

7. Кузенко Л. И., Славецкая П. А., Кленкова Н. И. Журн. прикл. химии, 1975, т. 48, № 2, 475.
8. Atkins E. D. T., Fulton W. S., Mills M. J. Tappi Conf. Papers. V Internat. Dissolving Palps Conf. Vienna, 1980, p. 208.
9. Zugemauer P., Vogt U. Makromolek. Chem., 1983, B. 184, № 8, S. 1749.
10. Gutknecht W. Diplomarbeit, Institut fur Physikalische Chemie der TU Clausthal, 1983.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XII.1984

УДК 541.64:539.3

О КРИТИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Сизевич Т. И., Щебренко М. В.

Данная работа относится к проблеме получения ультратонких синтетических волокон из расплавов смесей полимеров. Цель работы — исследование вязкоупругих свойств расплавов и структурообразования в экструдатах смесей полимеров различной химической природы в критических режимах деформирования.

Исследовали смеси ПЭ (ПЭВП П-4040-Л (ГОСТ 16330-77)) со спирторастворимым сополиамидом (ПА 6/66 (ТУ 6-06-081-152-75)) (ПЭ СПА); ПП (ТУ 6-05-1105-78) с сополиамидом (ПП СПА) и ПОМ (СФД (ТУ 6-05-1543-79)) с сополиамидом (ПОМ СПА). ПОМ и полиолефины отличаются не только химической природой, но и степенью взаимодействия с матричным полимером, что позволило оценить влияние природы волокнообразующего полимера на процесс специфического волокнообразования. Вязкоупругие свойства расплавов смесей полимеров и процессы структурообразования оценивали по общепринятым методикам [1, 2].

Соотношение вязкостей расплавов волокнообразующего и матричного полимеров η_1/η_2 в смеси — определяющий параметр специфического волокнообразования, и при соотношении η_1/η_2 , существенно отличающемся от единицы, ультратонкие волокна не образуются [3]. Промышленные ПЭ и ПП характеризуются широким ММР, неньютоновским режимом течения и повышенной вязкостью расплава. Поэтому регулирование процесса структурообразования в смесях, содержащих ПЭ и ПП, возможно изменением напряжения сдвига τ вследствие различия в степени проявления аномалии вязкости расплавов полиолефинов и СПА. С повышением напряжения сдвига соотношение η_1/η_2 уменьшается и при $\tau = 10^5$ Па достигает единицы (рис. 1). В этом случае весь содержащийся в смеси полиолефин расходуется на образование ультратонких волокон.

Повышение τ приводит к достижению критических режимов деформирования, характеризующихся нарушением цилиндричности экструдата. Однако и в этих условиях возникает специфическое волокнообразование, волокна сохраняют стабильность в потоке, располагаясь по линиям искажения поверхности экструдата. Расплавы смесей полимеров при сдвиговом деформировании ведут себя подобно полимерам с широким ММР, для которых по кривой течения определение критических параметров деформирования затруднено. Поэтому τ_{kp} и $\dot{\gamma}_{kp}$ могут быть оценены по появлению нарушения цилиндричности экструдата. Исходя из изложенного выше, критические режимы деформирования следует рекомендовать для переработки расплавов смесей полиолефинов с сополиамидаами с целью получения ультратонких волокон и изделий из них, так как

существующее экструзионное оборудование позволяет реализовать указанный диапазон напряжений сдвига.

Известно, что разбухание B экструдата — проявление упругих деформаций во входовой зоне и в канале формующей насадки. Поэтому измерение B используют для расчета параметров высокомодульности. Однако диаметр экструдата существенно зависит от условий приема волокна, и для получения корректных данных необходимо использовать равновесную величину разбухания экструдата. Для обеспечения полной релаксации необходим отжиг экструдатов полимеров и смесей полимеров при

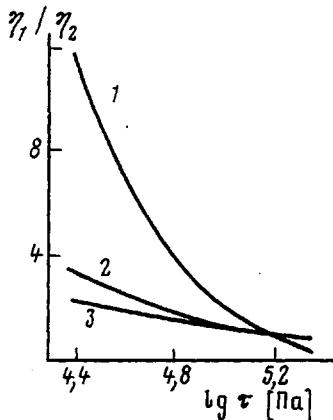


Рис. 1

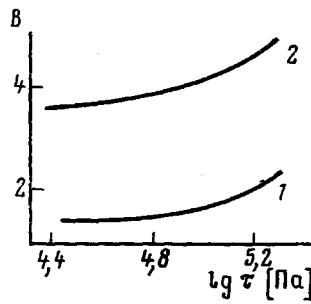


Рис. 2

Рис. 1. Влияние напряжения сдвига на соотношение вязкостей расплавов волокнообразующего и матричного компонентов в смесях СПА с ПЭ (1), ПП (2) и ПОМ (3)

Рис. 2. Величина разбухания экструдата смеси ПП – СПА без отжига (1) и после отжига (2)

температуре выше температуры плавления кристаллической фазы в среде с определенными свойствами [2, 4–6].

В некоторых работах [7, 8] высказано мнение о том, что при формировании волокон из расплавов смесей полимеров расширение струи завершается за десятые доли секунды, и отжиг неизбежно должен приводить к некорректным результатам, так как в процессе отжига происходит изменение формы и характера полимера дисперсионной фазы в дисперсионной среде. Авторы работ [7, 8] поэтому считают, что при расчете параметров высокомодульности правомерно использование величины разбухания без отжига. С такой точкой зрения нельзя согласиться, так как именно изменение формы и характера распределения полимера дисперсионной фазы (волокнообразующего) свидетельствует о полной релаксации напряжений и деформаций, накопленных при течении. Кроме того, эластичность расплавов смесей может быть соизмерима с эластичностью каучуков, время релаксации напряжений в которых составляет от 5 до 200 с [9].

Считается, что релаксация напряжений и деформаций в расплавах смесей полимеров по выходе из формующей насадки происходит в две стадии: сначала релаксирует матричный полимер, а затем — полимер дисперсионной фазы, и процесс полной релаксации растянут во времени. Полученные в данной работе экспериментальные данные показали, что в диапазоне значений τ , близком к критическим режимам деформирования расплавов исследованных полимеров и их смесей, разбухание отожженного экструдата превышает в 2 раза B экструдатов без отжига для смесей, содержащих полиолефины, и в 5 раз для смесей, содержащих ПОМ (рис. 2). Так как разбухание — один из критериев процесса специфи-

ческого волокнообразования [2], его величина зависит от природы и свойств волокнообразующего компонента. Несмотря на низкую эластичность ПОМ и СПА ($B=1,2-1,4$) по сравнению с полиолефинами ($B=1,4-3,0$), для экструдатов смесей ПОМ – СПА характерна такая же величина разбухания, как и для экструдатов смесей полиолефин – сополиамид ($B=3,4-4,0$). Это свидетельствует о том, что волокнообразование протекает лучше в смеси ПОМ – СПА, характеризующейся интенсивным взаимодействием компонентов в межфазном слое.

Переработка расплавов индивидуальных полимеров и их смесей неизбежно связана с продольным течением. В технологии химических волокон, например, такое деформирование реализуется при фильтрной вытяжке струй расплава, вытекающих из фильтры. По величине максимально возможной фильтрной вытяжки λ_{\max} оценивают прядомость как способность к продольной деформации. Для расплавов смесей полимеров продольное деформирование осложняется многофазностью системы и явлениями на границе раздела фаз. Полимеры со слабой адгезией на межкомпонентной границе (полиолефины и сополиамид) могут деформироваться по-разному в поле продольного градиента скорости.

Одним из способов увеличения протяженности межфазного слоя, а значит, и степени взаимодействия компонентов в нем, является повышение степени диспергирования полимера дисперсной фазы. Это подтверждается результатами выполненных исследований по продольному деформированию расплавов изученных смесей после повторного экструдирования, приводящего к повышению степени диспергирования полимеров в смеси [10]. Это иллюстрируется следующими данными, где величины в числителе относятся к исходной смеси порошкообразных полимеров, а в знаменателе – к смеси при повторной экструзии.

Состав смеси (20 : 80)	ПЭ–СПА	ПИ–СПА	ПОМ–СПА
λ_{\max}	56/71	31/82	556/160

Для смесей полимеров со слабым взаимодействием компонентов λ_{\max} для повторно экструдированных образцов возрастает. В случае смесей ПОМ – СПА, где компоненты образуют водородные связи в межкомпонентном слое, повышение степени диспергирования ПОМ, наоборот, уменьшает λ_{\max} вследствие увеличения количества водородных связей. Поэтому повышение степени диспергирования не всегда положительный фактор при переработке расплавов смесей полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аблазова Т. И., Цебренко М. В., Виноградов Г. В., Ярлыков Б. В., Юдин А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 17, № 6, с. 1385.
2. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Юдин А. В., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 420.
3. Tsebrenko M. V., Rezanova N. M., Vinogradov G. V. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 15, p. 1023.
4. Мендельсон Р. А., Фингер Р. Л., Бэгли Е. Б. В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974, с. 270.
5. Фихман В. Д., Радушкевич Б. В., Напасников В. П. Хим. волокна, 1979, № 4, с. 21.
6. Виноградов Г. В., Исаев А. И., Бризецкий В. И., Подольский Ю. Я., Малкин А. Я., Забугина М. П. Механика полимеров, 1977, № 1, с. 116.
7. Романкевич О. В., Френкель С. Я. Композиционные полимерные материалы, 1982, вып. 14, с. 6.
8. Романкевич О. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1130.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 342.
10. Jakob M., Cebrenko M. W., Yudin A. W., Winogradow G. W. Faserforsch und Textiltechn., 1976, B. 27, № 3, S. 333.

Киевский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
24.XII.1984