

УДК 541.64:532.135

**КОМПОЗИЦІЙНА СУПЕРПОЗИЦІЯ В'ЯЗКОСТІ ПО ШВИДКОСТІ ЗСУВУ У  
РОЗПЛАВАХ КОМПАТИБІЛІЗОВАНИХ СУМІШЕЙ  
ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД**

В.Г. РЕЗАНОВА

Київський національний університет технологій та дизайну

*За допомогою методу концентраційно-частотної суперпозиції виконано узагальнення результатів досліджень ефективної в'язкості розплавів компатибілізованих сумішей поліпропілен/співполіамід. Встановлено існування інваріантності в'язкості в приведених координатах Виноградова-Малкіна щодо вмісту однієї або двох добавок, що свідчить про подібність релаксаційних спектрів досліджених композицій*

Останніми роками бурхливо розвивається виробництво товарів із полімерних матеріалів, які використовуються в багатьох галузях техніки і в побуті. Проте нові великотонажні полімери на сьогодні практично не розробляються, а надання їм необхідних властивостей досягається шляхом їх змішування або введення добавок різноманітного призначення. Переробка полімерів здійснюється у в'язко-текучому стані, звідси витікає необхідність дослідження реологічної поведінки розплавів, тобто встановлення основних закономірностей їх течії як факторів, що визначають технологічні параметри полімерів. При цьому вирішальне значення мають дві фундаментальні характеристики – в'язкість та еластичність.

**Постановка завдання**

Основною особливістю течії розплавів полімерів та їх сумішей є одночасний розвиток трьох видів деформації: пружної, високо-еластичної та пластичної. Це призводить до того, що в умовах сталої течії вони є неньютонівськими рідинами, тобто в'язкість розплаву залежить від швидкості зсуву. При дуже малих напругах зсуву для розплавів характерна постійна (максимальна) неньютонівська в'язкість.

Для обробки та узагальнення експериментальних даних щодо в'язко-пружних властивостей розплавів полімерів успішно використовується метод, оснований на температурно-(концентраційно-) часовій або частотній суперпозиції (приведенні) [1]. Суть його полягає в тому, що результати залежності логарифму напруги зсуву від логарифму швидкості зсуву ( $\dot{\gamma}$ ), одержані при різних концентраціях (температурах), можуть бути суміщені переміщенням вздовж осі швидкості зсуву на величину  $\lg a_T$  ( $a_T$  - коефіцієнт приведення). Застосування цього методу дозволяє суттєво розширити діапазон досліджуваних значень  $\dot{\gamma}$ . Так, використовуючи сучасні прилади для реологічних досліджень, вдається охопити інтервал зміни швидкості зсуву шириною 2–3 десяткових порядки. Обробивши експериментальні результати методом концентраційно-часової суперпозиції, можна розширити зміну  $\dot{\gamma}$  до 5-ти десяткових порядків [2].

Мета даної роботи – обробка та узагальнення експериментальних даних щодо в'язкісних властивостей розплавів компатибілізованих сумішей поліпропілен/співполіамід методом концентраційно-частотної суперпозиції.

**Об'єкти і методи дослідження**

Об'єкти дослідження – поліпропілен (ПП), співполіамід (СПА) та їх суміші ПП/СПА, які містили 20, 30, 40 і 50 мас. % ПП. Як компатибілізатори були використані: кремнійорганічна рідина марки ПЕС–5, яку вводили в кількості 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 мас. %, та композиції ПЕС–5 і співполімеру етилену з

вінілацетатом (СЕВА) у співвідношенні компонентів СЕВА/ПЕС–5: 0,5/0,3; 1,7/0,3; 5,0/0,5 мас. %. Змішування полімерів з добавками здійснювали на комбінованому черв'ячно-дисковому екструдері марки ЛПП–25. Ефективну в'язкість ( $\eta$ ) розплавів оцінювали методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікровіскозиметра МВ–2 в діапазоні напруг зсуву  $\tau = (0,1 \div 5,7) \cdot 10^4$  Па, при температурі 190 °С. Режим течії "n", який характеризує ступінь прояву аномалії в'язкості, визначали як тангенс кута нахилу дотичної до осі абсцис у даній точці кривої течії. Про еластичні властивості розплавів судили за величиною розбухання екструдатів «В». Гарантійна похибка експерименту при визначенні  $\eta$  і «В» складала  $\pm(2 \div 4)$  %.

#### Результати та їх обговорення

Обробку даних щодо в'язкості проводили методом, запропонованим Виноградовим і Малкінім [1], який ґрунтується на тому, що зміна ефективної в'язкості зумовлюється комплексом релаксаційних властивостей системи в початковому стані, тобто найбільшою ньютонівською в'язкістю ( $\eta_n$ ). Для узагальнення експериментальних даних використовували такі приведені координати:

$$\eta_{np} = \eta / \eta_n \quad \dot{\gamma}_{np} = \eta_n \cdot \dot{\gamma}$$

де  $\eta_n$  – найбільша ньютонівська в'язкість;  $\dot{\gamma}$  – швидкість зсуву;  $\eta_{np}$  – приведена в'язкість;

$\dot{\gamma}_{np}$  – приведений градієнт швидкості зсуву

Таке узагальнення можливе лише тоді, коли релаксаційні спектри полімерних систем подібні за умови різних температур та концентрацій. Відомо, що для багатьох бінарних сумішей полімерів існують досить широкі області, де залежність в'язкості від швидкості зсуву в приведених координатах є інваріантною по відношенню до складу. При цьому встановлено, що можливість концентраційного приведення значною мірою визначається ступенем аномалії в'язкості та еластичності розплавів: інваріантність від вмісту завжди спостерігається для того дисперсійного середовища, розплав якого характеризується найбільшим відхиленням від ньютонівського режиму течії та вищою еластичністю [3].

Для досліджених систем була виконана обробка даних у вказаних вище координатах. У випадках, коли ньютонівський відрізок кривої в експерименті не досягався,  $\eta_n$  знаходили методом екстраполяції залежності  $\lg \eta - \lg \tau$  при  $\tau \rightarrow 0$ , як це описано в роботі [1]. Розрахунки проводили за допомогою спеціально створеної програми в середовищі Delphi мовою Object Pascal. Одержані результати свідчать про відсутність інваріантності від вмісту ПП у приведених координатах як для вихідних сумішей ПП/СПА, так і для модифікованих добавками 0,5 мас. % ПЕС–5 (рис. 1). Це узгоджується з висновком про те, що суперпозиція існує, доки дисперсійним середовищем є полімер, що має вищу еластичність та аномалію в'язкості [3]. Для досліджених бінарних і трикомпонентних сумішей дисперсійним середовищем є СПА, режим течії «n» та еластичність «В» якого значно менші за аналогічні показники для дисперсної фази як вихідного, так і модифікованого ПП (табл.). Як видно із табл., введення добавок компатибілізатора ПЕС–5 в розплави вихідних компонентів суміші зумовлює зростання їх еластичності та ступеню відхилення від ньютонівського режиму течії, що і є причиною відсутності концентраційної суперпозиції від вмісту ПП в компатибілізованих сумішах ПП/СПА/ПЕС–5.

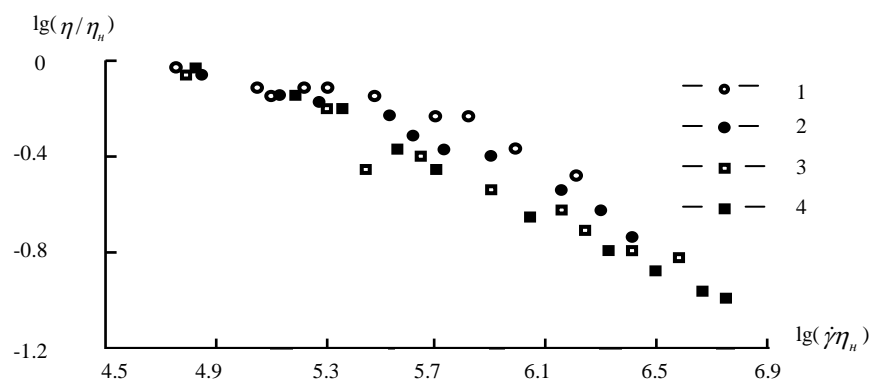


Рис. 1. Залежність в'язкості розплаву суміші ПП/СПА/ПЕС–5 від швидкості зсуву в приведених координатах. Точки 1–4 відповідають вмісту ПП, мас. %: 20; 30; 40; 50

Таблиця. Реологічні характеристики вихідних і модифікованих розплавів ПП і СПА

Назва полімеру, суміші	Величина розбухання	Режим течії
ПП	1,7	1,9
СПА	1,4	1,2
ПП/ПЕС–5	2,0	2,1
СПА/ПЕС–5	1,6	1,4

Це підтверджує визначальний вплив полімеру безперервної фази на можливість приведення в'язкості розплаву суміші.

Компатибілізація широко використовується для модифікації властивостей розплавів сумішей полімерів. Щодо можливості концентраційної суперпозиції в таких системах відомості дуже обмежені. Так, автори [4] показали відсутність інваріантності для сумішей ПП/СПА, компатибілізованих олеатом натрію, за різного вмісту солі. Це пояснюється змінами релаксаційного спектру розплавів модифікованих сумішей, обумовленими поверхневою активністю та пластифікуючою дією компатибілізатора. Виконана обробка даних для сумішей ПП/СПА складу 30/70 мас. % показала інваріантність залежності в'язкості від швидкості зсуву в приведених координатах Виноградова-Малкіна щодо концентрації добавок ПЕС–5 і бінарних композицій компатибілізаторів ПЕС–5/СЕВА. Як видно із рис. 2,3, в координатах  $\lg(\eta/\eta_0) - \lg(\eta_0 \dot{\gamma})$  точки для сумішей ПП/СПА/ПЕС–5 та ПП/СПА/ПЕС–5/СЕВА досить скупчено розташовуються біля однієї загальної кривої. Це свідчить про те, що в досліджених компатибілізованих сумішах вплив складу композиції на ефективну в'язкість розплаву цілком проявляється через найбільшу ньютонівську в'язкість, і можливість концентраційної суперпозиції в розплавах визначається різницею в чутливості компонентів до інтенсивності зсуву. Існування універсальної залежності  $\eta$  в приведених координатах доводить, що релаксаційні спектри розплавів бі-, три- та чотириккомпонентних сумішей полімерів подібні і описуються однією і тією ж функціональною залежністю, тобто логарифмічна форма релаксаційного спектру однакова для розплавів вихідної та компатибілізованих сумішей. В практичному плані використання методу побудови концентраційно-інваріантної характеристики в'язкості дає можливість, знаючи концентраційну залежність  $\eta_0$  і залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву при одному складі суміші, визначити значення  $\eta$  при всіх напругах зсуву для інших концентрацій.

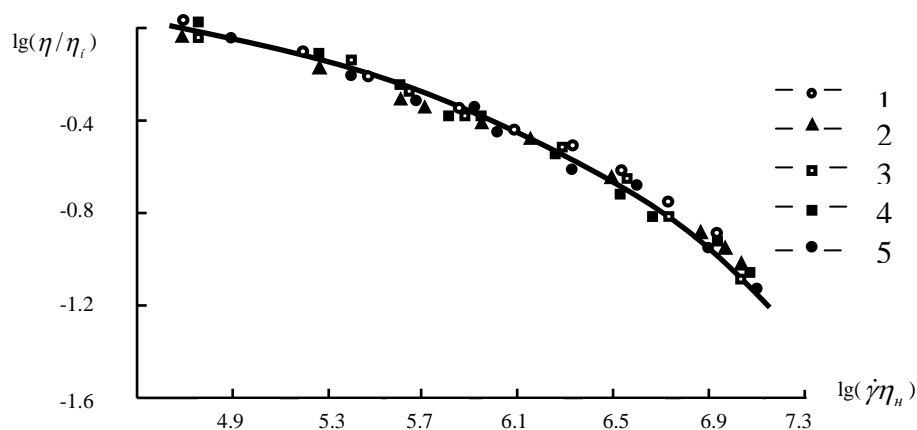


Рис. 2. Залежність в'язкості розплаву суміші ПП/СПА/ПЕС–5 від швидкості зсуву в приведених координатах. Точки 1÷5 відповідають вмісту ПЕС–5, мас. %: 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0

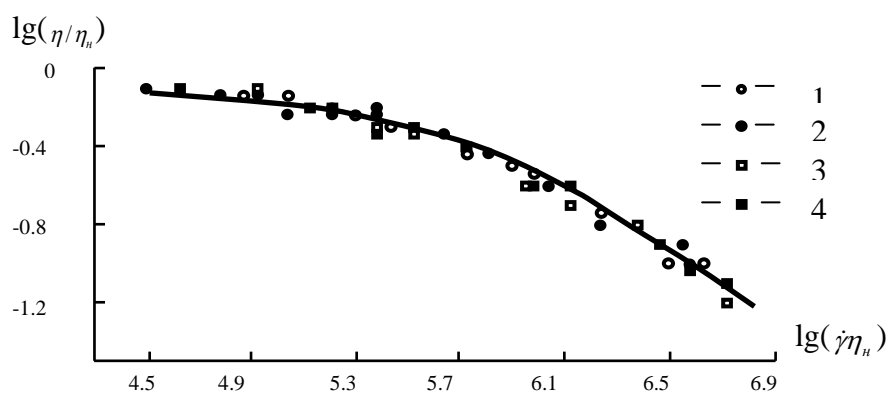


Рис. 3. Залежність в'язкості розплаву суміші ПП/СПА/СЕВА/ПЕС–5 від швидкості зсуву в приведених координатах. Точки 1÷4 відповідають вмісту СЕВА/ПЕС–5, мас. %: 0; 0,5/0,3; 1,7/0,3; 5,0/0,5

#### Висновки

Встановлена можливість концентраційної суперпозиції в координатах Виноградова-Малкіна щодо вмісту компатибілізатора для розплавів сумішей ПП/СПА/ПЕС–5 та ПП/СПА/ПЕС–5/СЕВА, що свідчить про подібність релаксаційних спектрів розплавів вихідної та компатибілізованих сумішей. Існування суперпозиції для компатибілізованих сумішей ПП/СПА є важливим для інженерної оцінки ефективної в'язкості при різних швидкостях зсуву.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия. 1977. – 440 с.
2. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров. – М.: Химия. 1977. – 463 с.
3. Цебренко М.В. О температурно-композиционной суперпозиции вязкости расплавов смесей полимеров по скорости сдвига // Высокомол. соедин. – 1986. – Т.А28, №6. С.1145-1150.
4. Tsebrenko M.V., Rezanova N.M., Nikolaeva A.P., Tsebrenko I.A., Lazar I.A. Effect of Sodium-Oleate Additions on the Morphology of Polypropylene-Copolyamide Blends // Polym. Eng. and Sci. – 1999.– V. 39, №6. – P.1014–1021.

Надійшла 28.01.2011