Показано, что при слабо выраженной эластичности полиоксиметилен и сополиамид при смещении образуют системы, резко отличающиеся по эластическим свойствам от исходных компонентов. Так, высокоэластические деформации  $\gamma_e$  для расплавов смесей достигали 45–100 отн. ед., что более чем на порядок выше  $\gamma_e$  для таких термоластов, как полизтилен (или даже для типичных эластомеров – полибутиадиенов). Введение пластификатора приводит к усилению эластичности расплава полиоксиметилен – сополиамид. Накопление столь больших упругих деформаций связывается с образованием ультратонких полиоксиметиленовых волокон в среде сополиамида при течении расплавов смесей через капилляр. Обосновывается применимость соотношений по оценке параметров высок эластичности для расплавов смесей полимеров через разбухание.

Известно, что полимерные расплавы характеризуются как неньютоновские вязкоэластические жидкости, а разбухание экструдата по выходе из формующего отверстия есть характеристика эластических свойств полимера. Это явление интенсивно изучалось и изучается в настоящее время и без его учета невозможен научно обоснованный подход к переработке полимеров в изделия. Имеющаяся многочисленная литература [1–4] касается главным образом расплавов индивидуальных полимеров. Между тем на протяжении последнего десятилетия многофазные полимерные системы приобрели большое практическое значение. Чтобы сознательно управлять процессами переработки многофазных (чаще всего двухфазных) полимерных систем и рационально конструировать перерабатывающие приспособления, необходимо детальное исследование вязкоэластических свойств их расплавов. Так, например, в настоящее время важно с практической точки зрения для двухфазных систем (каковыми в большинстве случаев являются смеси полимеров) установить корреляцию между разбуханием и составом смесей и условиями деформирования. Вопросы эластических свойств расплавов смесей ПЭВП с полистиролом рассматриваются в работах [5, 6]. Авторы этих работ обнаружили, что зависимость разбухания (и выходного давления) от состава смеси описывается кривыми с резкими максимумами. Было также отмечено необычное проявление эластических свойств в расплавах смесей полимеров [7].

Цель данной работы – оценить эластические свойства расплавов смесей полиоксиметилен – сополиамид (ПОМ – СПА), полиоксиметилен – сополиамид – пластификатор по величине разбухания экструдатов, полученных в различных условиях деформирования на капиллярных вискозиметрах и подвергнутых отжигу.

Исследовали смесь ПОМ+70% СПА 548. Ранее [8] было показано, что при капиллярной экструзии расплавов смесей ПОМ – СПА полиоксиметилен образует в среде сополиамида множество ультратонких волокон. Для смеси указанного состава это явление выражено очень отчетливо, чем и определяется выбор ее для исследования. Характеристики исходных полимеров и методика смешения приведены в работе [9]. Пластификатор – триэтиленгликоль (ТЭГ) – вводили в количестве 10% от веса ПОМ на стадии смешения полимеров. Содержание ТЭГ составляло 2,9% общего веса смеси. Экструдаты двойной и тройной смеси получали на капиллярном вискозиметре КВПД-2 при температуре 190° в широком диапазоне напряжений  $\tau$  и градиентов скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$ . Размеры капилляров и условия деформирования приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Размеры использованных капилляров и условия деформирования

$D$ , мм	$L$ , мм	$L/D$	$\tau$ , дин/см <sup>2</sup>	$\dot{\gamma}$ , сек <sup>-1</sup>
0,750	7,9	10	$(2,14-282) \cdot 10^4$	$(2,24-1,32) \cdot 10^4$
0,920	5,5	6		
0,990	23,8	24		
0,960	1,0	1		
0,940	50,0	53		
0,992	5,0	5		
1,118	46,6	42		

Высокоэластические свойства расплава двойной и тройной систем оценивали по величине разбухания экструдата после отжига, как описано в работе [10]. Для определения высокоэластической деформации  $\gamma_e$ , первой разности нормальных напряжений  $\langle P_{11}-P_{12} \rangle$  и модуля высокоэластичности  $G_e$  отрезок экструдата длиной 50 мм отжигали в парафине при температуре 170°, охлаждали, очищали от парафина и измеряли диаметр экструдата  $D_{\text{эк}}$ . Эксперименты показали, что уже в течение 3 мин. во всех случаях достигалось постоянное значение  $D_{\text{эк}}$ , которое с увеличением времени отжига до 30 мин. не изменялось. Поэтому отжиг экструдатов проводили в течение 3 мин. Эксперименты хорошо воспроизводились, поэтому значение диаметра экструдата после отжига рассчитывали как среднее арифметическое 5–7 измерений. Величину разбухания  $B$  характеризовали отношением диаметра экструдата после отжига  $D_{\text{эк}}$  к диаметру капилляра  $D$  с учетом поправки на различие плотностей расплава и экструдата. Плотность экструдата при комнатной температуре  $\rho$  измеряли методом градиентной трубы [11]. Удельный объем расплава смеси  $v_t$  определяли по правилу аддитивности, зная удельные объемы ПОМ и СПА

$$B = \frac{D_{\text{эк}}}{D} (\rho v_t)^{1/3} \quad (1)$$

Рассматривая разбухание экструдата как высокоэластическое восстановление системы, в которой запасены обратимые деформации, возникшие на входе в капилляр и при сдвиговом течении расплава смеси через капилляр,  $\gamma_e$ ,  $\langle P_{11}-P_{12} \rangle$ ,  $G_e$  рассчитывали по следующим соотношениям:

$$\gamma_e = (B^4 + 2B^{-2} - 3)^{1/2} \quad (2)$$

$$\langle P_{11}-P_{22} \rangle = \frac{2}{3} \tau (B^4 + 2B^{-2} - 3)^{1/2} \quad (3)$$

$$G_e = \tau / \gamma_e, \quad (4)$$

где  $\tau$  – касательное напряжение на стенке капилляра. Высокоэластические характеристики расплава определяли с погрешностью  $\pm 20\%$ .

В качестве важной отличительной особенности расплавов смесей ПОМ – СПА в работе [9] отмечалось большое разбухание струи расплава по выходе из капилляра, что косвенно свидетельствовало о накоплении расплавом при течении существенных упругих деформаций. Количественные данные по разбуханию экструдатов исследованных смесей представлены в табл. 2.

С введением пластификатора расплав смеси полимеров становится более эластичным (табл. 2), что подтверждается ростом (в 2–3 раза) по-

терь давления на входе в капилляр для тройной системы по сравнению с двойной. Из рис. 1–3 видно, что по всем определяемым в данной работе параметрам ( $\gamma_e$ ,  $\langle P_{11} - P_{22} \rangle$ ,  $G_e$ ) расплав пластифицированной смеси существенно отличается от непластифицированной. Таким образом, с помощью пластификатора можно регулировать эластические свойства расплава смеси полимеров.

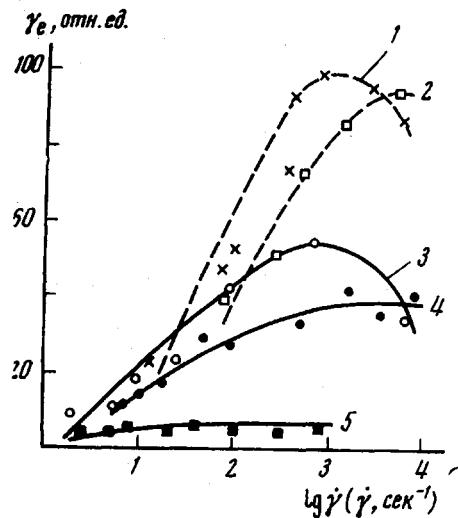


Рис. 1

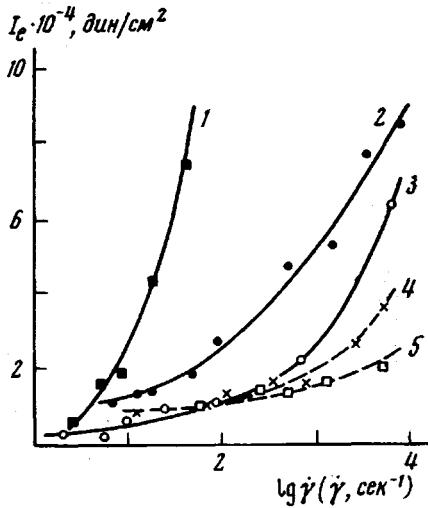


Рис. 3

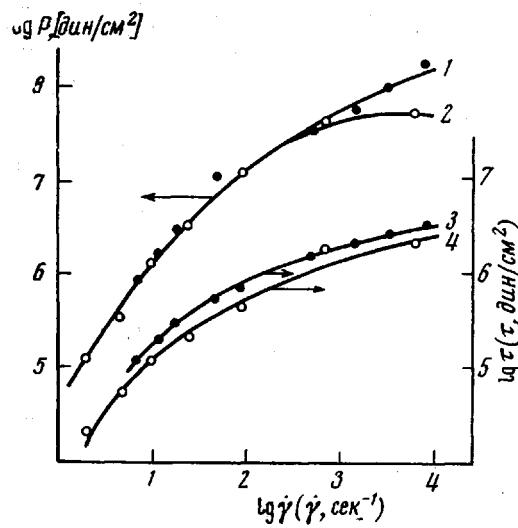


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость значения высокоэластической деформации  $\gamma_e$  от  $\dot{\gamma}$  для исходного ПОМ (5), непластифицированной (1, 4) и пластифицированной (2, 3) систем ПОМ – СПА при  $L/D=5$  (1), 6 (2), 53 (3), 42 (4, 5)

Рис. 2. Зависимость величины первой разности нормальных напряжений  $\lg (P_{11} - P_{22}) (\langle P_{11} - P_{22} \rangle = \lg P)$  (1, 2) и напряжения сдвига (3, 4) от  $\dot{\gamma}$  для непластифицированной (1, 3) и пластифицированной (2, 4) систем ПОМ – СПА при  $L/D=53$  (2, 4), 42 (1, 3)

Рис. 3. Зависимость значения модуля сдвига от  $\dot{\gamma}$  для исходного ПОМ (1), непластифицированной (2, 4) и пластифицированной (3, 5) систем ПОМ – СПА при  $L/D=42$  (1, 2), 53 (3), 5 (4), 6 (5)

Кроме отмеченного, анализ приведенных экспериментальных данных позволяет сделать следующие заключения. Исходные полимеры (ПОМ и СПА) характеризуются относительно слабо выраженными эластическими свойствами. Так, для СПА данным методом вообще не удалось обнаружить разбухания. Для расплава ПОМ при погрешности  $\pm 20\%$   $B=4$  не зависит от скорости деформирования. ТЭГ, будучи эффективным пластификатором ПОМ [12] с точки зрения снижения вязкости расплава, также несколько увеличивает и эластичность расплава ПОМ. Вязкость и эластич-

ность расплава СПА с введением ТЭГ практически не меняется. Однако при смешении ПОМ и СПА образуют системы, резко отличающиеся эластическими свойствами от исходных компонентов. Так, для расплавов исследованных смесей  $\gamma_e \approx 45-100$  отн. ед., что более чем на порядок выше  $\gamma_e$  для таких термопластов, как полиэтилен [10] или даже для типичных эластомеров — полибутадиенов [13].

В интервале градиентов скорости сдвига  $0,5-10^4$  сек $^{-1}$  темп роста нормальных напряжений для пластифицированной и непластифицированной

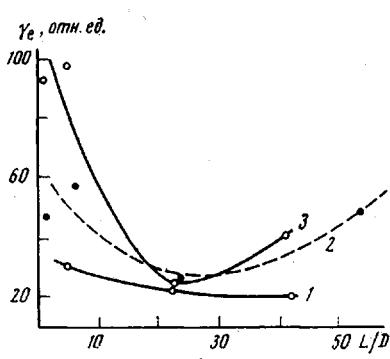


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величины высокомодуляционной деформации  $\gamma_e$  от  $L/D$  для непластифицированной (сплошные линии) и пластифицированной (штриховые линии) систем ПОМ — СПА. Кривые 1–3 соответствуют градиентам скорости сдвига 25, 200 и 795 сек $^{-1}$ .

Рис. 5. Зависимость степени разбухания экструдата от среднего времени пребывания расплава в капилляре для систем ПОМ — СПА — ТЭГ (а) и ПОМ — СПА (б)

а:  $L/D=1$  (1), 6 (2), 24 (3), 53 (4); б:  $L/D=1$  (1), 5 (2), 42 (3)

систем гораздо выше, чем темп роста касательных напряжений (рис. 2). Такая же закономерность характерна и для расплавов исходного ПОМ, однако в случае ПОМ нормальные напряжения превышали касательные максимум в 3,5 раза, а для расплавов двойной и тройной систем максимальное значение отношения  $(P_{11}-P_{22})/\tau \approx 40$ .

Таблица 2

Значения  $B^*$  для экструдатов смесей на основе ПОМ — СПА и ПОМ — СПА — ТЭГ

$v$ , сек $^{-1}$	ПОМ — СПА	ПОМ — СПА — ТЭГ	$v$ , сек $^{-1}$	ПОМ — СПА	ПОМ — СПА — ТЭГ
10	3,6	4,2	320	5,9	7,1
20	4,2	4,8	1000	6,1	7,2
40	4,8	5,7	3200	6,2	6,7
100	5,4	6,4			

\* Капилляр № 5.

Совершенно естественно, что параметры высокомодуляционности, полученные при использовании длинных и коротких капилляров, различаются (рис. 1, 3). При течении в длинном капилляре все эффекты на входе успевают отрелаксировать, и упругая энергия запасается материалом при сдвиговом течении по капилляру; в коротком капилляре влияние входовой зоны будет существенным.

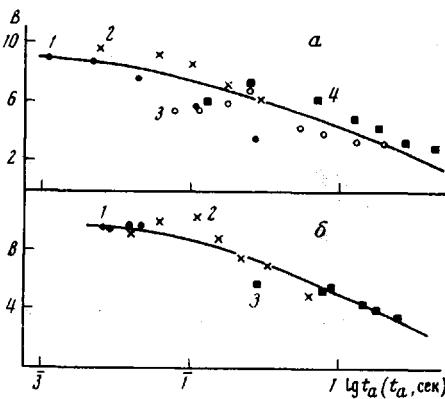


Рис. 5

Согласно литературным данным [6, 14, 15], зависимость  $B$  от  $L/D$  носит убывающий характер с ростом длины капилляра, и при определенных значениях длины достигается постоянство  $B$ , т. е. эластическая реакция расплава перестает зависеть от  $L/D$ . Для исследованных систем такая закономерность (судя по зависимости  $\gamma_e$  от  $L/D$ ) имеет место только при относительно низких значениях  $\dot{\gamma}$  (рис. 4, кривая 1). При  $\dot{\gamma} \geq 100 \text{ сек}^{-1}$  на кривой  $\gamma_e = f(L/D)$  наблюдается экстремум (рис. 4, кривые 2, 3). По-видимому, при интенсивном деформировании в канале протекают два противоположных процесса — релаксация и накопление нормальных напряжений и высокоэластических деформаций. В зависимости от значения отноше-

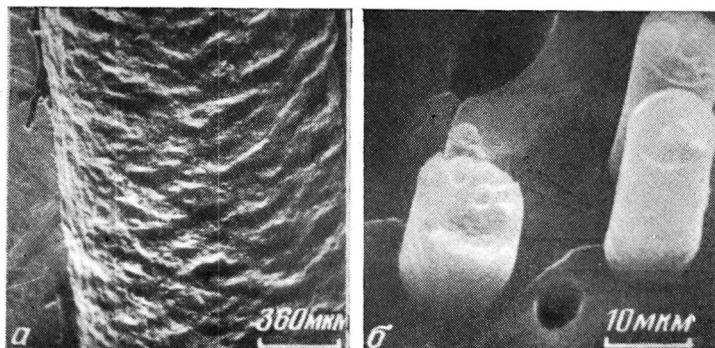


Рис. 6. Электронная микрофотография поверхности (а) и поперечного скола (б) экструдата смеси ПОМ – СПА ( $190^\circ$ , капилляр № 2,  $\tau = 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$ )

ния  $L/D$  преобладает тот или иной процесс. Поскольку с увеличением длины капилляра расплав дольше подвергается деформированию, разбухание (и все другие характеристики эластичности) должно быть функцией времени течения расплава в капилляре. Пользуясь понятием среднего времени пребывания  $t_a$  расплава в капилляре [14], построили зависимости  $B = f(t_a)$ , представленные на рис. 5. Оказывается, что при таком способе обработки данных разбухание является только функцией  $t_a$ : данные для всех значений  $\dot{\gamma}$  и  $L/D$  удовлетворительно укладываются на одну кривую (максимальный разброс точек составляет  $\pm 30\%$ ). Подобные результаты были получены для ПЭ [14], что свидетельствует о зависимости эластических свойств расплавов полимеров не от значения деформирующего усилия, а от продолжительности воздействия последнего.

Развитие столь больших упругих деформаций и нормальных напряжений при течении расплавов ПОМ – СПА и ПОМ – СПА – ТЭГ несомненно связано с описанным выше явлением специфического волокнообразования одного полимера (ПОМ) в массе другого (СПА). В пользу этого свидетельствует описанный в [16] факт усиления (в 2–3 раза) разбухания вытекающей из капилляра струи расплава (в том числе и ПОМ), наполненного ультратонкими волокнами тефлона. Если в расплав используемого СПА, который вообще не разбухает, ввести тефлоновые микроволокна, то такая армированная система обнаруживает заметное разбухание.

В зоне растяжения на входе в капилляр происходит вытягивание полиоксиметиленовых частиц в ультратонкие волокна, сопровождающееся накоплением больших напряжений и деформаций которые при течении расплава через относительно короткие капилляры не успевают релаксировать, а в случае больших значений  $L/D$  запасаются дополнительно при сдвиге в основном деформированным полиоксиметиленом. Таким образом, выходящая из капилляра струя, а вследствие затвердевший экструдат очень напряжены. Это проявляется в 3–4-кратном разбухании струи сразу

по выходе из капилляра и образовании неровной поверхности экструдата (вследствие усадки) в процессе его охлаждения до комнатной температуры. Причем такой характер поверхности наблюдается при относительно низких  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ , когда критические режимы деформирования не могут быть достигнуты (рис. 6, а). На рис. 6, б представлена электронная микрофотография скола экструдата смеси ПОМ — СПА. Видно, что в тех местах, где отдельные волоконца выступают из матрицы, они имеют больший диаметр, чем у основания (т. е. в матрице). Это подтверждает напряженное состояние ПОМ. При благоприятных условиях (повышение температуры, освобождение от матрицы в процессе экстрагирования СПА) происходит релаксация запасенных напряжений и деформаций. Действительно, при отжиге ( $170^\circ$ ) диаметр экструдата увеличивается в 6–7 раз по сравнению с диаметром капилляра, а в процессе экстрагирования СПА наблюдается усадка волокон. Однако если после экстрагирования СПА из экструдата ( $75^\circ$ ) ультратонкие волокна сохраняются, то после отжига они разрушаются до высокодисперсного порошка. Таким образом, столь сильное разбухание вызвано главным образом релаксацией деформированного во входовой зоне и в канале капилляра полиоксиметилена — волокнообразующего компонента.

В работе [17] разбухание струи расплава смеси полимеров объясняется релаксацией волокнообразующего компонента за счет сил поверхностного натяжения. Однако то, что релаксация протекала почти мгновенно (менее 3 мин.), свидетельствует в пользу вышеизложенных представлений о накоплении больших упругих деформаций при течении. В таком случае теоретические соотношения, выведенные для расплавов индивидуальных полимеров, могут быть применимы и для расплавов их смесей.

О правомочности изложенного подхода свидетельствует также общность закономерностей для расплавов индивидуальных полимеров и их смесей: функция  $B=f(t_a)$  в первом приближении инвариантна относительно  $L/D$  и  $\dot{\gamma}$ ; эластичность задерживает формирование развитого профиля скоростей, поэтому даже при относительно больших  $L/D$  не достигается постоянство  $B$ . Более того, экстремумы на кривых зависимости  $\gamma_e = f(L/D)$  могут свидетельствовать об одновременности протекания релаксации напряжений и деформаций и их накопления при течении. Влияние пластификатора на эластические свойства расплава смеси ПОМ — СПА объясняется его влиянием как на вязкоэластические свойства ПОМ, так и на процесс волокнообразования.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности  
Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
2 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Metzner, E. L. Carley, J. K. Park, *Mod. Plast.*, **37**, 133, 1960.
2. E. B. Bagley, S. H. Storey, D. C. West, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1661, 1963.
3. G. V. Vinogradov, N. V. Prozorovskaya, *Rheol. Acta*, **3**, 156, 1964.
4. W. W. Graessley, S. D. Glasscock, R. L. Crawley, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 519, 1970.
5. C. D. Han, T. C. Yu, *AJChE Journal*, **17**, 1512, 1971.
6. C. D. Han, T. C. Yu, *Polymer Engng Sci.*, **12**, 81, 1972.
7. A. S. Hill, B. Maxwell, *Polymer Engng Sci.*, **10**, 289, 1970.
8. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, М. Ю. Кучинка, Г. В. Виноградов, К. А. Зубович, Высокомолек. соед., **B15**, 566, 1973.
9. Т. И. Аблазова, М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, Б. В. Ярлыков, Высокомолек. соед., **A17**, 1385, 1975.
10. R. A. Mendelson, E. B. Bagley, F. L. Finger, *J. Polymer Sci.*, **C 35**, 177, 1971.
11. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
12. М. В. Цебренко, Т. И. Аблазова, Г. В. Виноградов, Б. А. Егоров, А. В. Юдин, Химич. волокна, 1974, № 5, 41.
13. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 181.
14. M. G. Rogers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1679, 1970.
15. C. D. Han, M. Charles, *AJChE Journal*, **16**, 499, 1970.
16. W. F. Busse, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1249, 1967.
17. К. Дитрих, Г. Райниш, Г. Фервоймер, В. Якоб, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974.