

УДК 541.64:539.2

**МОРФОЛОГИЯ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ  
ПОЛИПРОПИЛЕН — ПОЛИСТИРОЛ**

*Мирошников Ю. П., Виллиамс Х. Л.*

Исследована зависимость фазовой структуры полученных экструдатов при 200° смесей ПП — ПС от соотношения величины вязкости и нормальных напряжений фаз, соотношения компонентов, начальной степени дисперсности смесей, а также от длины капилляра и от напряжения сдвига в процессе экструзии. В согласии с теорией Ваноэна в данной системе, где эластичность дисперсионной среды (ПС) выше эластичности дисперсной фазы (ПП), формируется смешанный волокнисто-слоистый тип структуры. Слоистая морфология представлена большим многообразием структур — ленточными, слоистыми, звездообразными, сетчатыми, окклюдированными. Обсуждается влияние исследованных переменных на возможность образования каждого вида фазовой структуры смесей ПП — ПС. Показана возможность самопроизвольного разрушения волокон дисперсной фазы при отжиге экструдатов.

В последние годы заметно возросло число публикаций, посвященных анализу влияния вязкоупругих свойств компонентов и условий переработки на структуру и свойства гетерогенных смесей полимеров [1—9]. Интерес исследователей к этой проблеме обусловлен тем, что целенаправленно варьируя указанными переменными, можно в широких пределах менять фазовую структуру полимерных смесей, а следовательно, и свойства таких материалов. При сравнительно ограниченном ассортименте индивидуальных полимеров понятна важность такого рода исследований, закладывающих основы нового подхода к модификации полимеров. Подход этот заключается не только в смешении двух полимеров с отличными свойствами, но и в создании нужной оптимальной фазовой структуры системы при ее переработке. Одной из первых работ в этой области является статья Ваноэна [1], в которой автор продемонстрировал влияние соотношения вязкоупругих свойств полимерных компонентов и взаимодействия их на границе раздела фаз на тип структуры полимерных смесей.

Большинство указанных работ осуществлено с использованием пуазейлевского потока, инициируемого в капилляре вискозиметра. Нам представлялось практически важным проанализировать формирование фазовой структуры в условиях, близких к реальным процессам переработки смесей полимеров. Поэтому смешение полимеров и формирование экструдатов осуществляли с помощью лабораторного экструдера.

Цель настоящей работы — изучение влияния вязкоупругих характеристик полимерных компонентов (вязкости и главной разности нормальных напряжений), соотношения полимеров в смеси, а также напряжения, скорости сдвига и длины капилляра в процессе экструзии на тип структуры и форму частиц дисперсной фазы смесей (ПП — ПС). Проанализирована также зависимость фазовой структуры от исходной степени дисперсности композиций.

Выбор объектов исследования был обусловлен главным образом доступностью образцов ПП различной молекулярной массы, любезно предоставленных Исследовательским центром фирмы «Шелл Канада Лимитед» (табл. 1) и служивших материалом дисперсной фазы. В качестве дисперсионной среды использовали блочный ПС фирмы «Дю Кемикл» с вязкостью, примерно равной вязкости образца ПП-2.

Реологические свойства компонентов изучали при 200° с помощью автоматического капиллярного вискозиметра фирмы «Инстрон». Отношение длины капилляра к диаметру  $l/d = 40$ ,  $d = 1,27$  мм, угол входа 90°. Поправку Рабиновича вводили автоматически при расчете данных с помощью компьютера, входившего в состав прибора. Кривые течение исследованных полимеров изображены на рис. 1, а.

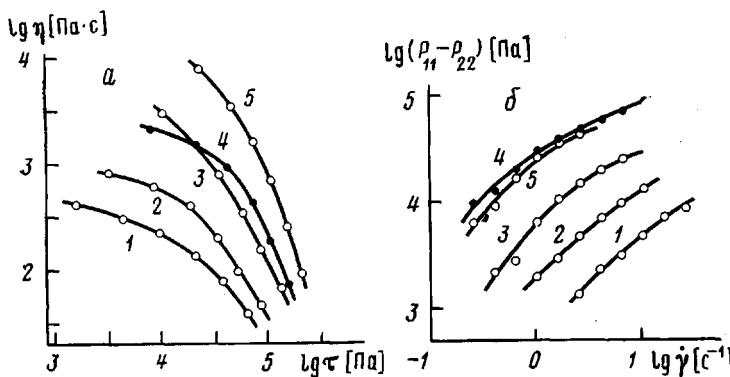


Рис. 1. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига (а) и главной разности нормальных напряжений от градиента скорости сдвига (б) при 200° для образцов ПП-4 (1), ПП-3 (2), ПП-2 (3), ПС (4) и ПП-1 (5)

Значения главной разности нормальных напряжений полимеров при 200° (рис. 1, б) измеряли прибором Реометрикс, представляющим собой аппарат типа конус – плоскость (угол конуса 0,04 рад).

Смещение и экструзию, а также измерение реологических свойств смесей ПП – ПС осуществляли в одношнековом экструдере фирмы «Брабендер» при 200°. Между капилляром и шнеком экструдера помещали статический миксер Коха, способствующий улучшению гомогенности композиций. Электронный датчик давления был расположен непосредственно перед входом в капилляр. В работе использовали три капилляра с диаметром 2,0 мм и отношением  $l/d=2,0; 11,0$  и  $20,0$ . Поправки, учитывающие потери давления во входовой зоне капилляра, необходимые для расчета корректных значений напряжения сдвига на стенке капилляра  $\tau_R$ , оценивали дифференциальным методом [10] с использованием данных для трех капилляров. Экструдаты принимали в воду комнатной температуры.

Сравнение структуры и свойств смесей ПП – ПС, если не оговорено особо, проводили при двух фиксированных напряжениях сдвига:  $2,0 \cdot 10^4$  и  $1,0 \cdot 10^5$  Па. Влияние исходной степени дисперсности на структуру смесей полимеров анализировали используя два типа композиций. «Грубые» смеси получали экструзией механической смеси гранул компонентов, «тонкие» – двукратным пропусканием композиции через экструдер. После первого пропускания через двухшнековый экструдер фирмы «Брабендер» при 190° и скорости вращения шнеков 30 об/мин экструдаты измельчали в скоростной лопастной мельнице и подвергали повторной экструзии на одношнековом экструдере при 200°.

Морфологию экструдатов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Стереоскан» фирмы «Кембридж Инструмент». Подготовка образцов заключалась в приготовлении поперечных и продольных сколов охлажденных в жидком азоте экструдатов и в напылении на поверхность разрушения в вакууме проводящего слоя золота.

Смеси полимеров получали комбинацией ПС с каждым из образцов ПП при объемном соотношении ПП : ПС = 25 : 75 и 15 : 85, причем значения эффективной вязкости компонентов подбирали так, что вязкость дисперсной фазы (ПП) была выше, примерно равна или ниже вязкости материала дисперсионной среды (ПС). Отношение величин вязкости материала дисперсной фазы и материала дисперсионной среды  $\mu = \eta_{\text{ПП}} / \eta_{\text{ПС}}$ , или соотношение вязкостей фаз компонентов, рассчитывали для всех исследованных композиций из данных рис. 1, а при двух фиксированных напряжениях сдвига. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1  
Характеристика образцов ПП\*

Образец	Индекс расплава	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_z/M_w$
ПП-1	0,51	3,9	–
ПП-2	4,15	2,4	2,25
ПП-3	21,7	1,6	3,20
ПП-4	50,0	1,1	3

Таблица 2  
Соотношение вязкостей фаз в смесях ПП – ПС

Смесь, №	Компоненты смеси	$\mu$	$\lg \mu$	$\mu$	$\lg \mu$
		$\tau_R = 2 \cdot 10^4$ Па	$\tau_R = 1 \cdot 10^5$ Па	$\tau_R = 2 \cdot 10^4$ Па	$\tau_R = 1 \cdot 10^5$ Па
1	ПП-1 – ПС	5,50	0,74	4,10	0,61
2	ПП-2 – ПС	1,00	0	0,55	-0,26
3	ПП-3 – ПС	0,25	-0,60	0,17	-0,76
4	ПП-4 – ПС	0,09	-1,03	0,11	-0,95

\* Данные Исследовательского центра фирмы «Шелл».

Примечание. Плотность всех образцов 0,905 г/см<sup>3</sup>.

Соотношение нормальных напряжений компонентов для соответствующих смесей ПП – ПС меняется симбатно соотношению вязкостей фаз, однако в данном случае эластичность ПС находится на уровне эластичности самого высоковязкого обраца ПП (рис. 1, б).

В работе принято следующее обозначение образцов. Первый буквенный символ означает: А – смеси с одностадийным, Б – смеси с двухстадийным смешением; второй числовой индекс указывает номер смеси в соответствии с табл. 2; третий – содержание ПП фпп в смеси (об.%). В некоторых случаях может присутствовать четвертый индекс, соответствующий величине напряжения сдвига при экструзии  $\tau_R \cdot 10^{-4}$ , Па: 1 –  $\leq 1,2$ ; 2 –  $\sim 2,0$ ; 3 –  $\sim 10,0$ ; 4 –  $> 10$ .

Анализ микрофотоснимков показывает, что при небольшом увеличении поперечные сколы практически всех исследованных экструдатов имеют спиралевидную структуру, показанную на рис. 2, а и представляющую собой некое чередование гладких и шероховатых зон. Это явление нами детально не исследовалось, однако было установлено, что обе зоны содержат частицы дисперсной фазы.

Обнаруженные в работе типы фазовых структур в смесях ПП – ПС можно грубо разделить [1] на волокнистые и слоистые (образования сферических или близких по форме к сферическим частиц не наблюдали). Слоистые образования, в свою очередь, могли быть представлены ленточными, слоистыми, разветвленными, в том числе сетчатыми, и капсулированными (окклюдированными) структурами. Представители названных типов фазовой структуры смесей ПП – ПС изображены на рис. 2, б–ж. Характерным для всех смесей является то, что ни один из типов фазовой структуры, за исключением волокнистого, не удалось получить в чистом виде: неизменным компонентом структуры во всех случаях были волокна ПП различного диаметра.

Наличие смешанных структур затрудняет четкую идентификацию доминирующего типа структуры и анализ влияния на него исследованных переменных. Для выявления характера этих зависимостей были проанализированы сотни микрофотографий; результаты анализа представлены в табл. 3. В первом вертикальном столбце таблицы приведены значения варьируемых переменных, во втором – количество проанализированных смесей  $N$  (параллельные испытания не учитывались) с данным значением варьируемого параметра без учета значений других параметров. В последующих столбцах, озаглавленных соответствующими типами структуры, приведено число образцов  $n$  и их доля в процентах от количества исследованных смесей с данным значением варьируемого параметра, характеризующихся наличием данного типа структуры. Например, из 21 исследованной смеси со значениями соотношения вязкостей фаз в интервале  $5,5 \geq \mu \geq 1,1$  (переменные фпп,  $l/d$ ,  $\tau_R$ , число циклов смешения могли иметь любые исследованные значения) девять образцов (или 43%) характеризуются наличием слоистых структур, в шести из них, что составляет 29% от числа исследованных смесей с данными значениями  $\mu$ , слоистая структура доминирует или ярко выражена.

Следует особо подчеркнуть, что приведенные в табл. 3 данные надо рассматривать лишь как качественную зависимость типа структуры от варьируемых параметров, поскольку при изменении одного из параметров значения остальных не зафиксированы. Представленные результаты отражают лишь тенденцию или вероятность образования того или иного типа фазовой структуры при данном значении варьируемого параметра, когда значения других параметров в исследованном интервале их величин не оговорены. Поясним это следующим примером. Образованию четко выраженной волокнистой структуры будут благоприятствовать значения соотношения вязкостей фаз в интервале  $5,5 \geq \mu \geq 1,1$ , уменьшение содержания ПП в смесях с 25 до 15 об.%, уменьшение  $l/d$  капилляра, снижение  $\tau_R$  в процессе экструзии в указанных в табл. 3 пределах и переход от одно- к двухстадийному процессу смешения или снижение начального размера частиц ПП в смесях.

Представленные в табл. 3 данные иллюстрируют характерные трудности, связанные с идентификацией типа фазовой структуры полимерных смесей, с которыми, как правило, встречается исследователь при анализе

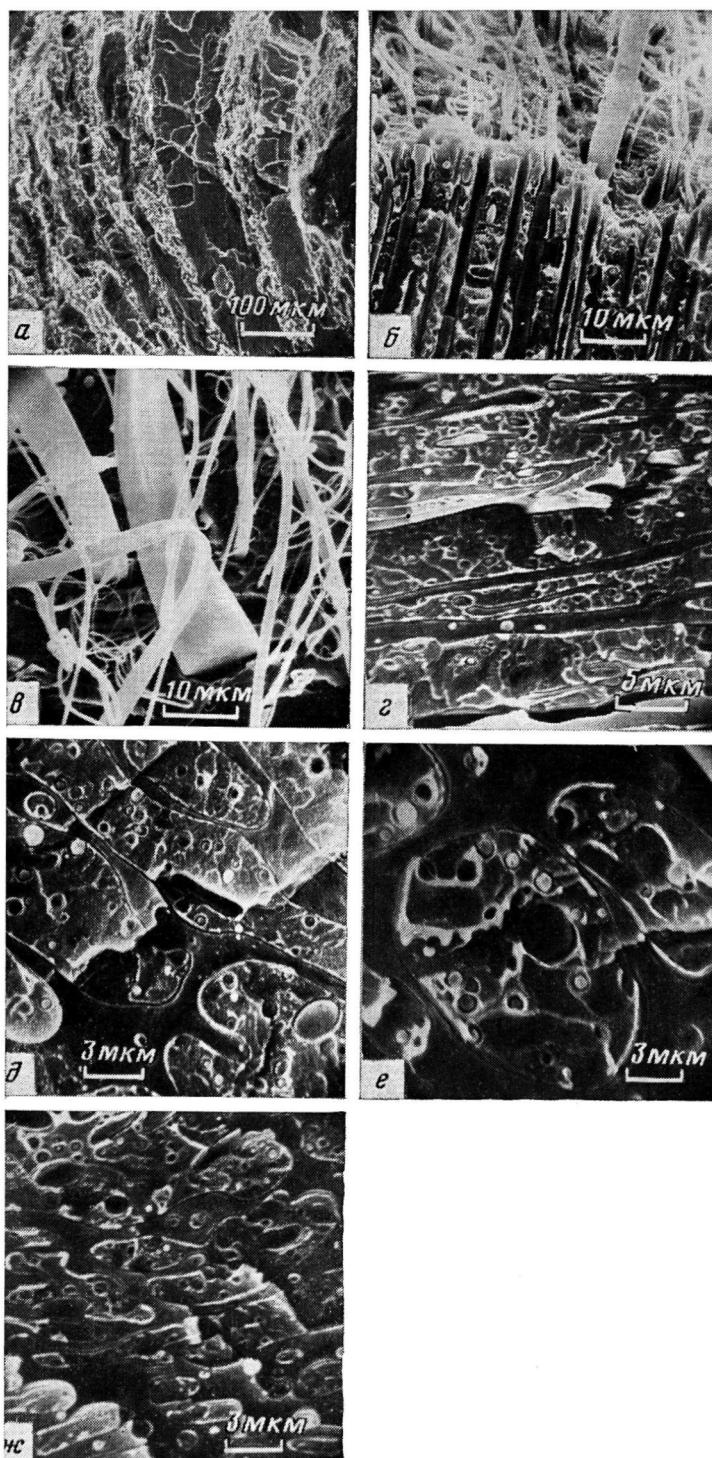


Рис. 2. Характерные фазовые структуры в экструдатах смесей ПП – ПС (поперечные сколы: *а* – типичный вид поверхности поперечного скола экструдата (смесь А3-15-2); *б* – волокнистая структура смеси Б2-15-1; *в* – ленты в смеси А1-25-1; *г* – слоистая структура (А1-25-2); *д* – звездообразные частицы в смеси А2-15-2; *е* – композиционные (окклюдируемые) частицы в смеси А3-25-1; *ж* – элементы сетчатой структуры в смеси А2-25-2)

Таблица 3

## Вероятность образования фазовых структур различного типа в смесях ПП - ПС

Варьируемый параметр	N	Преимущество волокна		Ленты		Слои		Развеянные (звездообразные) структуры		Сетчатая структура		Окклюдированные частицы											
				присутствуют	доминируют	присутствуют	доминируют	присутствуют	доминируют	присутствуют	доминируют	присутствуют	доминируют										
		n	n/N, %	n	n/N, %	n	n/N, %	n	n/N, %	n	n/N, %	n	n/N, %										
5,5 $\geq \mu \geq 1,1$ 0,5 $\leq \mu \leq 1,0$ 0,09 $< \mu < 0,5$	21 27 36	10 5 16	48 19 44	10 9 20	48 33 56	4 1 7	19 4 19	9 11 10	43 41 28	6 7 0	29 26 0	3 13 10	14 48 28	2 8 4	10 30 11	1 4 3	5 15 8	0 2 2	0 7 6	1 3 5	5 11 14	0 2 3	0 7 8
$\varphi_{\text{ПП}}=15\%$ $\varphi_{\text{ПП}}=25\%$	41 43	22 9	54 21	19 20	46 47	4 8	10 19	9 21	22 49	3 10	7 23	9 17	22 40	3 11	7 26	2 6	5 14	— —	— —	2 8	5 19	1 4	2 9
$l/d=2$ $l/d=11$ $l/d=20$	17 49 18	8 17 6	47 35 33	6 21 12	35 43 67	0 10 2	0 20 11	10 14 6	59 29 33	4 7 2	24 14 11	5 14 17	29 29 39	1 11 3	6 26 17	0 5 3	0 10 17	0 2 2	0 4 11	2 5 3	12 10 17	0 3 2	0 6 11
$0,5 \cdot 10^4 < \tau_R \leq 3 \cdot 10^4$ Па $2 \cdot 10^5 > \tau_R > 3 \cdot 10^4$ Па	31 53	20 11	65 21	15 24	48 45	4 8	13 15	1 29	3 55	1 12	3 23	8 18	26 34	5 9	16 17	2 6	6 11	2 2	6 4	7 3	22 6	4 1	13 2
Смешение одностадийное двухстадийное	50 34	14 17	28 50	25 14	50 41	5 7	10 21	21 9	42 26	10 3	20 9	17 9	34 26	8 6	16 18	7 1	14 3	4 0	8 0	8 2	16 6	5 0	10 0

микрофотоснимков. В этом случае правильный вывод может быть сделан лишь на основе большого числа данных. Попытаемся проанализировать влияние вязкоупругих свойств компонентов и параметров процесса экструзии на тип структуры смесей ПП – ПС.

**Соотношение вязкоупругих свойств компонентов.** Известно, что тип фазовой структуры смесей в существенной мере определяется соотношением вязкоупругих характеристик компонентов, причем в соответствии с работой [1] основным параметром является величина соотношения не вязкостей, а нормальных напряжений фаз. Важную роль в формировании фазовой структуры играют также динамическое межфазное натяжение и начальный размер частиц дисперсной фазы. В нашем случае эффекты соотношения величин вязкости и эластичности фаз смесей разделить невозможно, так как с увеличением молекулярной массы ПП растут как вязкость, так и эластичность дисперсной фазы (рис. 1). Поэтому параметр  $\mu$  следует рассматривать как двухфакторную переменную, отражающую влияние на фазовую структуру как вязкости, так и нормальных напряжений.

Можно полагать, что чем больше интервал варьирования соотношения вязкоупругих свойств фаз (в нашем случае  $\mu$ ), тем четче должно быть различие между типами структуры полимерных смесей. В этой работе величина  $\mu$  менялась в диапазоне двух десятичных порядков; примерно в этом же интервале меняется и величина отношения нормальных напряжений фаз. Тем не менее наблюдали, как правило, образование смешанных типов структуры.

Согласно работе [1], динамическое межфазное натяжение в пуазейлевском потоке для полимерных эмульсий с частицами фазы А в матрице фазы В  $\gamma_{AB}$  или частицами фазы В в матрице фазы А  $\gamma_{BA}$  выражается уравнениями

$$\gamma_{AB} = \gamma_{AB}^0 + \frac{1}{6} R_A [(P_2)_A - (P_2)_B] \quad (1)$$

$$\gamma_{BA} = \gamma_{AB}^0 - \frac{1}{6} R_B [(P_2)_A - (P_2)_B], \quad (2)$$

где  $\gamma_{ij}^0$  – межфазное натяжение в отсутствие потока;  $(P_2)_i$  – главная разность нормальных напряжений;  $R_i$  – радиус частиц дисперсной фазы. Дискретные сферические или вытянутые частицы образуются при условии  $\gamma_{ij} \geq 0$ , в противном случае материал дисперсной фазы растекается в матрице в виде слоев. Условие  $\gamma_{ij} \geq 0$  удовлетворяется при

$$(P_2)_A - (P_2)_B > 0 \quad (3)$$

или

$$\gamma_{AB}^0 > + \frac{1}{6} R_A [(P_2)_A - (P_2)_B] \quad (4)$$

Отсюда ясно, что при  $(P_2)_A > (P_2)_B$  фаза А всегда распределена в фазе В в виде дискретных частиц. Образование дискретных частиц компонента В в матрице А при соблюдении условия (3) возможно в случае

$$R_B \leq 6\gamma_{AB}^0 / [(P_2)_A - (P_2)_B], \quad (5)$$

т. е. при достаточно малом начальном размере частиц, равном для широкораспространенных полимеров  $R_B \leq 1-0,1$  мкм [1].

Если принять в нашем случае, что фаза А – это ПП, а фаза В – ПС, то, как следует из данных рис. 1, б,  $(P_2)_{PP} - (P_2)_{PS} < 0$  и второй член в правой части уравнения (1) также меньше нуля. Отсюда ясно, что дискретные частицы ПП в фазе ПС будут образовываться при выполнении условия (4), т. е. при  $R_A \leq 1-0,1$  мкм. При большем начальном радиусе частиц течение полимерной эмульсии ПП – ПС будет сопровождаться образованием слоистых структур.

Диспергирование одного полимера в другом включает как процессы собственно диспергирования, приводящие к повышению степени дисперсности композиции, так и обратные процессы коалесценции капель дисперсной фазы. Поэтому в любой момент времени в канале экструдера или в смесительном объеме другого аппарата можно обнаружить частицы дисперсной фазы различного размера [4]. При последующем продавливании такой полидисперсной композиции через капилляр (при условии, что эла-

стичность частиц меньше эластичности дисперсионной среды) мелкие частицы будут деформироваться в потоке с образованием более или менее вытянутых нитей, а крупные частицы будут растекаться в матрице с образованием слоистых структур (лент, слоев и т. д.).

Таким образом, на основании теории Ваноэна можно сделать вывод о том, что экструзия смеси полимеров, в которой эластичность среды выше эластичности дисперсной фазы (что характерно для рассматриваемого случая), должна приводить к образованию фазовой структуры смешанного типа, сочетающей в себе волокнистые и слоистые структуры. Этот вывод хорошо согласуется с полученными нами данными (табл. 3; рис. 2, б–ж). Подтвердился также вывод Ваноэна о том, что при прочих равных условиях тип структуры полимерной смеси определяется величиной отношения нормальных напряжений фаз. Из 21 исследованной смеси с  $\mu > 1$  (табл. 3) десять (или 48%) обнаружили присутствие ленточных и девять (43%) – присутствие слоистых структур. Таким образом, при  $(P_2)_{\text{пп}} < (P_2)_{\text{пс}}$  даже заметно более высокая по сравнению с ПС вязкость ПП не препятствует формированию слоистых структур.

Наиболее «чистая» волокнистая структура обнаружена в смесях ПС с наименее вязким и наименее эластичным образцом ПП. В этом можно убедиться при рассмотрении микроснимков на рис. 2, б и 3, г и данных табл. 3 ( $\mu < 0,5$ ). Особенно эффективно волокнистая структура формировалась при  $\mu = 0,09$  (смесь 4) и невысоких напряжениях сдвига. Учитывая, что в этих смесях было достаточно много частиц диаметром 1–10 мкм, трудно объяснить отмеченный эффект с позиций теории Ваноэна, предсказывающей для данного случая образование слоистых структур. Однако в пользу теории свидетельствует наличие очень крупных частиц ПП, которые все-таки имеют тенденцию к растеканию (рис. 3, г). Видимо, критерий  $R_{\text{пп}} \leq 1–0,1$  мкм является грубо ориентировочным.

Более детальную информацию о влиянии комплексного параметра  $\mu$  на фазовую структуру смесей ПП : ПС=25 : 75, полученных экструзией через капилляр с  $l/d=20$  при  $\tau_r=2 \cdot 10^4$  Па, могут дать типичные для этих условий микрофотографии, представленные на рис. 3, и данные табл. 3. Структура смесей с  $\mu=5,5$  характеризуется наличием волокон различного диаметра с небольшим количеством лент или слов (рис. 3, а). В центре экструдата присутствуют преимущественно волокна ПП; ближе к периферии, где локальные напряжения сдвига повышаются, можно встретить частицы в форме лент (рис. 2, е) или вырожденных непротяженных слоев. Снижение вязкости и эластичности ПП способствует усложнению формы слоистых структур: образуются частицы ПП в форме морских звезд (рис. 3, б) или сложных разветвлений, идущих, как правило, от более крупных ядер в разные стороны. Особенность подобных структур состоит в том, что они являются достаточно протяженными в направлении продольной оси экструдата (рис. 3, д). В области значений  $0,5 < \mu < 1,0$  становится возможным образование окклюдированных и даже элементов сетчатых (рис. 2, ж) структур. Еще более сложный характер фазовой структуры свойствен смесям 3 с  $\mu=0,17–0,25$ . Анализ микроснимков показал, что большинство этих смесей характеризуется присутствием окклюдированных частиц (рис. 2, е, 3, в). Как уже отмечалось, морфология смесей 4 отличается преимущественно волокнистой структурой (рис. 3, г). Лишь очень крупные частицы ПП проявляют склонность к формированию достаточно грубых лент неправильной формы. Образование слоистой структуры, подобной изображенной на рис. 2, г, для этих смесей в целом нетипично.

Из представленного анализа следует, что вязкоупругие свойства полимерных компонентов заметно влияют на фазовую структуру и форму частиц дисперсной фазы в исследованных смесях ПП – ПС. Теоретический анализ показал, что для рассматриваемого случая более эластичной дисперсионной среды всегда характерно формирование смешанного волокнисто-слоистого типа структуры. Параметр  $\mu$  оказывает влияние на форму частиц дисперсной фазы: слоистые образования представлены большим многообразием фазовых структур.

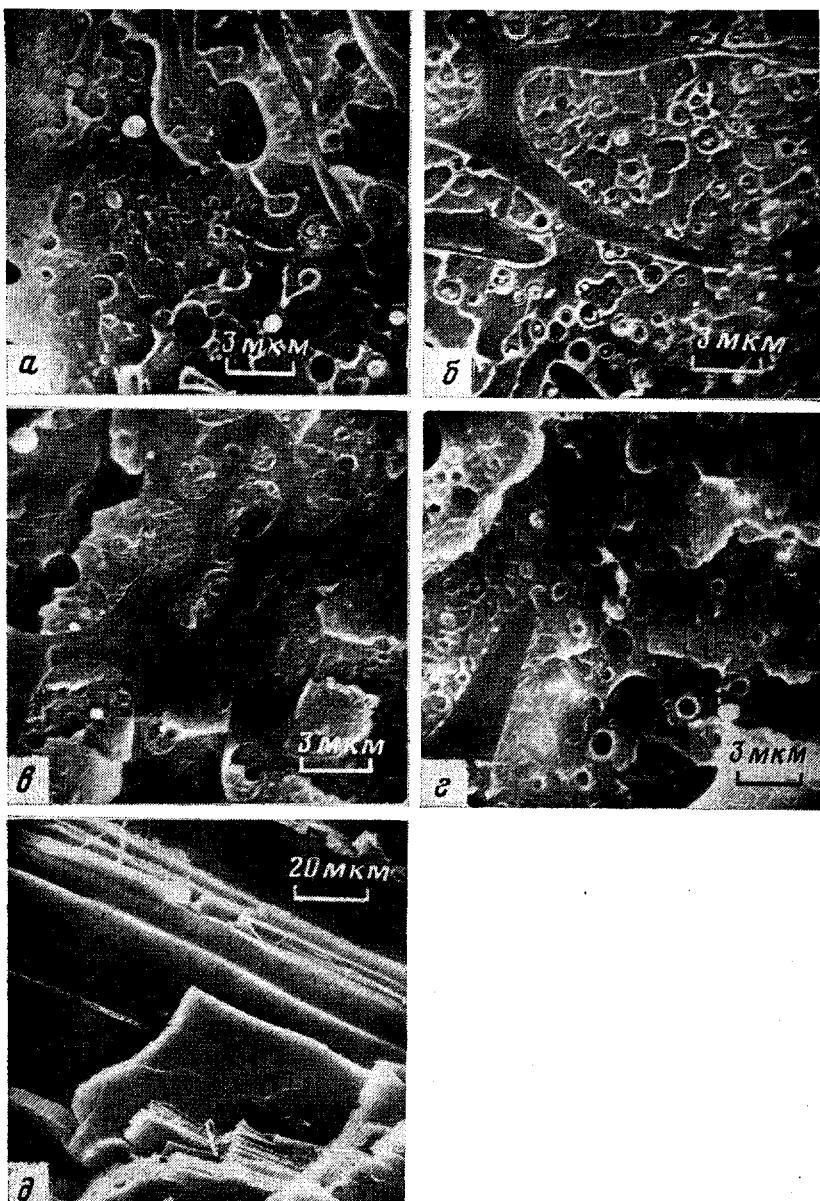


Рис. 3. Влияние величины  $\mu$  на фазовую структуру на примере смесей ПП:ПС = 25 : 75, полученных одностадийным смешением при  $\tau_R = 2 \cdot 10^4$  Па и  $l/d = 20$ . Соотношение вязкостей фаз 5,5 (а); 1,0 (б); 0,25 (в) и 0,09 (г); д — продольный скол экструдата смеси с  $\mu = 1,0$

**Соотношение компонентов.** Влияние содержания дисперсной фазы на тип структуры смесей может быть выражено через размер частиц, являющейся прямой функцией соотношения компонентов. Из данных табл. 3 следует вывод о том, что уменьшение содержания ПП (т. е. уменьшение размера частиц) благоприятствует образованию преимущественно волокнистой структуры, а увеличение содержания ПП — формированию различного вида слоистых структур. Понятно, что в системе с большим содержанием ПП, являющейся более грубодисперсной, содержится большее количество крупных частиц с  $R_{\text{пп}} > 1 - 0,1$  мкм, способных к образованию слоистой структуры. Интересно отметить, что вероятность образования лент, условно отделяющих волокнистую структуру от слоистой и представляющих собой наименее сложный элемент в иерархии слоистых структур, практически не зависит от соотношения компонентов смеси (табл. 3).

**Отношение длины капилляра к диаметру.** Попытки оценить влияние величины отношения  $l/d$  капилляра на тип структуры, форму и размер частиц дисперсной фазы предпринимались для всех исследованных смесей при фиксированных значениях других переменных. В полном соответствии с выводами Ваноэна [1] тип структуры смесей ПП – ПС не зависел от длины капилляра. Пожалуй, стоит лишь отметить несколько большую эффективность коротких капилляров в формировании «чистой» волокнистой структуры. Длина капилляра оказывала влияние на форму слоистых частиц и их размеры (табл. 3).

**Напряжение сдвига.** Несмотря на детальный анализ многочисленных микроснимков, мы не смогли прийти к однозначному выводу о наличии зависимости между напряжением сдвига и типом фазовой структуры смесей ПП – ПС (результаты работы [1] свидетельствуют об отсутствии такой). Это обусловлено прежде всего смешанным типом структуры, характерным для большинства исследованных композиций и затрудняющим четкую трактовку результатов анализа.

Данные табл. 3 свидетельствуют о влиянии  $\tau_R$  на относительное содержание волокнистого и слоистого типов структуры в смесях: увеличение  $\tau_R$  благоприятствует обогащению смесей слоистыми, а уменьшение  $\tau_R$  – волокнистыми структурами. Примеры влияния  $\tau_R$  на морфологию образцов смеси 2 ( $l/d=11$ ) представлены на рис. 4. С одной стороны, тип структуры в целом, характеризующийся наличием слоистых частиц ПП, не зависит от  $\tau_R$ , с другой – очевиден эффект обогащения структуры смеси слоистыми частицами при повышении напряжения сдвига в капилляре (ср. рис. 4, а и 4, в).

**Предварительное смешение.** Полагали, что качество смешения окажет влияние на фазовую структуру через размер частиц, поскольку предварительное перемешивание сопровождается, как правило, повышением степени дисперсности композиций. Таким образом, этот параметр может служить дополнительной самостоятельной переменной, с помощью которой можно проверить выводы, сделанные ранее относительно влияния на тип фазовой структуры соотношения компонентов. Понятно, что переход от одно- к двухстадийному процессу смешения и уменьшение содержания ПП в смесях должны оказывать идентичное влияние на фазовую структуру. Данные табл. 3 полностью подтверждают это предположение. Хорошее качественное согласие результатов двух независимых опытов свидетельствует о том, что данные табл. 3 адекватно отражают общие тенденции во влиянии исследованных переменных на структуру смесей ПП – ПС.

При переходе к двухстадийному смешению заметно снижается доля разветвленных, сетчатых, окклюдированных и в целом слоистых структур. По-видимому, при одностадийном смешении по крайней мере часть этих структур не является «равновесной», т. е. обусловлена не развивающимися в полной мере процессами течения двухфазной системы или, другими словами, незавершенностью смешения. (Процесс смешения следует считать завершенным в момент, когда фазовая структура перестает зависеть от продолжительности смешения [3].) Например, на начальных стадиях смешения крупные частицы дисперсной фазы, существенно деформируясь в потоке, могут контактировать между собой с образованием элементов сетчатых структур. В дальнейшем такие анизометричные частицы, формировавшие сетку, разрушаются вследствие более равномерного распределения материала дисперсной фазы в объеме матрицы с образованием дискретных структур.

Зависимость микроструктуры образцов смеси 2, подвергнутых предварительному смешению, от параметра  $\mu$  (при фиксированных других переменных) представлена качественно микрофотографиями на рис. 5. При сравнении этой серии фотоснимков с рис. 3 (одностадийное смешение) становится ясно, что предварительное смешение приводит к повышению степени дисперсности и к снижению доли разветвленных и окклюдированных частиц (особенно при  $\mu=0,25$ ; рис. 3, в и 5, в) при сохранении неизменным типа фазовой структуры.

**Устойчивость дисперсной структуры.** Получение смесей полимеров с

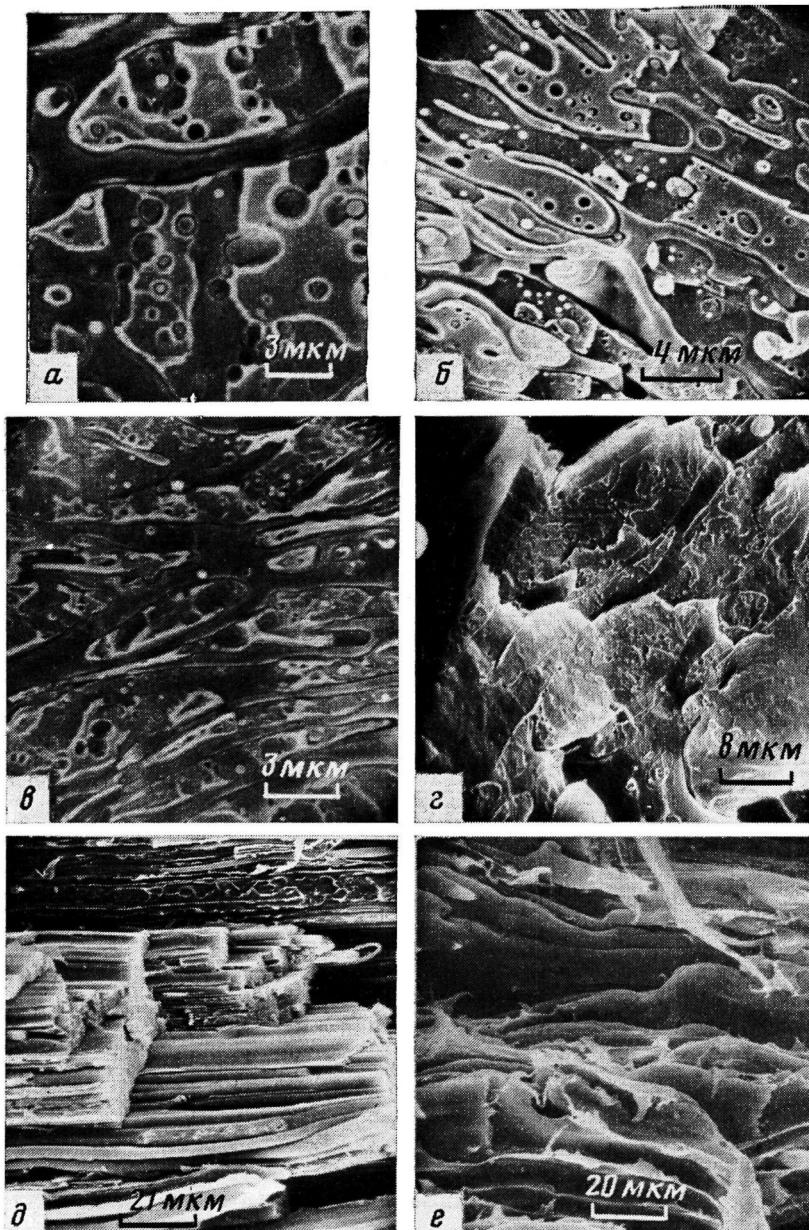


Рис. 4. Влияние напряжения сдвига в процессе экструзии на фазовую структуру образцов смеси А2-25 ( $l/d=11$ ). Напряжение сдвига в капилляре  $\tau_R \cdot 10^{-4} = 2,0$  (а, д); 4,4 (б); 9,3 (в, е) и 16,0 Па (г); а-г — поперечные; д, е — продольные сколы с экструдатов

анизометричной формой частиц дисперсной фазы неизменно связано с вопросом относительно их устойчивости при термическом воздействии. Известно, что в вязкотекучем состоянии подобные системы характеризуются ограниченной устойчивостью: волокна дисперсной фазы самопроизвольно распадаются на дискретные капельки [2, 4, 11] в соответствии с волновым рэлеевским механизмом астабилизации жидких нитей. Распад волокон дисперсной фазы может произойти как в процессе течения полимерной эмульсии, так и при остывании или отжиге экструдатов [4] и тем быстрее, чем ниже вязкость обеих фаз и (или) меньше диаметр волокна.

В этой работе наблюдали разрушение волокон ПП в матрице ПС как при остывании или течении (эти эффекты не разделяли) (рис. 6, а), так и в процессе отжига экструдатов (рис. 6, б), осуществлявшемся при 175°

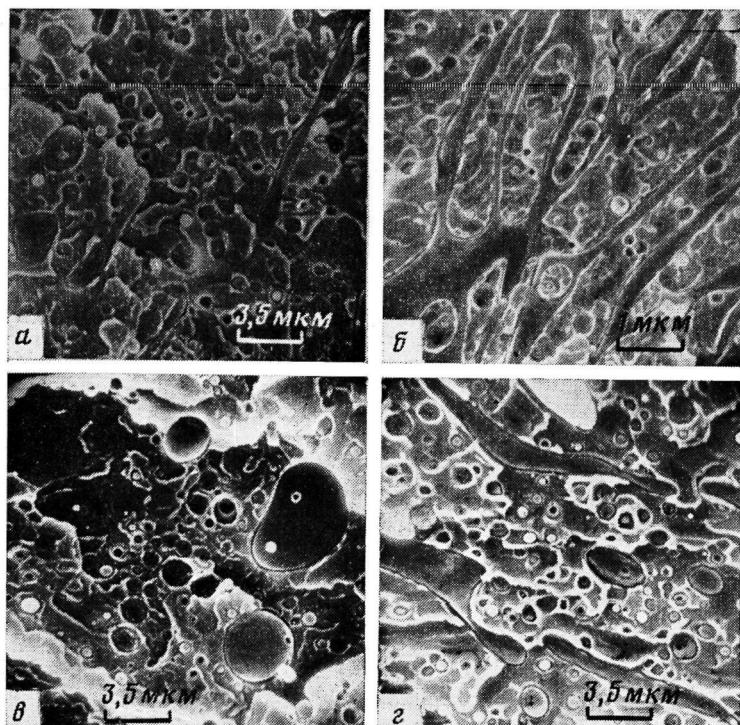


Рис. 5. Структура экструдатов, полученных двухстадийным смешением композиций 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г). Соотношение компонентов ПП : ПС = 25 : 75;  $\tau_R = 2 \cdot 10^4$  Па;  $l/d = 11$

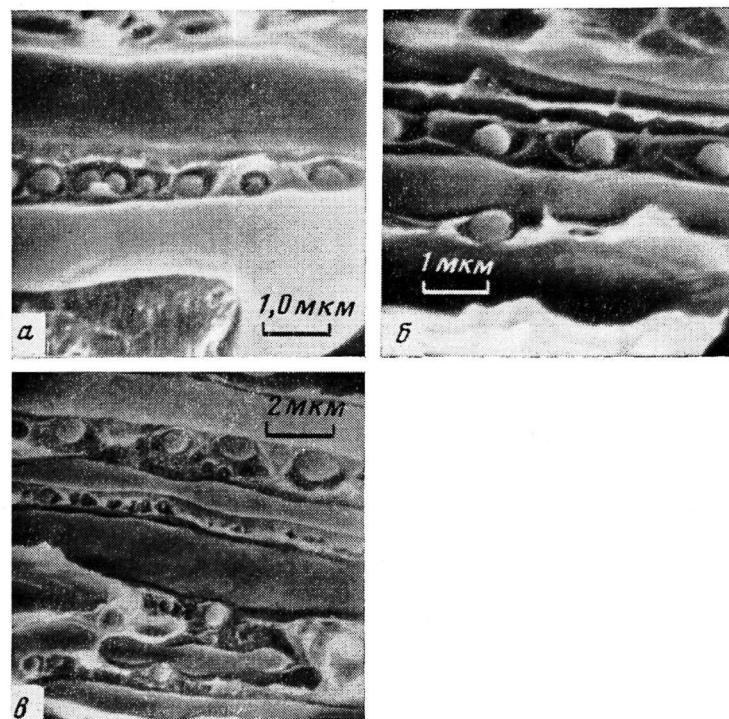


Рис. 6. Самопроизвольное разрушение волокон дисперсной фазы в образцах смеси Б2-25-4 ( $l/d = 11$ ) в отсутствие отжига (а) и при отжиге в течение 12 мин при  $175^\circ$  (б, в)

в силиконовой бане в течение нескольких минут (до 1 ч). На микрофотографиях рис. 6 видны цепочки капель, образовавшихся вследствие самопроизвольного распада волокон ПП. Поскольку экструдаты принимали в холодную воду, период остывания материала был достаточно коротким и разрушались лишь самые тонкие волокна, имеющие самые короткие времена жизни (рис. 6, а). Не исключено также, что эти волокна разрушились еще в процессе течения, однако вероятность такого явления невелика: сокращение до минимума интервала времени с момента выхода материала из головки экструдера до достижения им поверхности воды приводило к явному сокращению доли разрушившихся волокон ПП. С увеличением продолжительности отжига экструдатов разрушение затрагивает все более толстые волокна. Об этом можно судить по данным на рис. 6, в, на котором рядом с цепочкой капель видно волокно большего диаметра с развитой варикозной поверхностью, свидетельствующей о незавершившемся в течение данного времени отжига (12 мин) процессе разрушения.

При понижении температуры вязкость системы возрастает, обуславливая резкое увеличение устойчивости волокон. При нормальных температурах эксплуатации рассматриваемые системы имеют неограниченную устойчивость. Интересно отметить, что нам ни разу не пришлось наблюдать самопроизвольного разрушения лент или слоев.

Авторы признательны В. Н. Кулезневу за участие в обсуждении результатов работы и выражают искреннюю благодарность проф. Р. Т. Вудхамсу и Ч. И. Чейфи за помощь в организации работы, сотрудникам Исследовательского центра фирмы «Шелл Канада Лимитед» за предоставленные образцы ПП и их испытание, а также проф. М. Р. Камалу, любезно предоставившему возможность испытать вязкоупругие свойства полимеров на приборе «Реометрикс».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vanoen H. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 40, № 3, p. 448.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
3. Кулезнев В. Н., Грачев А. В., Мирошников Ю. П. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 2, с. 265.
4. Мирошников Ю. П., Гольман А. М., Кулезнев В. Н. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 6, с. 1120.
5. Дебренко М. В., Аблазова Т. И., Юдин А. В., Виноградов Г. В. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 1, с. 200; Krasnikova N. P., Kotova E. V., Vinogradov G. V., Pelzbauer Z. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 10, p. 2081.
6. Барамбайм Н. К., Ракитянский В. Ф. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 1, с. 129.
7. Han C. D., Yu T. S. Polymer Engng Sci., 1972, v. 12, № 2, p. 81.
8. White J. L., Ufford R. S., Dharod K. R., Price R. L. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 6, p. 1313.
9. Мирошников Ю. П., Михайловская Т. Н., Кулезнев В. Н. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 1, с. 62.
10. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 26.
11. Мирошников Ю. П., Каминский М. Л., Кулезнев В. Н. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 6, с. 1112.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова  
Отдел химической технологии и прикладной химии Торонтского ун-та, Канада

Поступила в редакцию  
29.I.1981

#### MORPHOLOGY OF EXTRUDED POLYPROPYLENE — POLYSTYRENE BLENDS

*Miroshnikov Yu. P., Williams H. L.*

#### Summary

The dependence of the phase structure of PP—PS blends prepared by extrusion at 200° on the ratio of viscosity values and normal stresses of phases, components ratio, initial dispersity of blends, as well as on the capillary length and on the shear stress in the course of extrusion has been studied. In accordance with Vanoen theory in this system where the elasticity of dispersive medium (PS) is higher than the elasticity of disperse phase (PP) the mixed fiber-lamellar type of the structure is formed. The lamellar morphology is characterized by the wide variety of structures: tape-like, lamellar, star-like, network, occluded. The effect of studied parameters on the possibility of the formation of each type of the phase structure of PP—PS blends is discussed. The possibility of the spontaneous fracture of fibers of the disperse phase at annealing of extrudates is shown.