

УДК 541.64:532.135.539.2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ “МАТРИЧНО-ФИБРИЛЛЯРНОЙ” МОРФОЛОГИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА ПРИ ПУАЗЕЙЛЕВОМ ТЕЧЕНИИ¹

© 1998 г. Д. И. Корочкин, С. И. Белоусов, Ю. К. Годовский

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 24.12.97 г.
Принята в печать 30.03.98 г.

Исследован процесс образования фибрillлярной морфологии из капельной при течении смесей поликарбоната с полипропиленом через цилиндрический канал. Предсказано и экспериментально подтверждено на примере смесей трех составов наличие границы между областями существования этих морфологий. Предложена модель, позволяющая, исходя из свойств компонентов смеси, создавать и контролировать заданную морфологию получаемого волокна.

ВВЕДЕНИЕ

Создание многокомпонентных полимерных систем является одним из эффективных способов получения материалов с заданным комплексом свойств. При комбинировании различных приемов смешения с методами физико-химической модификации удается получить материалы, сочетающие как свойства исходных компонентов, так и материалы, превосходящие их по физико-механическим показателям. Получение, в частности, волокон из эмульсионного расплава смеси двух полимеров является широко разрабатываемым во всем мире направлением модификации синтетических волокон. Для научно обоснованного подхода при создании и для прогнозирования свойств волокон из смесей полимеров требуются фундаментальные и теоретические исследования процессов, протекающих на всех технологических стадиях получения таких материалов.

Основным этапом при формировании волокна является течение расплава (раствора) полимера через цилиндрическое отверстие. Если волокно получают из смеси полимеров, то могут образоваться различные по строению фазовые структуры, на тип которых влияют следующие факторы: вязкоупругость компонентов, межфазное поверх-

ностное натяжение, размеры частиц дисперсной фазы, концентрация компонентов в смеси, тип течения, термодинамическая совместимость компонентов и интенсивность воздействия на систему [1, 2]. При этом возможно образование нескольких видов фазовых морфологий [3]: обычная дисперсия, микроэмulsionь в частицах дисперсной фазы, матричная структура с непрерывными обеими фазами, слоистая дисперсная фаза в виде кольцевых слоев, матрично-фибрillлярная (**МФ**) структура.

Наиболее интересной, с практической точки зрения, является **МФ**-структур, в которой матрица основного компонента армирована ультратонкими волокнами дисперсной фазы. Процесс образования **МФ**-структуры заключается в деформации частиц дисперсной фазы в эллипсы и слияние их в ультратонкие волокна в результате течения эмульсии двухкомпонентного расплава полимеров через цилиндрический канал. Если канал достаточно большой длины, то реализуется механизм сдвиговых деформаций в отличие от зоны входа в цилиндр, где преобладают продольные деформации.

Рядом авторов были сделаны попытки описать переход капельной морфологии в **МФ**-структур, как теоретически, так и в многочисленных экспериментальных работах [4–11]. Однако наиболее часто теоретические модели сводились к вопросу

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08155).

о деформации одной жидкой капли в эллипс. Например, теория Кокса [10], согласно которой

$$D = \frac{5 \times (19K + 16)}{4 \times (K + 1)[(20We)^2 + (19K)^2]^{1/2}}, \quad (1)$$

где K – отношение вязкостей матрицы и капли, We – число Вебера

$$K = \eta_k / \eta_m \quad (2)$$

$$We = \frac{\sigma^0}{\eta_m \dot{\gamma} r} \quad (3)$$

Здесь σ^0 – статическое межфазное натяжение; η_k и η_m – эффективная вязкость капли и матрицы; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; r – размер частицы соответственно.

$$D = \frac{(L - B)}{(L + B)}$$

(L и B – длина большой и малой оси эллипсоида деформированной капли). Величина D характеризует степень деформации капли и изменяется от нуля до единицы. При $D = 0$ капля не деформирована, при $D = 1$ деформация достигает бесконечности.

Применение этой теории ограничено случаем небольших деформаций капли и не учитывает эффектов, связанных с влиянием упругой составляющей, возникающей при течении неньютоновских жидкостей. Выражение выведено для деформации единичной капли и не рассматривает взаимное влияние соседних капель, т.е. влияние концентрации на фазовую морфологию. Другими словами, теория Кокса и аналогичные работы других авторов [6, 7, 12] не описывают явление на макрореологическом уровне и не могут быть применены для описания течения двухкомпонентной композиции и описать переход в МФ-структуре.

Цель настоящей работы – разработка модели, которая позволит, исходя из свойств компонентов смеси, предсказывать, создавать и контролировать МФ-структуру волокна, а также экспериментальная проверка этой модели. В частности, в работе исследован процесс образования фибрillлярной морфологии из капельной при течении расплава двухкомпонентной смеси через длинный цилиндрический канал, в котором реализуются деформации сдвига.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Теория Кокса рассматривает механизм деформации одной капли. Чтобы использовать эту теорию для описания перехода из капельной диспер-

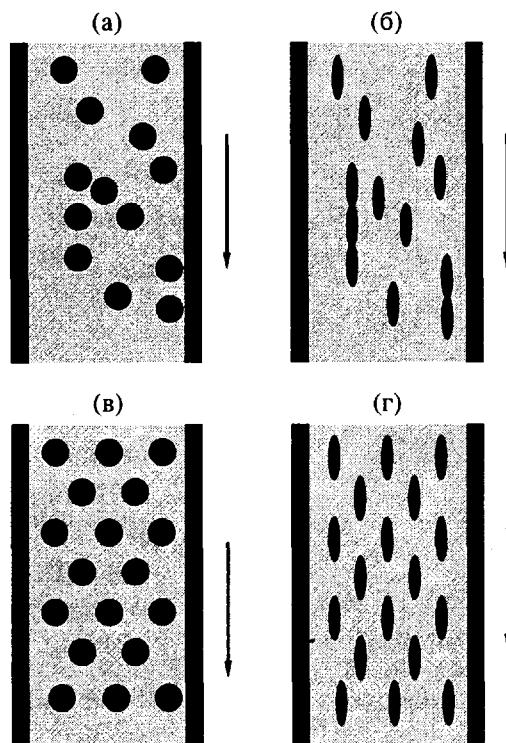


Рис. 1. Продольная проекция модели участка цилиндра, заполненного каплями: реальная система до (а) и после (б) деформации, в случае равномерного распределения до (в) и после (г) деформации. Пояснения в тексте.

сии в волокнистую, предположим, что при некоторой величине деформации капли эллипсоиды соприкоснутся друг с другом. Контактирование капель друг с другом за счет влияния поверхностных сил приведет, вероятно, к их слиянию и образованию (в результате уменьшения поверхности) жидкого цилиндра, т.е. произойдет переход капля–струя с образованием МФ-структуры. Величину деформации капли, при которой произойдет слияние эллипсов, их контактирование ($D_{конт}$), будем считать границей перехода в МФ-структуре. Найдем $D_{конт}$, что легко сделать, исходя из стерических представлений.

Допустим, что распределение капель по объему равномерное, они имеют одинаковые размеры и строго шарообразную форму. Исходя из принципа наиболее плотной упаковки шаров в единице объема, структуру дисперсии можно представить, как кристаллическую решетку гексагонального типа с координационным числом, равным двенадцати. На рис. 1 изображена продольная проекция участка цилиндра, заполненного каплями. Под действием поля сдвига капли деформируются в эллипсоиды. Предположим, что большая



Рис. 2. Зависимость значения степени деформации $D_{\text{конт}}$ капли от объемной концентрации дисперсной фазы.

ось эллипсоида расположена строго перпендикулярно поперечному сечению капилляра.

Обозначим длину отрезка цилиндра ΔX , d и d_k – диаметр цилиндра и капли соответственно, N – число слоев, плоскость которых расположена перпендикулярно оси капилляра, n – число капель в слое, $l + d$ – расстояние между слоями.

Тогда

$$\Delta X = (N + 1)(l + d)$$

Общий объем и объем дисперсной фазы следующие:

$$V_{\text{общ}} = \frac{\pi d_k^2}{4} \Delta X$$

$$V_k = \frac{1}{6} \pi d^3 N n$$

Объем среды равен

$$V_{\text{ср}} = x V_k,$$

где x – соотношение объемных долей компонентов смеси. Вычислим число частиц в одном слое при $N = 1$ и $\Delta X = l + d$

$$n = \frac{3 d_k^2 (l + d)}{2 d^3 (1 + x)}$$

Площадь поперечного сечения капилляра

$$S_{\text{общ}} = \frac{\pi d_k^2}{4}$$

Представим, что площадь поперечного сечения цилиндра заполнена равносторонними треу-

гольниками с вершинами в центре поперечного сечения капли. Следовательно,

$$S_{\text{общ}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} (l + d)^2 k n,$$

где $k n$ – число треугольников в поперечном сечении цилиндра. Тогда

$$l = d \left[\frac{4\pi}{9\sqrt{3}k} (1 + x) \right]^{1/3} - d$$

обозначим

$$b = \left[\frac{4\pi}{9\sqrt{3}k} (1 + x) \right]^{1/3}$$

Вычислим значение $D_{\text{конт}}$

$$L = 2(l + d)$$

из равенства объемов шара и эллипса получим

$$B = \left[\frac{d^3}{2(l + d)} \right]^{1/2}$$

тогда

$$D = \frac{2\sqrt{2}b^{3/2} - 1}{2\sqrt{2}b^{3/2} + 1} \quad (4)$$

Найдем значение k . При увеличении концентрации шары соприкоснутся. Гексагональная упаковка сфер дает максимальную степень заполнения объема – 74%.

При этом $x = 0.35$ и $k = 2$ и

$$b = 0.738(1 + x)^{1/3} \quad (5)$$

Естественно, в реальных системах капли расположены неравномерно и отличаются по размерам и ориентации осей эллипсоидов. Однако выражение для $D_{\text{конт}}$ позволяет сделать ряд полезных выводов и оценить значение $D_{\text{конт}}$, при котором произойдет переход капля–струя. Очевидно, что величина $D_{\text{конт}}$ определяется только концентрацией дисперсной фазы и не зависит от размеров капли, характеристик поля сдвига и реологических свойств компонентов. На рис. 2 приведена зависимость $D_{\text{конт}}$ от объемной концентрации дисперсной фазы. С увеличением концентрации дисперсной фазы значение $D_{\text{конт}}$ уменьшается, что означает (при прочих равных условиях) более легкий переход в МФ-структуру с повышенным содержанием второго компонента. В то же время

толщина ультратонких волокон в МФ-структуре при более высокой концентрации должна быть больше. Так, если "фибрилла" состоит из большего количества капель, которые деформированы меньше, то с увеличением концентрации диаметр волоконец должен возрастать.

Если вычислить значения $D_{\text{конт}}$, подставив формулу (5) в выражение (4), то можно легко определить границу на зависимости K от We , где возможен переход капля–струя (рис. 3). Зависимость имеет вид кривой с гиперболическим характером, с асимптотами по K и We . Анализ диаграммы показывает, что в нижней левой части графика образование МФ-структуры возможно. В остальных случаях должна наблюдаться капельная морфология. Существуют критические значения чисел K и We , которые определяют описываемый переход. Например, если вязкость дисперсной фазы превышает вязкость матрицы в 2 раза, то специфическое волокнообразование невозможно. Существуют подобные ограничения по величинам напряжения сдвига и размера частиц дисперсной фазы. Однако увеличение объемной концентрации дисперсной фазы должно приводить к смещению критических значений K и We . С повышением концентрации область существования волокнистой морфологии расширяется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе в качестве модельной системы исследовали смеси ПП марки 21060 = 16 и ПК марки ПК-3С состава ПК : ПП = 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 об. % (соответственно смеси А, Б и В).

Гранулы полимеров сушили в вакууме при 120°C и давлении 1×10^{-2} МПа в течение 24 ч. Смешение осуществляли в смесителе пластикордера "Brabender" при 290°C в течение 10 мин и скорости вращения ротора 30 об/мин.

Реологические свойства исходных веществ и смесей исследовали при 275 и 295°C методом капиллярной вискозиметрии на приборе "Реоскоп-1000" фирмы "Ceast" (Италия). Использовали капилляр диаметром 1×10^{-3} м и длиной 4×10^{-2} м. Данные экспериментов обрабатывали с использованием ПЭВМ по методике, рекомендованной фирмой [13]. Отбор образцов на выходе проводили при скорости сдвига в капилляре 78, 280, 1470 с⁻¹.

Фазовое строение образцов смесей изучали методами селективной отмычки. Образцы экструдатов, укрепленные на стеклянной пластинке, помещали в хлороформ при комнатной температуре на 24 ч, затем остаток сушили на воздухе. При помощи микроскопического фотографиро-

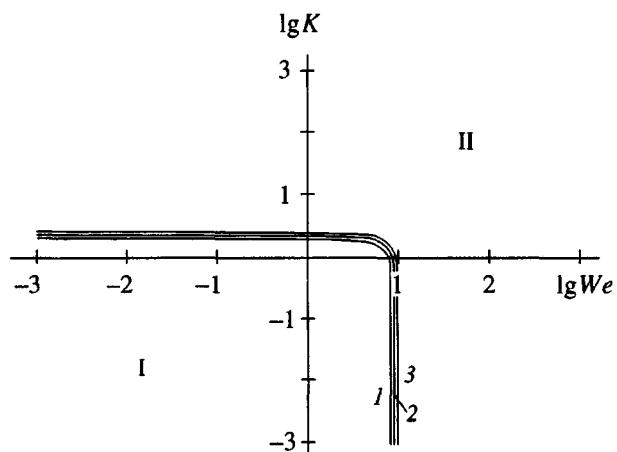


Рис. 3. Границные кривые, разделяющие область существования МФ-(I) и капельной (II) структуры. Объем дисперсной фазы 30 (1), 50 (2) и 70% (3).

вания в отраженном и проходящем свете определяли строение, форму и размеры частиц остатка. В качестве размера брали среднюю величину, определенную из измерения 50 частиц в каждом опыте.

Поверхностное натяжение исходных веществ определяли методом Вильгельми при 275 и 295°C по методике [14]. Методика измерения заключается в том, что тонкое стеклянное волокно подвещивают к весам и затем приводят его в соприкосновение с жидкостью. Из-за сил межфазного поверхностного натяжения, возникающих на границе раздела жидкость–твердое тело и действующих вдоль периметра, волокно погружается на некоторую глубину в исследуемую жидкость. Это приводит к дополнительному увеличению массы волокна. Зная прирост массы волокна, длину, периметр и глубину погружения, а также плотность исследуемой жидкости, можно составить уравнение, связывающее эти величины с поверхностным натяжением

$$\sigma = \frac{g(\Delta m + \rho a z)}{\pi d \cos \theta},$$

где g – ускорение свободного падения; Δm – увеличение массы; d – диаметр волокна; θ – угол наклона волокна; σ – поверхностное натяжение гомополимера; a – площадь поперечного сечения волокна; z – глубина погружения волокна в жидкость; ρ – плотность жидкости.

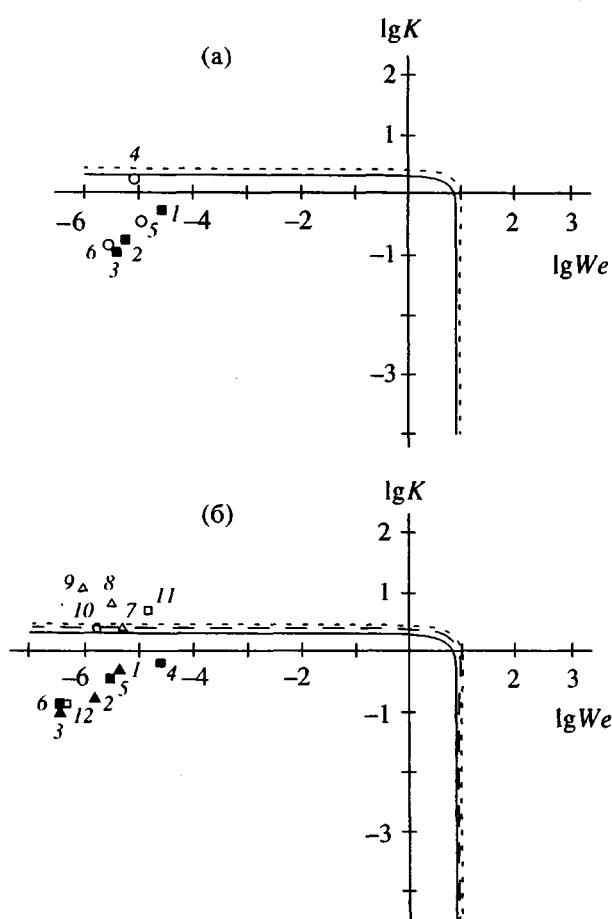


Рис. 4. Зависимость морфологии смесей А(а), Б (1–6) и В (7–12) (б) при пуазейлевом течении от $\lg K$ и $\lg We$. $T = 275$ (1–3, 7–9) и 295°C (4–6, 10–12); скорость сдвига 78 (1, 4, 7, 10), 280 (2, 5, 8, 11) и 1470 c^{-1} (3, 6, 9, 12). Теоретические граничные кривые: сплошная – 30 об. % дисперсной фазы, штрихпунктирная – 50 об. %, штриховая – 70 об. %.

Для эксперимента использовали весы TG-50 фирмы "Mettler", которые имеют предел взвешивания 3×10^{-3} кг и точность 1×10^{-9} кг. Вместо чашки весов подвешивали стеклянное волокно диаметром от 1×10^{-4} до 3×10^{-4} м. В нагревательную камеру помещали латунную чашку, заполненную полимером. После разогрева до необходимой температуры поверхность расплава полимера приводили в контакт с торцом стеклянного волокна, перемещая чашку по камере специальным разработанным и изготовленным подъемным устройством. По показаниям весов вычисляли поверхностное натяжение, измерив под мик-

скопом диаметр стеклянного волокна и глубину его погружения в полимер. Результаты измерений поверхностного натяжения следующие: ПП при 275°C имеет $\sigma = 1.811 \times 10^{-2}$ Н/м, при 295°C – 1.665×10^{-2} Н/м; ПК при 275°C – 1.935×10^{-2} Н/м и при 295°C – 1.775×10^{-2} Н/м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На микрофотографиях селективно отмытых образцов экструдатов смеси А, полученных при 275°C , видно, что ПП имеет капельную морфологию во всем рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига. Средний диаметр капель ПП составляет 8.9×10^{-6} м при скорости сдвига в капилляре 78 c^{-1} ; 1.163×10^{-5} м при 280 c^{-1} и 9.62×10^{-6} м при 1470 c^{-1} и подчиняется нормальному гауссову распределению по размерам. На основании этих измерений, а также зная значения эффективной вязкости компонентов смеси при таких же температурах и скоростях сдвига, были вычислены значения числа We . Статическое межфазное напряжение σ^0 , используемое при расчетах, определяли по формуле [15]

$$\sigma^0 = (\sigma_k^{1/2} - \sigma_m^{1/2})^2,$$

где σ_k – поверхностное напряжение капли; σ_m – поверхностное напряжение матрицы. Число K определено из кривых течения гомополимеров по уравнению (2).

На рис. 4а приведена зависимость $\lg K$ от $\lg We$, построенная для смеси А, и нанесены экспериментальные точки для образцов, полученных при различных скоростях сдвига. Видно, что точки лежат ниже граничной кривой, попадая в область существования МФ-морфологии. Однако необходимо отметить, что экспериментальные точки лежат достаточно близко от кривой.

На микрофотографиях экструдатов этой же смеси, но полученных при 295°C , видно, что в образцах, сформированных при скоростях сдвига в капилляре 280 и 1470 c^{-1} , ПП имеет капельную морфологию. Размеры капель ПП также подчиняютсяциальному гауссову распределению со средними диаметрами 1.441×10^{-5} м при скорости сдвига в капилляре 280 c^{-1} и 1.182×10^{-5} м при 1470 c^{-1} . У образца, полученного при скорости сдвига 78 c^{-1} , наблюдается инверсия фаз. На микрофотографии видны поры, которые рассматривали как

места растворившихся при селективной отмытке капель ПК. Средний диаметр капли 1.21×10^{-4} м. На рис. 4а нанесены точки, соответствующие данным образцам. Как и в случае смеси А при 275°C, повышение температуры до 295°C, не приводит к образованию МФ-морфологии, и точки ложатся ниже кривой, хотя достаточно близко от нее.

В образцах экструдатов смеси Б, полученных при 275 и 295°C, присутствует МФ-структура. Диаметры микроволокон подчиняются нормальному распределению в каждом из опытов. С увеличением скорости сдвига в капилляре средний диаметр волокон увеличивается. При 275°C и скорости сдвига 78 c⁻¹ средний диаметр 3×10^{-5} м, 280 c⁻¹ – 6×10^{-5} м, 1470 c⁻¹ – 9×10^{-5} м. При 295°C соответствующие диаметры будут 2×10^{-5} , 5×10^{-5} и 8×10^{-5} м. Из рис. 4б видно, что предложенная модель хорошо описывает состояние фазовой морфологии для смеси Б во всем рассматриваемом диапазоне температур и скоростей сдвига.

Для экструдатов смеси В, полученных при 275°C, из микрофотографий видно, что образцы находятся в области обращения фаз. Однако структура представляет собой переплетенные волокнистые образования. Средние диаметры пор, оставшихся после растворения ПК, составляют 1.2×10^{-5} м при скорости сдвига в капилляре 78 c⁻¹, 1.8×10^{-5} м при 280 c⁻¹ и 9.6×10^{-6} м при 1470 c⁻¹. Если рассматривать эту морфологию, как МФ-структуру, то построенная аналогичным образом диаграмма показывает, что предложенная модель верно описывает состояние фазовой морфологии для данной смеси (рис. 4б).

Повышение температуры для смеси В приводит к изменению ее структуры. В образах, полученных при 295°C и скорости сдвига в капилляре 78 и 280 c⁻¹, произошла инверсия фаз. Средний диаметр капель ПК в смесях составляет 1.1 и 2×10^{-4} м соответственно. На микрофотографии селективно отмытого экструдата, полученного при скорости сдвига в капилляре 1470 c⁻¹, видны поры (места растворенных капель ПК), окруженные оболочкой из ПП. Средняя толщина оболочки 2.5×10^{-4} м.

На основании экспериментально полученных результатов можно заключить, что предложенная модель трансформации капельной морфологии в волокнистую может применяться для предсказания образующихся структур. Если смесь А лежит немного ниже граничной кривой, то увеличение концентрации, как и предсказывает модель, приводит к облегчению перехода в МФ-структуру, и смеси с более высокой концентрацией дисперсной фазы уже имеют МФ-структуру и лежат в области ее существования. Однако в связи со сделанными допущениями (равномерное распределение капель по объему, капли имеют

одинаковые размеры и строго шарообразную форму) и без учета влияния вязкоупругости (эластичности) компонентов модель строго предсказывает структуру экструдата только вдали от граничной кривой. По-видимому, вблизи граничной кривой необходимо учитывать распределение по размерам частиц дисперсной фазы и, естественно, высокоэластическую составляющую, которая, видимо, может быть учтена, например, с использованием гипотезы, предложенной Van Oene, о трансформации упругой энергии в межфазную и выражена, как динамическое межфазное поверхностное натяжение [16]. Если рассматривать реальные системы, то должна существовать не строго граничная кривая, а некоторая область, разделяющая МФ- и капельную структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цебренко М.В. Ультратонкие синтетические волокна. М.: Химия, 1991.
- Han C.D. Multiphase Flow in Polymer Processing. New York: Acad. Press, 1981.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
- Goldsmith H.L., Mason S.G. Rheology – Theory and Applications // Ed. By Eirich F.R. New York: Acad. Press, 1967. V. 4.
- Okagawa A., Mason S.G. // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 45. P. 330.
- Gauthier F., Goldsmith H.L., Mason S.G. // Rheol. Acta. 1971. V. 10. P. 344.
- Torza S., Cox R.G., Mason S.G. // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 38. P. 395.
- Hestrioni G., Haber S. // Rheol. Acta. 1970. V. 9. P. 488.
- Rumscheidt F.D., Mason S.G. // J. Colloid Sci. 1961. V. 16. P. 210.
- Cox R.G. // J. Fluid Mech. 1969. V. 37. № 3. P. 601.
- Chaffey C.E., Mason S.G. // J. Colloid Interfase Sci. 1966. V. 21. № 2. P. 254.
- Van der Reijden-Stolk C., Sara A. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 18. P. 1229.
- Grosso M., Appendino D. Rheological Evalution of Polymer Melts by Means of Shear and Tensile Rheometers. Torino: Ceast, 1985.
- Bryan B. Sauer, Nicholas V. Dipaolo // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 144. P. 527.
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. М.: Химия, 1976.
- Van Oene H. // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. P. 448.

**Regularities of the Matrix-Fibrillar Morphology Formation
under the Poiseuille Flow Conditions
in a Two-Component Polymer Melt**

D. I. Korochkin, S. I. Belousov, and Yu. K. Godovsky

*Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—The process of transformation from the drop morphology to the fibrillar morphology in the flow of polycarbonate/polypropylene blends through a cylindrical channel was studied. The presence of a boundary between the regions of existence of these morphologies was predicted and experimentally confirmed using the results for three blend compositions. A model which allows controlled modification of the morphology of fibers obtained from the blend on the basis of properties of blend components was proposed.