

УДК 541.64:532.135

## ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ЕГО СМЕСЕЙ С ВОСКОМ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

© 1997 г. А. А. Поляков, Л. Л. Сульженко, В. П. Будтов

Акционерное общество открытого типа "Пластполимер"

195197 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 14.10.96 г.

Принята в печать 12.02.97 г.

Исследовано течение полиэтилена высокого давления, полиэтиленового воска и их смесей в капиллярном вискозиметре вблизи температуры плавления при частичном сохранении кристаллической фазы в этих системах. Предельная степень кристалличности, при которой еще наблюдается течение, составляла 10% для полиэтилена высокого давления и 30% для воска. Отмечено существование пределов текучести и аномально сильное снижение вязкости с увеличением напряжения сдвига. Необычайно высокий рост вязкости и эффективной энергии активации вязкого течения при понижении температуры объясняется "сшивкой" полимерных цепей кристаллитами и образованием агрегатов макромолекул с большими эффективными ММ.

Исследование реологического поведения частично кристаллических полимеров вблизи температуры полного расплавления кристаллической фазы  $T_{пл}$  представляет интерес в связи с переработкой этих полимеров ниже  $T_{пл}$  [1]. Закономерности их течения в интервалах температур, прилегающих к  $T_{пл}$  со стороны как высоких ( $T > T_{пл}$ ), так и низких температур ( $T < T_{пл}$ ), недостаточно изучены. В настоящей работе выяснены особенности такого течения на примере ПЭВД, полиэтиленового воска (ПВ) и их смесей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ПЭВД марки 10803-020 ( $M_w = 920 \times 10^3$ ,  $M_n = 23.2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 39.7$  и рентгеновской степенью кристалличности  $\alpha$  при комнатной температуре, равной 26%), ПВ марки ПВ-200 ( $M_w = 6.4 \times 10^3$ ,  $M_n = 3.0 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.1$ ;  $\alpha = 37\%$ ) и их смеси при массовом соотношении компонентов 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50. Смеси состава 90 : 10 и 70 : 30 готовили на вальцах при температуре валков 130°C в течение 20 мин. Смесь состава 50 : 50 получали в закрытом смесителе анкерного типа при 180°C в течение 30 мин.

За температуру плавления полимера  $T_{пл}$  при заданной скорости нагревания принимали температуру, соответствующую концу интервала плавления образца на термограмме. Термограммы образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра модели 910 фирмы "Du Pont Company". Равновесную температуру плавления  $T_{пл}^o$  при атмосферном давлении находили путем экстраполяции к нулю зависимости

сти  $T_{пл}$  от скорости нагревания. Исследованные образцы имели следующие значения  $T_{пл}^o$ : 108.5 (ПЭВД), 109.0 (ПЭВД: ПВ = 90 : 10), 109.7 (ПЭВД: ПВ = 70 : 30), 110.0 (ПЭВД : ПВ = 50 : 50) и 111.0°C (ПВ).

Реологические измерения проводили на капиллярном вискозиметре постоянного давления [2] с капиллярами  $D_1 = 1.07$  мм и длиной  $L_1 = 10$  мм;  $D_2 = 2.20$  мм и  $L_2 = 20$  мм. Входовые углы капилляров 120°. С целью улучшения воспроизводимости результатов во время измерений при  $T < T_{пл}^o$  процедура подготовки образцов к испытаниям была строго регламентирована. В съемную камеру вискозиметра вместо капилляра устанавливали заглушку. Камеру заполняли кусочками полимера и уплотняли его вручную при комнатной температуре. Затем камеру помещали в нагреватель вискозиметра при 190°C, прикладывали давление 3 МПа и выдерживали образец при этой температуре в течение 30 мин. После этого образец под давлением охлаждали в вискозиметре до комнатной температуры. Перед проведением измерений заглушку заменяли капилляром, а камеру с образцом помещали в нагреватель вискозиметра, предварительно разогретый до заданной температуры. Образец выдерживали 30 мин, а затем прикладывали давление с целью обеспечить полное заполнение капилляра испытуемым полимером перед началом измерений. Температуру образца с точностью до 0.1°C контролировали ртутным термометром, помещенным в нагревателе рядом с капилляром.

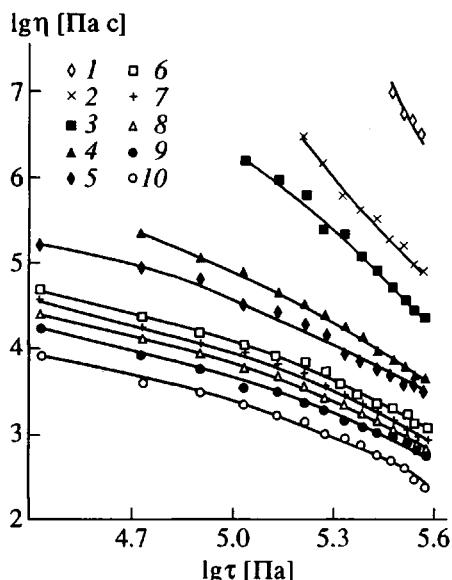


Рис. 1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига на стенке капилляра для ПЭВД при 103 (1), 105 (2), 107 (3), 108.5 (4), 110 (5), 115 (6), 120 (7), 130 (8), 140 (9) и 160°C (10).

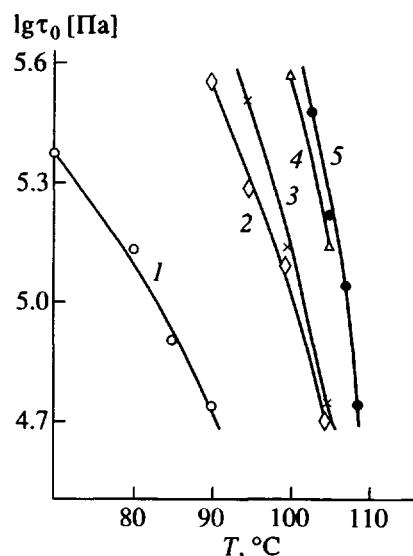


Рис. 2. Зависимость предела текучести от температуры для ПВ (1), смеси ПВ-ПЭВД состава 50 : 50 (2), 30 : 70 (3), 10 : 90 (4) и ПЭВД (5).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты реологических измерений представляли в виде кривых течения в координатах  $\lg \eta - \lg \tau$ , где  $\eta$  – эффективная вязкость, а  $\tau$  – напряжение сдвига на стенке капилляра, определенное без учета концевых эффектов.

На рис. 1 представлены кривые течения ПЭВД в интервале 103–160°C. Выше 110°C зависимости  $\lg \eta - \lg \tau$  имеют вид, обычный для расплавов полимеров при  $T \gg T_{pl}$ .

Несмотря на существование кристаллической фазы, течение ПЭВД при 105–108.5°C происходит практически без скольжения вдоль стенок капилляра, т.е. так же, как и у полностью расплавленных полимеров. Об этом свидетельствует инвариантность кривых течения, полученных для капилляров различных диаметров, но с одинаковым отношением длины к диаметру  $L/D$ . На возможность реализации такого течения полимеров при  $T \leq T_{pl}$  указывалось в некоторых работах [3].

При  $T < 110^\circ\text{C}$  происходило заметное усиление ненейтонаусского течения, а при  $T \leq T_{pl}$  полимер вел себя как тело Бингама с пределом текучести  $\tau_0$ , зависящим от температуры (рис. 2). Существование  $\tau_0$  может быть объяснено образованием макроскопической сетки, узлами которой являются элементы кристаллической структуры. Как видно из рис. 1 и 2, значения  $\tau_0$  увеличиваются почти в 6 раз с понижением температуры со 108.5 до 103°C. Ниже 103°C осуществить течение ПЭВД

не удавалось вплоть до предельно возможного для данной установки напряжения сдвига  $\tau = 5 \times 10^5$  Па.

Наблюдение за поверхностью экструдатов позволило выявить дополнительные особенности реологического поведения расплавов при низких температурах. Выше 130°C поверхность экструдатов, полученных с использованием капилляра  $D_1$ , была ровной и блестящей во всем диапазоне напряжений сдвига. Но уже при 130°C гладкая поверхность сохранялась лишь до  $\lg \tau = 5.43$ , а при дальнейшем увеличении  $\tau$  она становилась матовой и слегка волнистой.

Снижение температуры со 130 до 108.5°C привело к еще большему искажению формы экструдатов. При этом критическое напряжение  $\tau_k$ , соответствующее началу неустойчивого течения и появлению дефектов поверхности, уменьшилось в 4.5 раза.

При 108.5°C и более низких температурах (вплоть до 103°C) нерегулярности поверхности наблюдали уже при таких малых напряжениях, которые соответствовали пределам текучести полимера. В интервале  $103 < T \leq 105^\circ\text{C}$  на волнистой поверхности экструдата появлялись крупные "ворсинки", а при  $T = 103^\circ\text{C}$  сплошность экструдата полностью нарушалась и полимер выходил из капилляра отдельными рыхлыми частицами неопределенной формы с размерами 0.5–3 мм.

Известно [4], что у расплавов ПЭВД при  $T > 130^\circ\text{C}$   $\tau_k$  сравнительно мало зависит от температуры. Наблюданная нами сильная зависимость  $\tau_k$

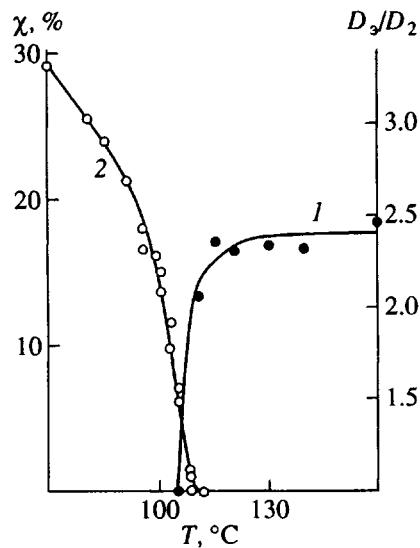


Рис. 3. Зависимость относительного разбухания экструдатов ПЭВД (1) и степени кристалличности ПВ и ПЭВД (2) от температуры.

при  $T < 130^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, связана с частичной кристаллизацией расплава при его течении в вискозиметре.

На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость относительного "разбухания" экструдатов  $D_3/D_2$  ПЭВД от температуры<sup>1</sup> при  $\tau = 2.2 \times 10^5$  МПа. Видно, что в интервале  $115\text{--}160^{\circ}\text{C}$  разбухание практически не зависит от температуры и равно ~2.4. Однако оно резко снижается при  $T < 115^{\circ}\text{C}$ , что может служить дополнительным доказательством кристаллизации расплава в процессе течения даже при  $T > T_{\text{пл}}$ . При  $105^{\circ}\text{C}$  величина  $D_3/D_2$  близка к единице.

В отличие от ПЭВД течение воска удалось реализовать в достаточно широком интервале температур ниже  $T_{\text{пл}}$ . На рис. 4 представлены зависимости  $\lg \eta - \lg \tau$  для воска при  $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$ . По своему характеру они напоминают кривые течения ПЭВД при  $T < T_{\text{пл}}$  с присущими им пределами текучести. При понижении температуры с 90 до  $70^{\circ}\text{C}$  предел текучести повышается от  $0.5 \times 10^4$  до  $2.4 \times 10^5$  Па (рис. 2).

Ранее было установлено [5], что при  $T > T_{\text{пл}}$  вязкость воска не зависит от напряжения сдвига, а энергия активации вязкого течения близка к 30 кДж/моль. Поэтому сильное неньютонаское поведение ПВ при  $T < T_{\text{пл}}$  может быть связано

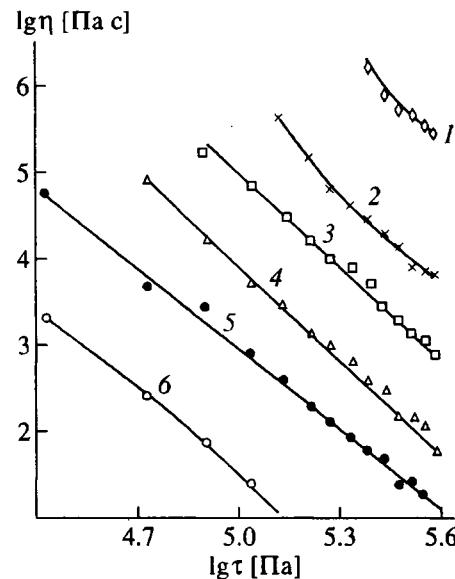


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига на стенке капилляра для ПВ при  $70$  (1),  $80$  (2),  $85$  (3),  $90$  (4),  $95$  (5) и  $100^{\circ}\text{C}$  (6).

лишь с существованием кристаллической фазы в его расплаве.

О степени кристалличности расплавов ПЭВД и воска ниже  $T_{\text{пл}}$  дает представление рис. 3. Степень кристалличности  $\chi$  была рассчитана из термограмм плавления полимеров по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_T}{\Delta H} \alpha,$$

где  $\Delta H$  – полная теплота плавления полимера;  $\Delta H_T$  – теплота плавления части полимера в интервале температур между  $T_{\text{пл}}$  и температурой опыта  $T$ ;  $\alpha$  – рентгеновская степень кристалличности при комнатной температуре.

Термограммы были получены при скорости нагревания 1 град/мин. При такой скорости  $T_{\text{пл}}$  практически совпадает с  $T_{\text{пл}}^o$ .

Из рис. 3 можно сделать вывод о существовании единой температурной зависимости степени кристалличности ПЭВД и воска. Несмотря на это, предел текучести воска более, чем на порядок, а вязкость на несколько порядков ниже, чем у ПЭВД при близких температурах.

В качественном отношении смеси ведут себя подобно ПЭВД.

При  $T < T_{\text{пл}}^o$  смеси имеют различные пределы текучести (рис. 2). Видно, что интервал температур, в котором может быть осуществлено их течение при  $T < T_{\text{пл}}$ , расширяется с увеличением содержания воска в смеси, т.е. со снижением ММ смеси. Обращает на себя внимание более сильное

<sup>1</sup> При сильных искажениях формы экструдата его диаметр  $D_3$  определяли, как расстояние между наиболее выступающими точками поверхности.

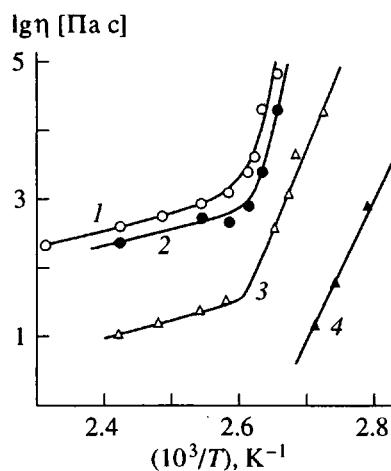


Рис. 5. Зависимость вязкости от температуры для ПЭВД (1), смеси ПВ–ПЭВД состава 10 : 90 (2), 50 : 50 (3) и ПВ (4) при  $\tau = 3.75 \times 10^5$  Па.

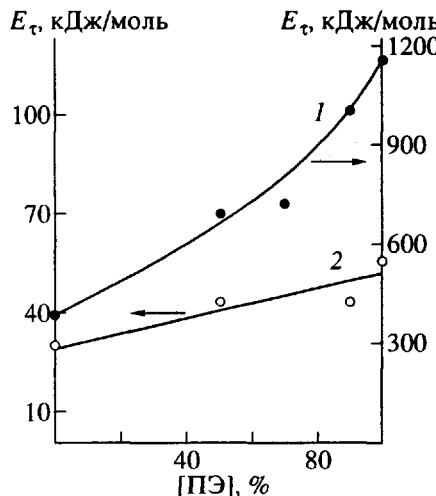


Рис. 6. Зависимость энергии активации от состава смесей ПВ с ПЭВД при 105 (1) и 140°C (2).  $\tau = 3.75 \times 10^5$  Па.

различие вязкости смесей при  $T < T_{пл}^o$ , чем при  $T > T_{пл}^o$  для фиксированных значений  $\tau$ . Например, при  $\tau = 1.6 \times 10^5$  Па добавление 50% воска в ПЭВД уменьшает его вязкость при 140°C в 33 раза, а при 105°C – в 470 раз. Это означает, что чувствительность вязкости к изменению молекулярных характеристик системы существенно возрастает при  $T < T_{пл}^o$ .

В смесях с 30 и 50% воска начало неустойчивого течения смешено в область более низких температур. При  $T > T_{пл}^o$  течение смеси с содержанием воска 50% было устойчивым во всем исследуемом диапазоне  $\tau$ . Даже при 105°C ( $T < T_{пл}^o$ ) неустойчивое течение для этой смеси наблюдали лишь при  $\tau \geq 1.9 \times 10^5$  Па. При более низких  $T$  наблюдали только неустойчивое течение.

На рис. 5 приведены зависимости  $\lg \eta - 1/T$  для изученных образцов при  $\lg \tau = 5.57$ . В интервале 115–160°C эти зависимости для ПЭВД линейны. Соответствующая энергия активации вязкого течения ПЭВД при постоянном напряжении сдвига  $E_t = 55$  кДж/моль, что совпадает с литературными данными. Ниже 115°C наблюдается исключительно резкий рост вязкости и эффективной энергии активации (рис. 6). Аномальную зависимость  $\eta$  и  $E_t$  от температуры при  $T < 115^\circ\text{C}$  можно объяснить существованием в расплаве кристаллической фазы, причем при  $T_{пл}^o < T < 115^\circ\text{C}$  эта фаза возникает только в процессе течения.

Кристаллическую фазу нельзя рассматривать просто как твердый наполнитель в аморфном расплаве. Если бы такая модель была реальной,

то вязкость расплава можно было определить по формуле, напоминающей уравнение Эйнштейна для суспензии твердых сферических частиц. Тогда при степени кристалличности  $\chi \sim 10\%$  (температура расплава  $\sim 103^\circ\text{C}$ ) можно было бы ожидать роста вязкости на  $\sim 30\%$  по сравнению с вязкостью расплава. Однако экспериментальные значения роста вязкости для исследованных полимеров оказываются существенно больше. Например, при 103°C и  $\tau = 3.7 \times 10^5$  Па вязкость ПЭВД и воска соответственно возрастает на 182000 и 176%. Высокие вязкости расплавов при  $T < T_{пл}^o$ , вероятно, следует объяснить “сшивкой” полимерных цепей кристаллитами, образованием агрегатов макромолекул и соответственно повышением эффективной ММ системы.

Как и у ПЭВД, эффективная энергия активации вязкого течения воска (рис. 6) при  $T < T_{пл}^o$  имеет высокое значение. При увеличении  $\tau$  от  $2.7 \times 10^4$  до  $37.5 \times 10^4$  Па  $E_t$  уменьшается от 668 до 400 кДж/моль.

Энергия активации смесей ПЭВД с воском выше  $T_{пл}^o$  лежит в пределах 46–48 кДж/моль, а ниже  $T_{пл}^o$  они близки к значениям  $E_t$ , наблюдавшимся у ПЭВД.

Количественным критерием, чувствительным к наличию кристаллической фазы в текущей полимерной системе, может служить показатель степени  $n$  в формуле для неньютоновской вязкости

$$\eta = A \tau^{-n}$$

( $A$  и  $n$  – константы).

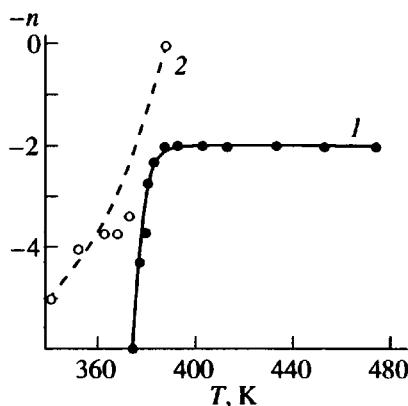


Рис. 7. Зависимость показателя степени  $n$  от температуры для ПЭВД при  $\tau = 3.75 \times 10^5$  Па (1) и для ПВ при  $\tau = 2.95 \times 10^5$  Па (2).

На рис. 7 приведены зависимости  $n = f(T)$  для ПЭВД при  $\tau = 3.75 \times 10^5$  Па и воска при  $\tau = 2.95 \times 10^5$  Па. Выше  $115^\circ\text{C}$  величина  $n$  постоянна, что можно рассматривать как подтверждение неизменности структуры полимерной системы. При этом для воска  $n = 0$ , а для ПЭВД  $n = 2$ .

При  $T < 115^\circ\text{C}$  показатель  $n$  резко возрастает (рис. 7). Это указывает на появление кристаллической фазы и непрерывное увеличение ее объема при понижении температуры.

Далее рассмотрим зависимость  $\eta$  от состава смеси при  $T_1 = 105^\circ\text{C}$  ( $T < T_{\text{пл}}^0$ ) и  $T_2 = 140^\circ\text{C}$  ( $T > T_{\text{пл}}^0$ ). На рис. 8 представлены эти данные. Видно, что с достаточно хорошим приближением  $\lg \eta$  является линейной функцией состава при  $T_1$  и  $T_2$ , т.е. справедливо соотношение

$$\eta = \eta_{\text{ПВ}}^{1-\varphi} \eta_{\text{ПЭ}}^\varphi = \eta_{\text{ПВ}} \left( \frac{\eta_{\text{ПЭ}}}{\eta_{\text{ПВ}}} \right)^\varphi, \quad (1)$$

где  $\eta_{\text{ПВ}}$  – вязкость воска,  $\eta_{\text{ПЭ}}$  – вязкость ПЭ,  $\varphi$  – массовая доля ПЭВД в смеси.

Подобное соотношение для вязкости иногда используется для других смесей [6]. Поскольку соотношение (1) применимо для расплавов смеси полимеров как с кристаллической фазой ( $T < T_{\text{пл}}^0$ ), так и без нее ( $T > T_{\text{пл}}^0$ ), логично предположить, что оно универсально для всех рассматриваемых систем. В частности, оно пригодно для ПЭВД и ПВ при  $T < T_{\text{пл}}^0$ , поскольку при таких температурах расплавы этих полимеров тоже содержат кристаллическую фазу. Тогда вязкости расплавов ПЭВД и воска при  $T < T_{\text{пл}}^0$  можно представить

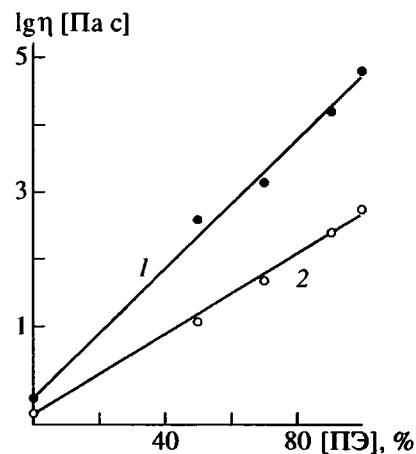


Рис. 8. Зависимость вязкости смесей ПВ с ПЭВД от состава при  $105$  (1) и  $140^\circ\text{C}$  (2).  $\tau = 3.75 \times 10^5$  Па.

в виде

$$\eta_{\text{ПЭ}} = \eta_{\text{ПЭ1}}^{1-X} \eta_{\text{ПЭ2}}^X \quad (2)$$

$$\eta_{\text{ПВ}} = \eta_{\text{ПВ1}}^{1-X} \eta_{\text{ПВ2}}^X \quad (3)$$

Здесь  $\eta_{\text{ПЭ1}}$  и  $\eta_{\text{ПВ1}}$  – вязкости расплавов ПЭВД и ПВ без элементов кристаллической фазы;  $\eta_{\text{ПЭ2}}$  и  $\eta_{\text{ПВ2}}$  – вязкости расплавов ПЭВД и ПВ с элементами кристаллической фазы;  $X$  и  $X'$  – соответственно их массовые доли в расплаве.

Примем в качестве нулевого приближения  $X = X'$  ( $T_{\text{пл}}^0$  воска и ПЭВД очень близки). Подставляя соотношения (2) и (3) в формулу (1), получим

$$\eta = \eta_{\text{ПВ1}}^{1-\varphi} \eta_{\text{ПЭ1}}^\varphi (f_1^\varphi f_2^{1-\varphi})^X,$$

где  $f_1 = \eta_{\text{ПЭ2}} / \eta_{\text{ПЭ1}}$ ,  $f_2 = \eta_{\text{ПВ2}} / \eta_{\text{ПВ1}}$ .

При этом  $f_1$  и  $f_2$  могут существенно различаться, так как будут различаться агрегаты макромолекул с элементами кристаллической фазы из больших (ПЭВД) и малых (ПВ) цепей. В свою очередь показатель  $X$  должен очень сильно зависеть от разности  $\Delta T = T - T_{\text{пл}}^0$ . В качестве первого приближения можно считать, что аналитический вид выражения для изменения массовой доли  $X$  агрегатов с ростом  $\Delta T$  близок к соотношению для определения числа зародышей кристаллической фазы при кристаллизации полимерной системы [7]

$$X = A \exp \left( -\frac{B}{T(\Delta T)^m} \right)$$

( $A$ ,  $B$  и  $m$  – константы).

Тогда для эффективной энергии активации вязкого течения имеем

$$E = (1 - \varphi) E_{\text{ПВ}} + \varphi E_{\text{ПЭ}} + \Delta E_X \quad (4)$$

Здесь  $E_{\text{ПВ}}$ ,  $E_{\text{ПЭ}}$  – энергии активации вязкого течения воска и ПЭВД без кристаллической фазы,  $\Delta E_x$  – прирост энергии активации за счет образования агрегатов макромолекул с элементами кристаллической фазы,

$$\Delta E_x = X(\Delta T)\Gamma(\varphi, T, \Delta T)$$

( $\Gamma$  – некая функция).

При  $T < T_{\text{пл}}^{\circ}$  вклад третьего слагаемого в  $E$  увеличивается по мере снижения  $T$ . При  $T > T_{\text{пл}}^{\circ}$  третьим слагаемым в выражении (4) можно пренебречь.

На рис. 6 приведены зависимости  $E_t$  от состава смеси. При  $140^{\circ}\text{C}$  ( $T > T_{\text{пл}}^{\circ}$ ) величина  $E_t$  изменяется от 30 (ПВ) до 55 кДж/моль (ПЭВД) практически линейно с составом, что подтверждает правильность формулы (4) (первые два слагаемых). При  $105^{\circ}\text{C}$  величина  $E_t$  в 13–22 раза больше, чем  $E_t$  при  $140^{\circ}\text{C}$  ( $E_t$  при  $105^{\circ}\text{C}$  изменяется от 400 до 1200 кДж/моль). Кроме того, наблюдается нелинейная зависимость  $E_t$  от  $\varphi$ . Следует заметить, что в области  $T < T_{\text{пл}}^{\circ}$  надежное определение  $E_t$  затруднено.

На рис. 9 представлены зависимости  $\Delta E_t$  от  $\Delta T = T_{\text{пл}}^{\circ} - T$  для исследованных образцов. Видно, что при удалении от  $T_{\text{пл}}^{\circ}$   $\Delta E_t$  резко возрастает, но при дальнейшем увеличении  $\Delta T$  рост  $\Delta E_t$  ослабляется. Это качественно соответствует приведенным выше формулам. В то же время четко прослеживается влияние состава и ММ цепей. Несомненно, указанные соотношения носят качественный характер.

Полученные результаты показывают, что течение таких частично кристаллических полимеров как ПЭВД может быть осуществлено ниже его равновесной температуры плавления при степенях кристалличности вплоть до 10%. Добавление в ПЭВД низкомолекулярных ПВ, уменьшающих ММ смеси, расширяет диапазон температур, в котором реализуется течение. При этом степень кристалличности системы может доходить уже до 30% (для чистого воска).

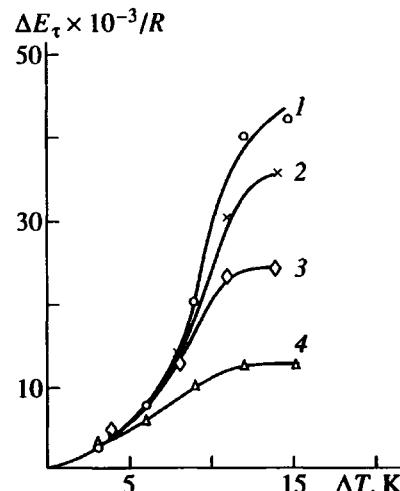


Рис. 9. Зависимость приведенного прироста энергии активации от разности температур  $\Delta T = T_{\text{пл}}^{\circ} - T$  для ПЭВД (1), смеси ПВ–ПЭВД состава 10 : 90 (2), 50 : 50 (3) и ПВ (4).  $\tau = 3.75 \times 10^5$  Па.

Авторы выражают благодарность за частичную финансовую поддержку работы Российскому фонду фундаментальных исследований и Международному научному фонду.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л.: Химия, 1983.
- Марахонов И.А. // Переработка пластических масс. М.: Химия, 1966.
- Berens A.R., Folt V.L. // Polym. Eng. Sci. 1969. V. 9. № 1. P. 27.
- Малкин А.Я., Леонов А.И. Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970.
- Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А., Сульженко Л.Л., Ковтун В.П., Домарева Н.М., Бриедис И.П., Арефьевова В.В. // Механика полимеров. 1973. № 6. С. 963.
- Уббелоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.
- Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Л.: Химия, 1966.

## Flow of Melts of High-Density Polyethylene and Its Mixtures with Wax near the Melting Temperature

A. A. Polyakov, L. L. Sul'zhenko, and V. P. Budtov

Plastpolymer Joint-Stock Company,  
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195197 Russia

The flow of high-density polyethylene, polyethylene waxes, and their mixtures in a capillary viscometer was studied near the melting temperature under the conditions when the crystalline phase in these systems was partially retained. The limiting degree of crystallinity where the flow still takes place was 10% for high-density polyethylene and 30% for wax. Yield stresses and an abnormal decrease in viscosity were observed with an increase in shear stress. The extremely high viscosity and apparent activation energy of viscous flow occurring with a decrease in temperature is explained by cross-linking of the polymer chains by crystallites and the formation of macromolecular aggregates with high apparent masses.