

УДК 541.64:532.5

СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫЕ РЕЖИМЫ ТЕЧЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

© 1993 г. А. М. Столин*, В. И. Иржак**

*Институт структурной макрокинетики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 05.11.92 г.

Проанализированы режимы течения полимерного расплава при формировании волокна. Показана возможность структурно неоднородного режима течения, проявляющегося на реологической кривой в виде падающей ветви, т.е. сверханомалии вязкости. На примере полиэтилена показано, что неоднородная кристаллическая структура является следствием неоднородного режима течения.

Хорошо известен способ получения кристаллов с вытянутыми цепями (**КВЦ**) и волокон на их основе из гибкоцепных полимеров путем проведения кристаллизации в условиях сдвига [1 - 3]. При этом решающим фактором является предварительная ориентация и расправление цепей под действием приложенного напряжения [1, 2].

Вне зависимости от термодинамических причин, приводящих к кристаллизации гибкоцепных полимеров в виде вытянутых цепей, необходимо учитывать взаимосвязь процесса кристаллизации и гидродинамики потока, иными словами, рассматривать не только влияние условий течения на кристаллизацию, что изучалось во многих работах и является сейчас очевидным (см., например, работу [4]), но и влияние кристаллизации на характер течения. Последнее изучено недостаточно.

Известно [5], что в условиях сдвигового течения структурирующихся систем при одних и тех же значениях температуры, давления и напряжения возможны качественно различные стационарные режимы потока: однородный и пространственно неоднородный. Какой из них реализуется на самом деле, зависит от условий структурообразования. Само неоднородное состояние системы может быть осуществлено в виде бесконечно большого числа вариантов структур, причем реализация каждого из них будет зависеть от начальных условий, от типа и характера затравочных неоднородностей.

Пространственно неоднородный режим течения проявляется в той области параметров реологической кривой, которая соответствует снижению сопротивления деформированию при увеличении скорости деформирования [6]. Это явление было названо сверханомалией вязкости. В этом случае одна из ветвей реологической кривой имеет отрицательный наклон в координатах τ - $\dot{\epsilon}$

(отрицательная дифференциальная вязкость), а вся кривая имеет N-образный вид (рис. 1а).

Как показывают все известные экспериментальные данные, реологические кривые течения полиэтиленового расплава в области высоких температур (см., например, монографию [7]) и кривые ползучести в области низких температур [8] имеют нормальный вид, т.е. всегда $\partial\tau/\partial\dot{\epsilon} > 0$. В области температур, близких к плавлению, в частности при 407 К, кривая течения ПЭВП имеет аномальный вид. На рис. 1б приведен пример такой кривой, построенный по данным работы [9]. Характерно, что только в этих или близких условиях получается полимер с высокой степенью кристалличности и высоким модулем [10].

Эти обстоятельства позволяют выдвинуть в качестве причины структурного разнообразия, которое характерно для кристаллических волокон, получающихся в условиях сдвигового деформирования расплава полимера, явление сверханомалии вязкости. При этом решающим фактором, определяющим морфологию кристалла, становится гидродинамический параметр $\dot{\epsilon}$, а возникающие при течении пространственные структуры ответственны за модификацию надмолекулярной структуры полимера.

Выделим на реологической кривой точки A, C, E (рис. 1а), которым соответствует одно и то же напряжение τ . Для точки A характерно низкое значение $\dot{\epsilon}_A$, ориентация и степень расправления цепей оказываются низкими. В этих условиях кристаллизация осуществляется в виде кристаллов со складчатыми цепями (**КСЦ**). Для точки E $\dot{\epsilon}_E$ достаточно высока, чтобы обеспечить необходимые ориентацию и расправление цепей, следовательно, и формирование КВЦ. В точке C промежуточной ветви происходит расслоение, возникают неоднородные структуры, и можно выде-

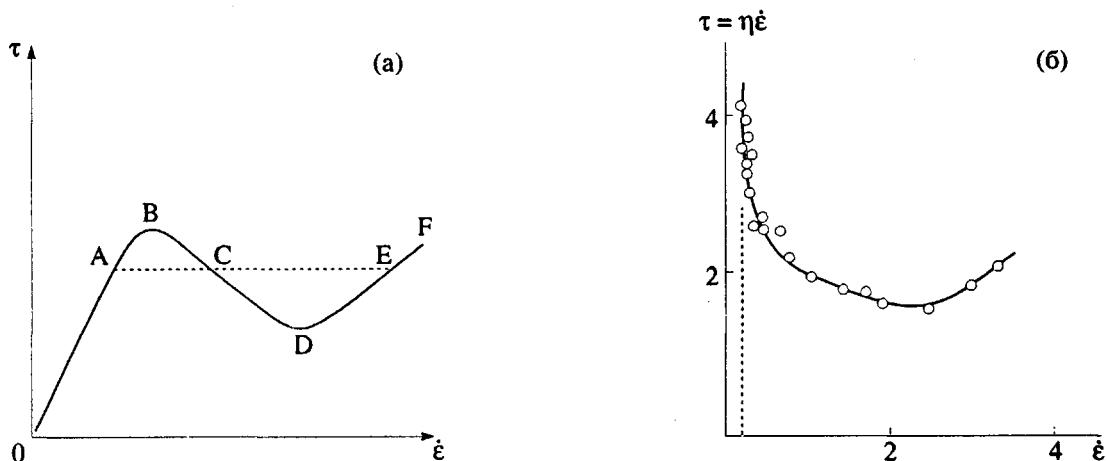


Рис. 1. Кривая течения при наличии сверханомалии вязкости. а – схематическая кривая. ОВ и DF – области устойчивых однородных состояний. В точке С может проявляться стационарный режим течения в виде устойчивой диссипативной структуры, реализующей в разных пространственных точках режимы А и Е; б – экспериментальная кривая течения ПЭВП при 407 К и давлении 0.23 ГПа, $M = 13.9 \times 10^4$. Построена по данным [9].

лить области с малым $\dot{\epsilon}_A$ и большим $\dot{\epsilon}_C$ градиентами скорости сдвига. Соответственно в этих областях будут формироваться КСЦ и КВЦ, а в целом возникает полимер со смешанной кристаллической структурой типа “шиш-кебаб”. При этом в зависимости от положения точки С на кривой, будет меняться соотношение между этими двумя структурными модификациями.

Структурная неоднородность проявляется в первую очередь как расслоение потока в попечном направлении. Это, по-видимому, и обуславливает фибрillярное строение формирующихся волокон. Более того, можно утверждать, что при определенных режимах течения могут возникнуть двумерные диссипативные структуры [11], т.е. некоторая периодичность не только поперек, но и вдоль волокна.

Свидетельством появления структурной неоднородности является неустойчивость процесса в определенном отрезке времени. В области скоростей сдвига, соответствующих участку BD кривой течения (рис. 1а), напряжение сначала монотонно возрастает во времени, что соответствует формированию неустойчивого однородного состояния. При дальнейшем повышении напряжения из затравочных неоднородностей возникают домены. Их перемещение в пространстве и их формирование, разнесенное во времени, вызывают колебание напряжения. Так происходит до тех пор, пока не окажется полностью сформированной стационарной диссипативной структура, после чего устанавливается стационарный режим течения.

Такой ход процесса схематически представлен на рис. 2а. На рис. 2б приведены эксперименталь-

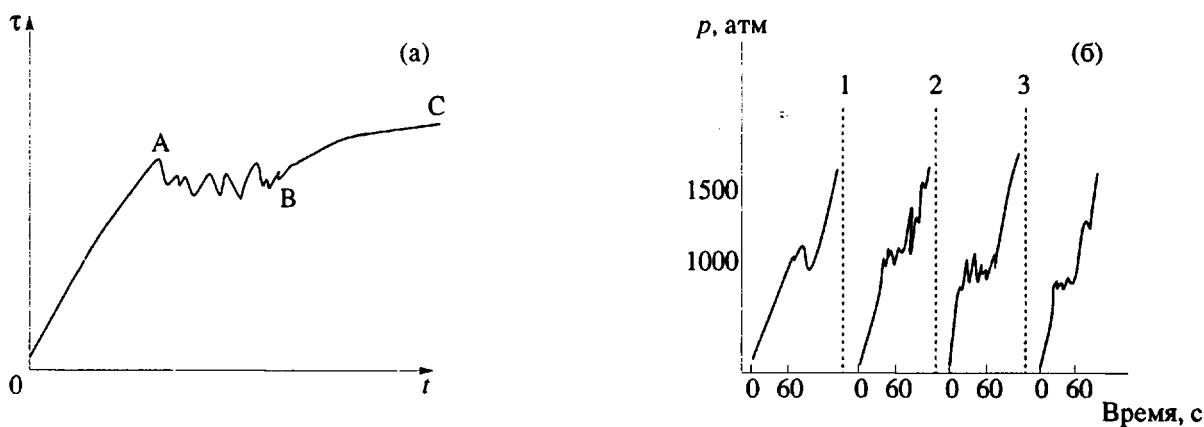


Рис. 2. Развитие режима течения во времени. а – схематическая кривая. ОА – образование неустойчивого однородного состояния (гидродинамическая стабилизация). АВ – идет формирование диссипативной структуры. ВС – диссипативная структура сформирована, режим течения стационарный; б – экспериментальные данные [12]. Температура 413 К, скорость плунжера 1.0 (1), 2.0 (2); 3.0 (3) и 4.0 см/мин (4). Полимер – ПЭВП. Скорость 0.5 см/мин соответствует средней скорости деформации 461 см⁻¹.

ные кривые изменения давления на плунжере при продавливании расплава ПЭ через капиллярный вискозиметр [12]. При этом было показано, что неустойчивость течения наблюдается только в тех условиях, когда протекает процесс кристаллизации. Таким образом, устанавливается взаимно однозначная связь между наличием кристаллизации и сверханомальным характером течения, что является достаточным условием формирования пространственно неоднородных структур в потоке, которые при охлаждении фиксируются в виде фибрилл.

Следует подчеркнуть, что обсуждающаяся здесь взаимосвязь гидродинамики и структурообразования не является тривиальной. Естественно, расплав полимера, в котором в некоторой степени прошла кристаллизация, т.е. образовалась своего рода суспензия, обладает иными реологическими характеристиками, чем чистая жидкость, расплав без кристаллов. Однако принципиальным является представление о переходе от однородной структуры течения к неоднородной, причем именно этот вид неоднородности определяет конечную структуру формирующихся волокон. Однородный режим течения не может привести к структурному разнообразию, которое обычно демонстрируют полимерные волокна, получаемые при сдвиговом деформировании расплава гибкоцепных полимеров вблизи температуры плавления.

Поскольку N-образный тип реологической кривой (сверханомалия вязкости) типичен для систем, в которых протекает процесс структурообразования любого типа [6], можно ожидать, что такими же закономерностями должны характеризоваться процессы формования волокон из гибкоцепных полимеров при гелевой технологии и жесткоцепных полимеров в условиях осаждения из растворов. По-видимому, именно этим определяется их фибриллярное строение [13].

Таким образом, учет роли пространственно неоднородного состояния потока расплава и раствора полимера в процессе формования химических волокон означает следующее.

Во-первых, структура волокна должна в сильной степени зависеть от гидродинамического ре-

жима. Кривая течения отчетливо указывает на те условия, при которых возможны образование КВЦ, КСЦ, смешанных кристаллических структур, фибрillизация.

Во-вторых, структура образующейся струи и, следовательно, волокна, должна в значительной степени зависеть от начальных условий, а именно, от характера исходной неоднородности системы.

Наконец, важную роль в определении характера структурных неоднородностей играет диффузия [11] и, следовательно, должен проявляться масштабный эффект, на наличие которого, в литературе имеются некоторые указания [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller A. // J. Polym. Sci. C. 1977. No. 58. P. 359.
2. Frekel S. // J. Polym. Sci. C. 1977. No. 58. P. 195.
3. Zachariades A.E., Porter R.S. // J. Macromol. Sci., Phys. 1981. V. 19. No. 36. P. 377.
4. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
5. Столин А.М., Худяев С.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 5. С. 1180.
6. Столин А.М., Худяев С.И., Бучацкий Л.М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 26. С. 430.
7. Мидлман С. Течение полимеров. М.: Мир, 1971. С. 197.
8. Pampillo C.A., Davis L.A. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. No. 11. P. 4277.
9. Mead W.T., Porter R.S. // J. Polym. Sci. C. 1978. N. 63. P. 289.
10. Sautern J.H., Porter R.S. // J. Macromol. Sci., Phys. 1970. V. 4. No. 3. P. 541.
11. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
12. Mead W.T., Desper C.D., Porter R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. No. 2. P. 859.
13. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985.
14. Чмель А., Валтонен А.И., Горшкова И.А., Мирза А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 536.

Structurally Non-Uniform Flow Regimes in Process of Polymer Fiber Formation

A. M. Stolin* and V. I. Irzhak**

*Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

**Chernogolovka Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

Abstract – Regimes of polymer melt flow in the process of fiber formation are analyzed. A possibility of structural non-uniform character of the flow is shown. This character of the flow appears as a falling branch in rheological curves, i.e. as a superanomaly of viscosity. The non-uniform crystalline structure is shown to be a result of the non-uniform character of the flow on the example of polyethylene.