

УДК 541.64:532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2002 г. М. Л. Кербер\*, И. Н. Пономарев\*\*, О. А. Лапшова\*\*, М. Б. Дубинский\*\*\*

\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*ООО Научно-производственное предприятие “Полион-П”  
103051 Москва, Петровский б-р, 9

\*\*\*АО Научно-производственное объединение “Пластик”  
121059 Москва, Бережковская наб., 20

Поступила в редакцию 29.03.2001 г.  
Принята в печать 29.05.2001 г.

Исследовано реологическое поведение дисперсно наполненных систем на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Системы обладают высокой степенью структурированности, приводящей к вязкопластическому поведению. Обнаружен ряд специфических реологических эффектов, обусловленных сложными физико-химическими процессами, протекающими при течении исследуемых систем.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие широко обсуждается способ переработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (**СВМПЭ**) с применением методов гель-технологии. Интерес к этим системам обусловлен возможностью их переработки в высокомодульные высокопрочные изделия [1]. Кроме того, метод гель-формования открывает возможность получения высоконаполненных композиционных материалов на основе СВМПЭ путем введения в гели наполнителей с различными функциональными свойствами [2, 3].

Известны литературные данные, позволяющие говорить о возможности переработки наполненных гелеобразных систем методом экструзии. Однако реологические и деформационные свойства таких систем исследованы недостаточно.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса течения дисперсно наполненных систем на основе СВМПЭ и влияния реологической предыстории на структуру и деформационные свойства наполненных гелей СВМПЭ.

Необходимо отметить, что вопрос о структуре исследуемых систем дискуссионен; мы относим их к гелям в силу наличия предела текучести (при низких температурах) и способности переходить

в жидкость при нагревании ниже температуры плавления СВМПЭ [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали СВМПЭ марки Hostalen GUR 412 с  $M_w = 4 \times 10^6$ .

Растворителем служили остаточные фракции парафиновых масел – смесь углеводородов парафинового ряда с числом атомов углерода больше 10, ациклических углеводородов и ароматических углеводородов.

Как модельный наполнитель при получении дисперсно наполненных систем использовали порошкообразное железо марки Р-20 со средним размером частиц 5 мкм.

Концентрацию полимера в гелях изменяли в пределах 1–15 мас. %. Количество вводимого в гель наполнителя  $\varphi$  рассчитывали по отношению к сухому полимеру и варьировали в пределах 10–90 об. %.

Композиции для исследований готовили по методике [2, 3].

Течение дисперсно наполненных систем на основе СВМПЭ изучали методом капиллярной вискозиметрии на микровискозиметре МВ-ЗМ в режиме постоянных давлений и вискозиметре по-

E-mail: kerber@muctr.edu.ru (Кербер Михаил Леонидович).

стоянных расходов "Gettfert Reograph-1000" (Германия) при 150–200°C в диапазоне напряжений сдвига  $\tau = 3 \times 10^2$ – $1 \times 10^5$  Па. Использовали капилляры круглого сечения с отношением длины к диаметру  $l/d = 10/1, 20/1, 10/2, 40/2$  и на короткой фильтре с  $l/d = 1.05/1$ .

Входовую поправку  $P_{\text{вх}}$  определяли по методу двух капилляров [4].

Эффективную скорость сдвига  $\dot{\gamma}$  находим следующим образом:  $\dot{\gamma} = 4Q/\pi R^3$  [4] ( $Q$  – объемный расход). Поскольку общий объемный расход  $Q_{\text{общ}}$  складывается из объемного потока  $Q_{\text{сдв}}$  и потока скольжения  $Q_{\text{ск}}$ , для скорости сдвига справедливо выражение  $\dot{\gamma}_{\text{общ}} = \dot{\gamma}_{\text{ист}} + \dot{\gamma}_{\text{ск}}$ , где  $\dot{\gamma}_{\text{ист}}$  и  $\dot{\gamma}_{\text{ск}}$  – нормированные объемные расходы составляющих общего потока.

Для определения истинных значений скорости сдвига была исключена составляющая  $\dot{\gamma}_{\text{ск}}$ , связанная со скольжением. Это выполняли исходя из таких допущений: давление в короткой фильтре  $P_{\Phi}$  ( $l/d = 1.05/1$ ) практически равно входовым потерям  $P_{\text{вх}}$ , и при этом в короткой фильтре отсутствует пристенное скольжение.

Эти допущения позволили получить зависимость истинной скорости сдвига  $\dot{\gamma}_{\text{ист}}$  от входовых потерь (при  $P_{\Phi} = P_{\text{вх}}$ ). Результаты измерений, выполненных на капиллярах с  $l/d = 10/2$  и  $40/2$  позволили получить зависимости общей скорости сдвига  $\dot{\gamma}_{\text{общ}}$  от входовых потерь и напряжения на стенке канала  $\tau$  от входовых потерь.

Из этих зависимостей, выбирая условие постоянства входовых потерь, получили зависимости истинной скорости сдвига  $\dot{\gamma}_{\text{ист}}$  от напряжения на стенке канала  $\tau$  и скорости нормированного объемного расхода потока скольжения  $\dot{\gamma}_{\text{ск}}$  от напряжения на стенке канала  $\tau$ , где  $\dot{\gamma}_{\text{ск}} = \dot{\gamma}_{\text{общ}} - \dot{\gamma}_{\text{ист}}$ .

Термические характеристики наполненных гелей определяли методом ДСК на термоанализаторе модели TA-912 фирмы "DuPont" (США). Скорость повышения температуры составляла 5 град/мин.

Структурные исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе "JSM-840A" (Япония).

Деформационно прочностные характеристики наполненных гелей СВМПЭ определяли с использованием универсальной разрывной машины "Instron", снабженной термокамерой и позволяющей проводить измерения в диапазоне 20–200°C, при скорости деформирования 100 мм/мин. Использовали образцы наполненных гелей в виде цилиндрических стержней диаметром 1–2 мм.

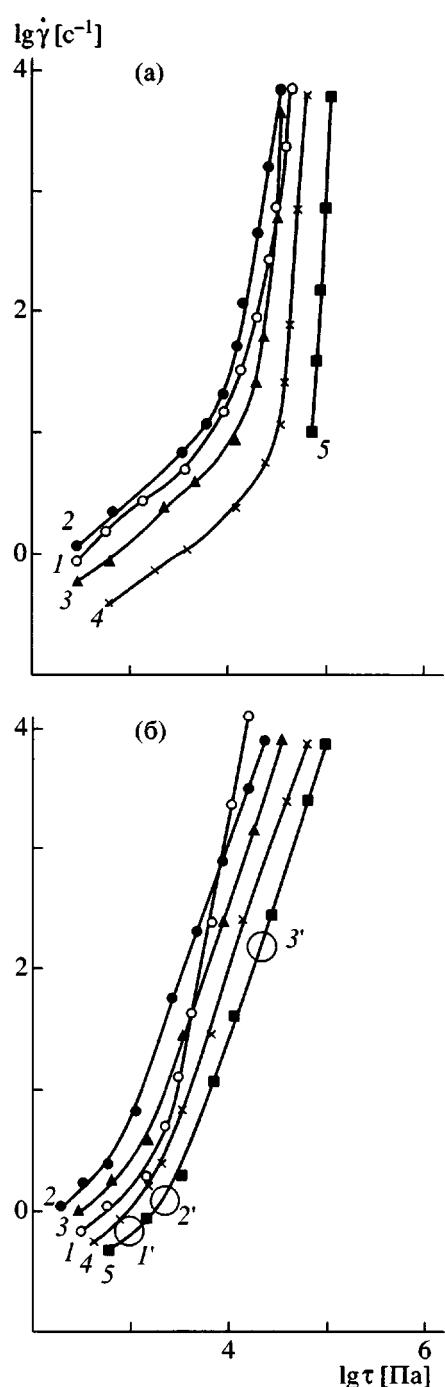
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены напорно-расходные характеристики наполненных систем СВМПЭ. Обращают на себя внимание следующие два обстоятельства.

Во-первых, в области напряжений сдвига  $\tau > 3 \times 10^3$  Па происходит резкое увеличение объемного расхода в очень узком интервале изменения напряжений. По-видимому, это типичное для наполненных полимерных систем явление "срыва" [5]. Неустойчивый характер течения для систем на основе СВМПЭ проявляется практически во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига. О последнем можно судить по значительным автоколебаниям давления в режиме постоянного объемного расхода и колебаниям объемного расхода в режиме постоянного давления. Амплитуда колебаний падает с увеличением температуры и длины канала и возрастает при повышении степени наполнения.

Во-вторых, для высоконаполненных композиций ( $\phi > 70$  об. %) характерно явление "запирания" канала фильтры (при диаметре формующего канала менее 1 мм). Данное явление обусловлено постепенным образованием перед входом в капилляр "пакета" из частиц наполнителя, через который продавливается полимерная матрица, и течение постепенно замедляется. Это приводит к резкому увеличению давления, и при достижении определенного давления "пробка" наполнителя продавливается.

Однако при понижении температуры частота "запирания" канала фильтры значительно повышается, и при напряжениях сдвига  $\tau < 10^5$  Па (при 150°C) течение полностью прекращается (рис. 1а, кривая 5). Не исключено, что это связано с существованием предела текучести для высоконаполненных систем СВМПЭ, что в общем случае не вполнеично, учитывая высокий уровень напряжений сдвига. Но следует учитывать, что речь идет о высоконаполненных композициях, матрицей которых является СВМПЭ. Макромолекулы СВМПЭ способны сохранять хорошо организованные области и при температурах выше температу-



**Рис. 1.** Напорно-расходные характеристики систем СВМПЭ при 150 (а) и 180°C (б). Содержание наполнителя 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 90 об. % (5). Капилляр  $l/d = 20/1$ . 1'-3' – области напряжений сдвига, в которых были получены экструдаты гелей для испытаний.

ры плавления полимера. Можно предположить, что образование пространственного каркаса наполнителя, связанного физической сеткой межмолекулярных контактов, приводит к потере текучести си-

стемы. Таким образом, дисперсно наполненные системы на основе СВМПЭ следует рассматривать как структурированные.

Дальнейшие реологические исследования, проведенные на капиллярах с одинаковым отношением длины к диаметру ( $l/d = 40/2$  и  $20/1$ ), показали, что в условиях "среза" присутствует эффект пристенного скольжения. Однако расчет скорости скольжения по классической схеме [4] приводит к отрицательным величинам. Видимо, наблюдаемый эффект представляет собой наложение различных связанных друг с другом процессов. В первую очередь, это периодический процесс "скольжения-прилипания" ("stick-slip"), характерный для расплавов СВМПЭ [6]. Далее, в поле механических сил повышается равновесная температура фазового перехода, а процесс кристаллизации приводит к скольжению [4, 7]. При этом возможно отжимание растворителя к стенке канала, что также способствует проскальзыванию по стенке. В пользу последнего предположения свидетельствует существенное (до 1%) уменьшение концентрации растворителя в образцах экструдатов гелей СВМПЭ.

По-видимому, для систем на основе СВМПЭ вследствие описанных выше эффектов применение обычной схемы расчета скорости скольжения невозможно. В связи с этим использовали изложенную выше методику, которая позволяет учитывать суммарный вклад всех составляющих рассматриваемого процесса.

На рис. 2 для систем СВМПЭ с различной степенью наполнения представлена зависимость нормированного объемного потока скольжения  $\dot{\gamma}_{\text{ск}}$  от напряжения сдвига  $\tau$ . Полученные зависимости описываются уравнением

$$\dot{\gamma}_{\text{ск}} = A(\tau - \tau_0)^k, \quad (1)$$

где  $A$  и  $k$  – константы.

Установлено, что величина напряжения  $\tau_0$ , при котором начинается пристенное скольжение, повышается с ростом концентрации СВМПЭ и степени наполнения. Параметр  $k$  не зависит от степени наполнения и увеличивается с повышением температуры и концентрации полимера в системе. Так, возрастание концентрации СВМПЭ в 2 раза (от 5 до 10 мас. %) приводит к изменению  $k$  от 1 до 1.8 (при 180°C).

При повышении температуры увеличивается скорость скольжения. Наблюдаемое явление, на наш взгляд, объясняется сдвигом фазового равновесия в механическом поле.

В условиях сдвигового течения структурирующихся систем возможно расслоение потока в поперечном направлении, что приводит к формированию неоднородных структур. Возможность структурно неоднородного режима течения расплава ПЭ в связи с наступлением неустойчивого течения была доказана прямым экспериментом [8].

Для дисперсно наполненных систем на основе СВМПЭ в области, соответствующей "срыву" потока, также возможен переход от однородного режима течения к пространственно неоднородному. Характерно, что это происходит только в области температур, близких к плавлению, в частности при 150°C. Последнее обстоятельство указывает на взаимосвязь гидродинамики потока и процесса кристаллизации. Таким образом, структура образующейся струи и, следовательно, кристаллическая структура наполненных гелей СВМПЭ должны в значительной степени зависеть от гидродинамического режима.

Данные ДСК образцов наполненных гелей СВМПЭ (условия получения образцов указаны на напорно-расходных характеристиках) показали, что помимо основного пика плавления ( $T_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$ ) появляется еще один высокотемпературный пик ( $T_{\text{пл}} = 138^\circ\text{C}$ ) (рис. 3). На наш взгляд, наблюдаемое явление обусловлено присутствием кристаллов ПЭ двух типов: кристаллов со сложенными и выпрямленными цепями, в том числе в структурах типа "шиш-кебаб". Аналогичные эффекты наблюдали для ненаполненных гелей СВМПЭ, полученных при высоких скоростях формирования [1]. По своему строению образуемые в данных условиях экструдаты представляют собой структуру типа "ядро-оболочка". В "ядре" экструдата возникает комплексная минерально-полимерная структура, в которой отдельные агломераты наполнителя связаны в пространственные кластеры структурными образованиями полимера. "Оболочка" экструдатов существенно фибрillизована. Можно полагать, что описанные явления есть следствие проявления структурно неоднородного режима течения.

В условиях ламинарного течения для систем СВМПЭ были построены истинные кривые течения и рассчитаны значения эффективной вязкости.

На рис. 4 представлены зависимости приведенной вязкости  $\eta/\eta_0$  ( $\eta_0$  – вязкость ненаполненной системы СВМПЭ) исследуемых систем от напряжения сдвига. В сдвиговом режиме течения для

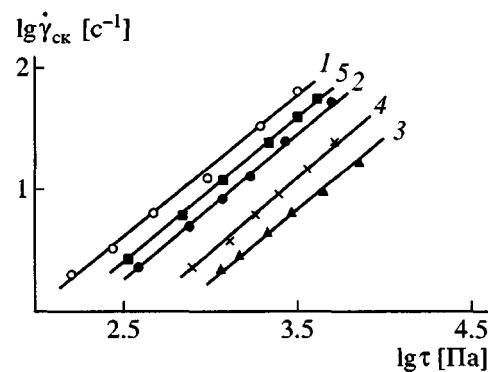


Рис. 2. Зависимость нормированного объемного расхода потока скольжения  $\dot{\gamma}_{\text{ск}}$  от напряжения сдвига  $\tau$ . Содержание наполнителя 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 90 об. % (5). Температура 180°C.

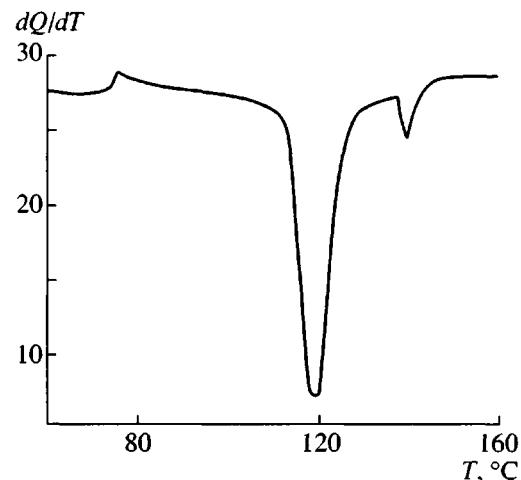


Рис. 3. Термограмма ДСК образца наполненного геля СВМПЭ. Содержание наполнителя 90 об. %. Образец получен в области напряжений сдвига 0.1 МПа при 150°C (рис. 2а, кривая 5).

дисперсно наполненных систем СВМПЭ в общем случае наблюдается уменьшение вязкости с ростом напряжения сдвига. Однако при 150°C наблюдали дилатантное поведение систем с содержанием наполнителя 30 об. % (рис. 4а, кривая 1).

Полученная в области низких напряжений сдвига (при  $\tau = 1 \times 10^3$  Па) зависимость эффективной вязкости систем на основе СВМПЭ от степени наполнения (рис. 5) носит экстремальный характер, что не типично для наполненных полимерных систем. На наш взгляд, такой вид зависимости эффективной вязкости от степени наполнения объясняется особенностями межмолекулярного взаимодействия в исследуемых системах. Введение дисперсного наполнителя в сильно структурированные системы

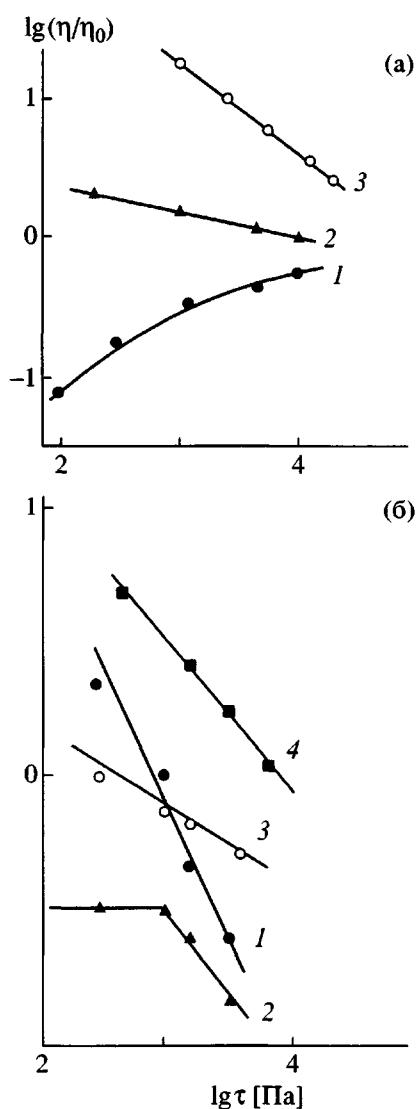


Рис. 4. Зависимости приведенной вязкости  $\eta/\eta_0$  систем СВМПЭ от напряжения сдвига  $\tau$  при  $150$  (а) и  $180^\circ\text{C}$  (б). Содержание наполнителя  $30$  (1),  $50$  (2),  $70$  (3) и  $90$  об. % (4).

может приводить к ослаблению межмолекулярного взаимодействия и эквивалентно дополнительному разбавлению системы, что сопровождается уменьшением вязкости. При высоких степенях наполнения ( $\phi > 50$  об. %) реологические свойства исследуемых систем в значительной степени определяются структурообразованием самого наполнителя. Возникновение в растворе пространственной структуры из частиц наполнителя сопровождается резким ростом вязкости наполненной системы (рис. 5). Увеличение температуры или уменьшение концентрации СВМПЭ приводит к смещению положения экстремума в сторону более высоких степеней наполнения.

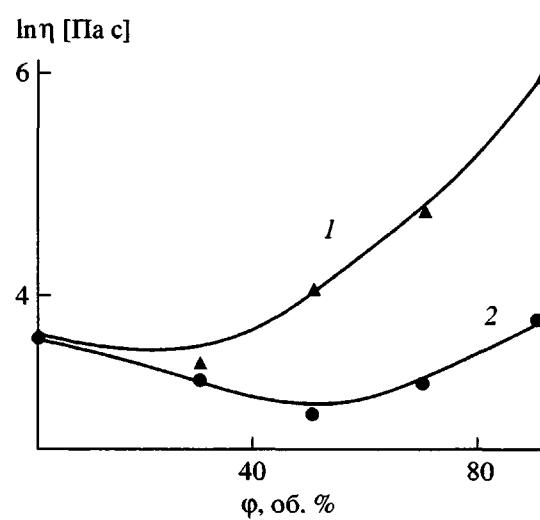


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости  $\eta$  5%-ной системы СВМПЭ от содержания наполнителя  $\phi$ . Температура  $150$  (1) и  $180^\circ\text{C}$  (2).

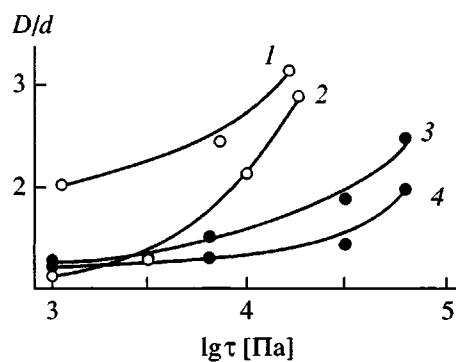


Рис. 6. Разбухание экструдата  $D/d$  гелей СВМПЭ в зависимости от напряжения сдвига  $\tau$  при  $l:d = 10:1$  (1, 3) и  $20:1$  (2, 4). Содержание наполнителя  $0$  (1, 2) и  $90$  об. % (3, 4). Температура  $180^\circ\text{C}$ .

Необычность исследуемых систем отражается и на их высокоэластических свойствах, о которых судили по величинам входовых потерь давления  $p_{\text{вх}}$  и постэкструзионного разбухания экструдата  $D/d$ . Так, установлено, что для дисперсно наполненных систем СВМПЭ входовые потери могут составлять до 90% от общих потерь давления в канале. Зависимость входовых потерь  $p_{\text{вх}}$  от напряжения сдвига  $\tau$  для исследуемых систем описывается соотношением, типичным для расплавов наполненных полимеров [5]

$$p_{\text{вх}} = St^m, \quad (2)$$

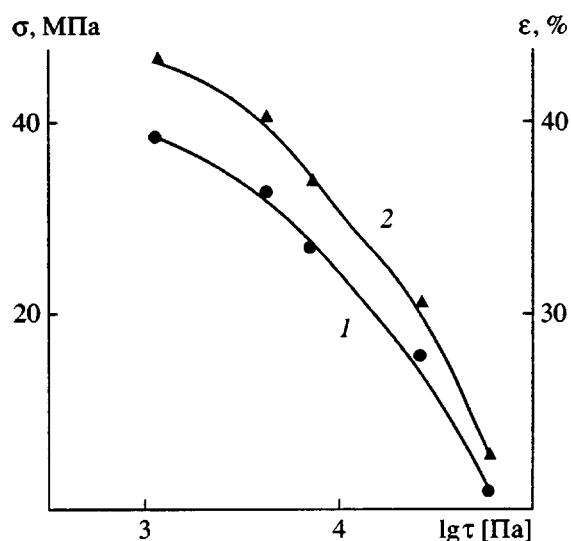


Рис. 7. Зависимость предела прочности при растяжении  $\sigma_p$  (1) и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon$  (2) образцов предельно вытянутых экструдатов от напряжения сдвига  $\tau$ , реализованного при течении систем на основе СВМПЭ через капилляр. Содержание наполнителя 90 об. %.

где  $S$  и  $m$  — константы. При этом показатель степени  $m$  не зависит от содержания наполнителя, однако увеличивается с ростом концентрации СВМПЭ. В исследуемом диапазоне концентраций полимера параметр  $m$  изменяется от 1 до 1.5. Величина  $S$  уменьшается с повышением степени наполнения.

Введение дисперсного наполнителя заметно понижает также величину разбухания экструдата  $D/d$  [5]. Однако даже при  $\phi = 90$  об. % ( $l/d = 20$ ) при высоких напряжениях сдвига  $D/d > 2$  (рис. 6).

В рамках настоящего исследования представляло также интерес изучить влияние сдвиговой предыстории на структуру и свойства наполненных гелей СВМПЭ. Для этого при трех различных напряжениях сдвига (указаны на рис. 1б) были получены экструдаты гелей и исследованы их деформационно прочностные свойства.

Влияние сдвиговой предыстории проявляется в закономерном смещении деформационных кривых. Чем выше было касательное напряжение при получении экструдатов гелей, тем при меньших продольных напряжениях достигается одна и та же кратность вытяжки. Это свидетельствует о существенных ориентационных процессах, реализуемых при сдвиговом течении.

Однако наибольшие значения кратности вытяжки и максимальный прирост прочности после ориентации (рис. 7) наблюдаются для экструдатов, полученных при низких напряжениях сдвига. По-видимому, такой характер упрочнения можно объяснить пониженной дефектностью экструдатов гелей, найденных при низких напряжениях сдвига, и наиболее выгодным расположением кристаллитов со сложенными цепями относительно направления растяжения.

Таким образом, показано, что многообразие и сложность структурной организации изученных систем ведет к формированию целого комплекса специфических свойств.

Авторы выражают искреннюю признательность И.В. Бурцевой и А.Н. Каменскому за помощь в работе и плодотворное обсуждение результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митченко Ю.И., Кузуб В.И., Дьячков А.Н., Руднева Л.Д., Циперман Р.Ф., Чеголя А.С. // Обзорная информация. Серия Синтетические волокна. М.: НИИГЭХим, 1988. Вып. 1. С. 33.
2. Кербер М.Л., Пономарев И.Н., Лапицова О.А., Гриненко Е.С., Сабсай О.Ю., Дубинский М.Б., Бурцева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1334.
3. Лапицова О.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997.
4. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
5. Малкин А.Я. Реология наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1975.
6. Шпаковская Г.Б., Карапев А.Н. // Обзорная информация. Серия Полимеризационные пластмассы. Л.: ТЕХНОХим, 1990. Вып. 1. С. 54.
7. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979.
8. Столин А.Н., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 902.

## Rheological Properties of Filled Systems on the Basis of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene

**M. L. Kerber\*, I. N. Ponomarev\*\*, O. A. Lapshova\*\*, and M. B. Dubinskii\*\*\***

\* *Mendeleev University of Chemical Engineering,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

\*\**OOO Polion-P Research and Production Enterprise,  
Petrovskii bul'var 9, Moscow, 103051 Russia*

\*\*\**AO Plastik Research and Production Association,  
Berezkovskaya nab. 20, Moscow, 121059 Russia*

**Abstract**—The rheological behavior of dispersed filled systems on the basis of ultrahigh-molecular-weight polyethylene was studied. The systems were found to be highly structured, a feature that determines their viscoplastic properties. A number of specific rheological effects associated with complicated physicochemical processes occurring in such systems during flow were observed.