

УДК 541.64:532.54:536.7

**ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ СМЕСЕЙ
ПОЛИПРОПИЛЕН — ПОЛИСТИРОЛ С КОАКСИАЛЬНОЙ
ФАЗОВОЙ СТРУКТУРОЙ**

Мирошников Ю. П., Андреева Е. Н.

Измеряли эффективную вязкость смесей полимеров с коаксиальной (телескопической) фазовой структурой, полученной в процессе капиллярной экструзии пакета чередующихся по высоте дисков ПП и ПС. Проанализировано влияние соотношения вязкостей фаз полимеров, толщины исходных дисков ПП и ПС и напряжения сдвига на текучесть смесей. Обнаружено значительное (до 17-кратного) снижение эффективной вязкости композиций по сравнению с вязкостью наименее вязкого из полимеров, что объяснено скольжением компонентов по границам раздела фаз.

Несмотря на то что переработка смесей несовместимых полимеров: прочно вошла в повседневную практику, закономерности реологического поведения таких систем во многих случаях не выяснены. Можно привести немало примеров неоднозначности результатов реологических испытаний, значительного изменения свойств смесей в результате несущественных, на первый взгляд, изменений условий переработки. Главная причина подобных эффектов — изменение фазовой структуры смесей несовместимых полимеров в процессе приготовления материала или изделия, поэтому актуально исследование влияния параметров дисперсной структуры на реологические свойства смесей полимеров.

В настоящей работе исследовали зависимость вязкости от параметров телескопической (коаксиальной) фазовой структуры смесей ПП — ПС. Такие смеси являются хорошими моделями, позволяющими контролировать исходную степень дисперсности и изменение структурных параметров в процессе экструзии.

Исследовали промышленный блочный ПС и четыре образца изотактического ПП с различной ММ (табл. 1). Реологические свойства ПП, ПС и их смесей изучали с помощью капиллярного вискозиметра МВ-2 при 190°.

Заполнение резервуара вискозиметра диаметром 10 мм индивидуальными полимерами осуществляли следующим образом. Методом горячего прессования получали пластины ПП и ПС толщиной h 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 мм, из которых круглым штанговым ножом вырубали диски диаметром 9,5 мм. Диски обоих полимеров загружали в резервуар так, чтобы они чередовались по высоте (рис. 1, а). Количество и толщина дисков ПП и ПС были одинаковыми, поэтому соотношение компонентов в

*Таблица 1***Характеристики исследованных полимеров**

Образец	Индекс расплава	$M_w \cdot 10^{-4}$	M_z/M_w	μ
ПП ₅₀	50	1,3	3,00	0,027
ПП ₄	4,2	2,4	2,25	0,26
ПП ₂	1,8	2,6	1,75	0,53
ПП _{0,5}	0,5	3,9	1,55	2,51
ПС	1,7	2,4	—	—

Примечание. μ — отношение вязкости ПП к вязкости ПС при 190° и напряжении сдвига $\tau = 12,9$ кПа.

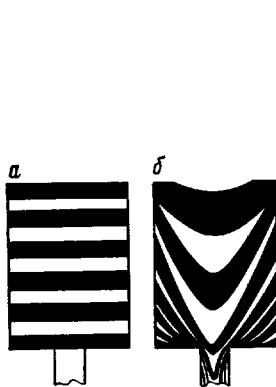


Рис. 1

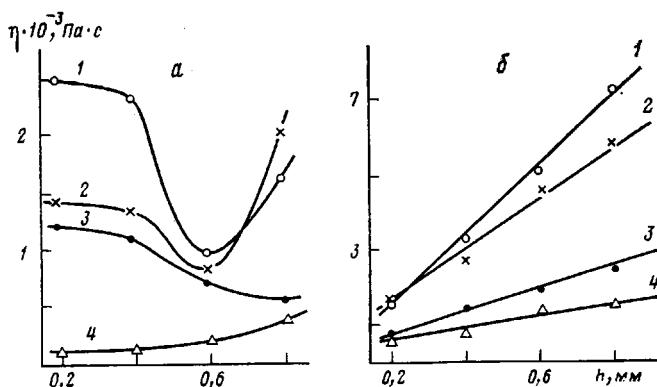


Рис. 2

Рис. 1. Схемы заполнения резервуара вискозиметра дисками ПП и ПС (а) и формирования телескопической структуры во входовой зоне капилляра (б)

Рис. 2. Зависимости эффективной вязкости смесей ПС с ПП_{0,5} (1), ПП₂ (2), ПП₄ (3) и ПП₅₀ (4) при напряжении сдвига $\tau=3,4$ (а) и 19,1 кПа (б) от высоты дисков полимеров h

смесь составляло во всех случаях 1:1 по объему. Плотность ПП 0,905, ПС – 1,060 г/см³.

Экструзию содержимого вискозиметрической бомбы осуществляли через капилляры с плоским (180°) углом входа диаметром 2,2 мм и длиной 20 и 40 мм при четырех рассчитанных с учетом поправки Багли напряжениях сдвига $\tau=3,4; 6,3; 12,9$ и 19,1 кПа. В результате характерного распределения скоростей по сечению капилляра экструзия чередующихся дисков сопровождалась формированием экструдатов с телескопической фазовой структурой (рис. 1, б). Детальная информация об особенностях образования коаксиальной морфологии в смесях ПП – ПС представлена в работе [1].

Поведение исследованных смесей ПП – ПС заметно зависит от их фазовой структуры. На рис. 2 представлены зависимости эффективной вязкости η от толщины h дисков полимеров при $\tau=3,4$ (а) и 19,1 кПа (б). Микрофотографии фазовой структуры в поперечном сечении экструдатов, полученных при соответствующих условиях экструзии, приведены на рис. 3. Существенно нелинейная зависимость $\eta(h)$ на рис. 2, а является, по-видимому, результатом образования нерегулярной неустойчивой фазовой структуры (рис. 3, а), причем нелинейность возрастает с повышением вязкости ПП. В работе [4] отмечалось, что коаксиальная морфология экструдатов смесей ПП – ПС формируется при $\tau \geq 6,3$ кПа. Дальнейшее повышение τ сопровождается снижением нелинейности зависимости $\eta(h)$ (рис. 2, б) и формированием хорошо развитой коаксиальной структуры (рис. 3, б).

Представленные примеры могут служить иллюстрацией влияния фазовой структуры смесей полимеров на их реологические свойства. Однако более интересным эффектом, обнаруженным в настоящей работе, является повышение текучести всех исследованных смесей при уменьшении толщины дисков (рис. 2, б). Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что при $\tau \geq 6,3$ кПа уменьшение толщины пластин ПП и ПС, загружаемых в резервуар вискозиметра, с 0,8 до 0,2 мм приводит к снижению вязкости смесей с коаксиальной морфологией в 2–4 раза.

Таким образом, изменение текучести каждой из смесей происходит (при прочих равных условиях) только при изменении толщины дисков индивидуальных полимеров. При одинаковой высоте загрузки резервуара вискозиметра уменьшение толщины дисков приводит к увеличению поверхности раздела фаз. Поэтому снижение η при уменьшении h может быть обусловлено частичным скольжением полимеров вдоль границ раздела фаз.

При прочих равных условиях эффект повышения текучести смесей, обусловленный скольжением по границам раздела фаз, с уменьшением h должен проявляться тем ярче, чем точнее выдержана ориентация поверх-

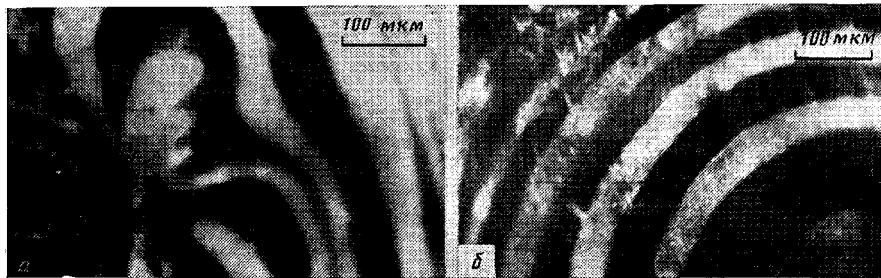


Рис. 3. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов смесей ПП_{0,5} – ПС, полученных при $\tau=3,4$ (а) и 19,1 кПа (б); $h=0,4$ мм. Микроскоп МБИ-6, отраженный свет

ностей раздела фаз вдоль линий тока в капилляре. Это предположение подтверждается экспериментально: из табл. 2 видно, что эффект повышения текучести смесей при уменьшении h устойчиво воспроизводится только при $\tau \geq 6,3$ кПа, т. е. когда формируется регулярная телескопическая морфология [1]. В иных случаях ($\tau < 6,3$ кПа) фазовая структура смесей характеризуется присутствием частиц различной (часто сложной) формы (рис. 3, а); ориентация поверхностей раздела фаз в направлении течения выражена в них слабее. Поэтому здесь уменьшение h может сопровождаться (в зависимости от формы и ориентации частиц) как снижением, так и повышением вязкости смесей (табл. 2).

Более сильным и, на наш взгляд, прямым доказательством присутствия эффекта скольжения по границам раздела фаз при течении исследованных смесей является уверенно зафиксированное снижение вязкости композиций по сравнению с вязкостью индивидуальных полимеров. Например, вязкость смеси ПП_{0,5} – ПС ($\mu=2,5$) при $\tau=19,1$ кПа и $h=0,2$ мм в 17 раз ниже вязкости менее вязкого компонента – ПС и в 30 раз ниже вязкости ПП_{0,5} (табл. 2).

Следует думать, что столь значительные эффекты возможны лишь для смесей полимеров, поверхности раздела в которых не только ориентированы и достаточно протяжены в направлении течения, но и замкнуты в поперечном сечении (коаксиальные, волокнистые структуры). По-видимому, в этом случае слои несовместимых полимеров могут в процессе течения

Таблица 2

Влияние соотношения вязкостей фаз μ , напряжения сдвига τ и толщины дисков полимеров h на эффективную вязкость смесей ПП – ПС с коаксиальной фазовой структурой

Смесь	μ	τ , кПа	Вязкость индивидуальных образцов, Па·с		Вязкость (Па·с) смесей ПП–ПС при толщине дисков, мм			
			ИГ	ПП	0,2	0,4	0,6	0,8
ПП ₅₀ – ПС	0,03	3,4	4000	354	120	166	190	380
		6,3	3300	240	100	132	175	250
		12,9	3100	180	80	100	150	230
		19,1	2700	130	70	80	145	145
ПП ₄ – ПС	0,26	3,4	4000	1 000	1230	1150	720	540
		6,3	3300	850	250	390	450	490
		12,9	3100	780	110	200	320	400
		19,1	2700	680	80	150	200	240
ПП ₂ – ПС	0,53	3,4	4000	2 800	1440	1350	800	2040
		6,3	3300	2 080	400	400	420	930
		12,9	3100	1 620	160	280	460	540
		19,1	2700	1 300	150	270	430	500
ПП _{0,5} – ПС	2,5	3,4	4000	19 000	2500	2300	950	1620
		6,3	3300	11 000	700	1600	700	1550
		12,9	3100	6 750	260	410	540	720
		19,1	2700	4 800	160	340	500	720

чения частично смещаться друг относительно друга подобно секциям телескопической антенны.

В литературе известны попытки построения математических моделей течения концентрических слоев жидкостей. Два таких подхода [2, 3], различающихся лишь некоторыми деталями начальных условий, используют одинаковое допущение о непрерывности изменения напряжений и скоростей при переходе через поверхность раздела фаз компонентов. В связи с этим расчетные кривые вязкость — состав не могут проходить ниже точки, характеризующей вязкость наименее вязкого из индивидуальных полимеров, т. е. не могут иметь минимума. Предпринятая нами экспериментальная проверка показала, что обе указанные модели не в состоянии хотя бы качественно описать представленные в табл. 2 опытные данные. Расхождения между расчетными и экспериментальными значениями вязкости достигали сотен процентов, увеличиваясь с повышением степени дисперсности смесей (с уменьшением h), т. е. с увеличением общей поверхности раздела фаз.

Из литературы известны примеры кривых вязкость — состав, проходящих через минимум [4, 5]. Цитируя один из этих источников [4] и пытаясь объяснить причину появления минимума, авторы работы [3] ставят под сомнение справедливость гипотезы о непрерывности изменения скорости на поверхности раздела фаз. Непосредственным доказательством, подтверждающим эти сомнения, могут служить данные, полученные в настоящей работе.

Из приведенных в табл. 2 результатов следует, что степень снижения вязкости смесей растет с увеличением поверхности раздела фаз. Поэтому разумно объяснить наблюдавшиеся ранее случаи снижения вязкости смесей по сравнению с вязкостью индивидуальных полимеров эффектом скольжения по границам раздела фаз, который реализуется в той или иной мере в зависимости от типа фазовой структуры и степени ее дисперсности.

Видимо, в случае фазовой структуры типа дисперсии дискретных частиц эти эффекты не могут быть очень большими, так как поверхность раздела фаз сферической частицы ориентирована преимущественно под большими углами к направлению течения. Однако следует помнить о возможности коалесценции мелких сферических частиц во входовой зоне капилляра, приводящей к формированию волокнистой морфологии, способной вызвать заметное снижение вязкости композиции.

Авторы благодарят Ю. Н. Бобровенко за участие в препарировании образцов для оптической микроскопии и получении микрофотографий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирошников Ю. П. // Механика композиц. материалов. 1984. № 4. С. 104.
2. Heitmiller R. F., Naar R. Z., Zabusky N. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V. 8. № 2. Р. 873.
3. Допперт Г. Л., Овердип В. С. // Многокомпонентные полимерные системы. М., 1974. С. 61.
4. Meissner W., Berger W., Hoffman H. // Faserforsch. und Textiltechn. 1968. B. 19. № 2. S. 407.
5. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 194.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1.VIII.1985.

FEATURES OF FLOW OF POLYPROPYLENE-POLYSTYRENE BLENDS HAVING COAXIAL PHASE STRUCTURE

Miroshnikov Yu. P., Andreeva Ye. N.

Summary

The apparent viscosity of polymer blends having coaxial (telescopic) phase-structure obtained in the process of capillary extrusion of the packs of alternating PP- and PS disks height has been measured. The influence of the ratio of polymer phases viscosities, thickness of initial PP and PS disks and shear stress on the mixtures flow is analysed. The essential decrease (down to 17-fold) of apparent viscosity of compositions comparing with viscosity of the least viscous polymer is shown and explained by the slip of components along interfaces.