

КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ ЭКСТРУЗИИ СМЕСЕЙ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫЙ КАУЧУК (СКЭПТ) – ПОЛИПРОПИЛЕН

Й. Штер, Ю.П. Мирошников

На примере смесей 20/80 СКЭПТ/ПП исследовано влияние степени сшивания (N_c) дисперсной фазы СКЭПТ на коалесценцию ее частиц в процессе капиллярной экструзии. Фазу СКЭПТ с предварительно введенными в нее различными количествами вулканизующих агентов подвергали реакционному смешению с матрицей ПП на вальцах при 185 °С. Образцы экструдировали с использованием капиллярного реометра при 185 °С и постоянной скорости сдвига. Показано, что даже при низкой скорости сдвига конвергентный поток приводит к сильной коалесценции капель в невулканизованных смесях и к полному ее подавлению уже при низких значениях N_c .

Изучению механизмов смешения термодинамически несовместимых полимеров уделяется серьезное внимание. Интерес к этой проблеме связан, прежде всего, с необходимостью разработки способов прогнозирования морфологии при создании новых полимерных гетерогенных материалов.

Смешение расплавов двух несовместимых полимерных жидкостей приводит к образованию эмульсий типа масло/масло. Конечная морфология такой системы формируется под влиянием многих факторов, среди которых принципиальными являются: соотношение полимерных компонентов, их вязкоупругие и поверхностные свойства, а также параметры процесса смешения. Последние включают тип потока, определяющийся геометрией рабочих узлов смесителя, напряжение, скорость сдвига и их распределение по объему материала.

Поведение капель любой эмульсии в потоке регламентируется тремя главными взаимозависимыми механизмами: а) деформация капли в анизометричное тело (жидкий цилиндр); б) разрушение анизометричной капли на более мелкие фрагменты и в) коалесценция капель. Отсюда понятно, что фазовая структура перерабатываемой смеси в любой момент времени есть брутто-эффект совместного влияния трех указанных механизмов.

Систематические исследования

коалесценции капель в модельных системах на основе ньютоновских жидкостей были начаты в работах группы Мэйсона [1-4] и продолжают интенсивно до настоящего времени [5-14]. Известно несколько экспериментальных и теоретических подходов, позволяющих симулировать коалесценцию капель в жидких модельных системах [6, 8-14]. В то же время они выполнены либо с использованием изолированных капель [6, 8, 9] и искусственных условий их столкновения, либо в простом сдвиговом потоке при очень низких скоростях сдвига, предотвращающих дробление [10 - 14]. В обоих случаях условия эксперимента априори отличаются от реальных условий смешения, характеризующихся сложными потоками с превалированием сочетания сдвиговых и продольных течений и скользящими столкновениями коалесцирующих капель. Целью настоящей работы является изучение влияния подвижности межфазной границы раздела фаз на процессы коалесценции частиц дисперсной фазы тройного этилен-пропилен-диенового сополимера (СКЭПТ) и изотактического полипропилена (ПП) при их течении в конвергентных каналах. Подвижность границы раздела фаз варьировали путем изменения степени поперечного сшивания фазы СКЭПТ. Опыты хорошо моделируют промышленные процессы получения термоэластопластов ПП/СКЭПТ методами

реакционного смешения, когда фаза эластомера сшивается в процессе смешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные полимеры - изотактический полипропилен (ПП) производства Shell Research (Canada) ($M_w=3,9 \cdot 10^5$) и отечественный тройной

этилен-пропилен-диеновый сополимер СКЭПТ-50 с примерно той же эффективной вязкостью при скорости сдвига $\dot{\gamma}=20 \text{ с}^{-1}$ и температуре 185°C . Смеси 20/80 СКЭПТ/ПП получали следующим образом. Вначале на вальцах (40°C , 10 мин) готовили маточные смеси СКЭПТ с вулканизирующей группой в соответствии с рецептом, приведенным в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры резиновых смесей на основе индивидуального СКЭПТ-50.

Шифр смеси	Дозировка ингредиентов (масс.ч. на 100 масс.ч. СКЭПТ)				
	Сера	Тиурам	Меркапто-бензотиазол	Стеариновая кислота	Оксид цинка
1	0	0	0	1.0	5.0
2	0.06	0.03	0.015	1.0	5.0
3	0.13	0.06	0.030	1.0	5.0
4	0.25	0.13	0.060	1.0	5.0
5	0.50	0.25	0.125	1.0	5.0
6	1.00	0.50	0.250	1.0	5.0

Каждую из таких заготовок делили на две части. Одну из них смешивали с ПП на вальцах с электрообогревом при 185°C в течение 15 мин. Одновременно со смешением осуществлялся процесс динамической вулканизации фазы СКЭПТ [16-18], степень сшивания которой варьировали изменением содержания серы и ускорителей.

Измерение степени сшивания эластомера, реализовавшейся в процессе реакционного смешения, связано со сложной методикой горячей экстракции фазы ПП [18], не гарантирующей, в то же время, получение надежных результатов. Поэтому был использован более простой и часто используемый в таких случаях способ [17], состоящий в измерении густоты сетки образцов СКЭПТ, вулканизованных в прессе. Для этого вторую часть маточных смесей индивидуального СКЭПТ со сшивающими агентами вулканизовали в прессе при 185°C в течение 15 мин, т.е., при тех же условиях, при которых проводилось реакционное смешение. Густоту сетки в полученных образцах СКЭПТ измеряли [19] с использованием методов равновесного набухания в толуоле по формуле Муни-Ривлина:

$$N_c = \frac{\rho_r}{M_c} = - \frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2}{V_0(v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2})} \quad (1)$$

и золь-гель анализа

$$Z = \frac{1}{G + \sqrt{G}} = \frac{M_m}{M_c} \quad (2)$$

В представленных формулах N_c и M_c – число в единице объема и молекулярная масса отрезков цепей между узлами сетки, соответственно; ρ_r – плотность СКЭПТ; $v_r = 1/(1+Q)$ – объемная доля каучука в набухшем геле; Q – равновесная степень набухания вулканизата; χ – параметр взаимодействия полимер-растворитель Флори-Хаггинса; V_0 – мольный объем растворителя; Z – степень сшивания вулканизата; G – золь-фракция (доля растворимой части эластомера); M_m – так называемая «мгновенная» молекулярная масса вулканизата.

Процессы коалесценции доменов дисперсной фазы в смесях 20/80 СКЭПТ/ПП в конвергентном потоке исследовали с использованием грузового капиллярного микровискозиметра МВ-2 при фиксированной скорости сдвига 3.0 с^{-1} и температуре 185°C . Соотношение длина/диаметр капилляра с плоским входом (180°) составляло $10\text{мм}/2\text{мм}=5.0$ при диаметре резервуара 10 мм.

Фазовую структуру смесей до и после капиллярной экструзии в ультратонких срезах изучали с использованием трансмиссионной электронной микроскопии (Tesla BS-242E). Криогенное микротомирование образцов, охлажденных жидким азотом, осуществляли с использованием ультрамикротомы фирмы LKB. В соответствии с эпюрами скоростей и напряжений сдвига размер и форма частиц дисперсной фазы зависят от их радиального расположения в капилляре. Поэтому для получения сопоставимых данных по морфологии смесей срезы с экструдатов готовили в направлении течения на одном и том же расстоянии от поверхности, равном 0.5 их радиуса. Количественные параметры морфологии

рассчитывали методом компьютерного анализа изображений [20].

Модель для изучения коалесценции частиц дисперсной фазы в потоке

Нами была предложена простая методика [21, 22] для изучения коалесценции капель дисперсной фазы в конвергентном потоке, реализующемся при втекании жидкости из широкого резервуара в узкий капилляр. Основанием для выбора этой модели послужили экспериментальные данные [23], в соответствии с которыми во входной зоне капилляра происходит интенсивная коалесценция дискретных капель дисперсной фазы с последующим образованием из них длинных ультратонких волокон.

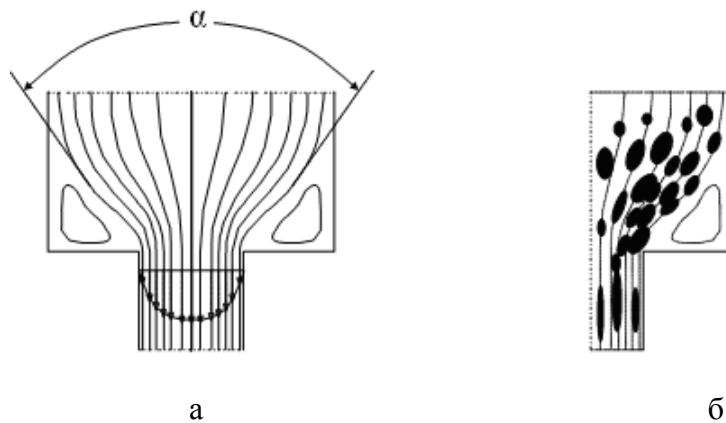


Рис. 1. Схемы формирования заходного конуса с углом α (а) и столкновения капель эмульсии в конвергентном потоке (б).

Втекание жидкости в узкий канал сопровождается сближением линий токов и формированием заходного конуса с углом α [24] (рис. 1 а). При последующем течении вязкоупругой жидкости по капилляру реализуется профиль скоростей в форме неправильной параболы. Если расплав полимерной матрицы содержит дисперсию жидких частиц другой фазы, то сужение потока на входе в капилляр приводит к сближению траекторий перемещения соседних капель и последующему их столкновению и коалесценции (рис. 1 б). В результате коалесценции средний объем капель в экструдате становится больше, чем в резервуаре. Измерив средний диаметр (или средний объем, V) частиц дисперсной фазы в экструдате (d_e) и в резервуаре вискозиметра (d_0), можно рассчитать

коэффициент (или эффективность) коалесценции как

$$E_c = \frac{d_e^3}{d_r^3} = \frac{V_e}{V_r} \quad (3)$$

Таким образом, величина E_c означает среднее число капель, слившихся в одну частицу в процессе течения эмульсии в резервуаре и входной зоне установки.

Понятно, что расчеты по формуле (3) обеспечат верный результат при условии отсутствия процессов самопроизвольного разрушения анизометричных капель как в капилляре, так и в вышедшем экструдате.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные дополнительные опыты по изучению кинетики вулканизации СКЭПТ в прессе показали, что сшивание эластомера завершается в течение 6-8 мин нагревания при 185 °С.

Таблица 2. Параметры вулканизационной сетки в образцах СКЭПТ, полученных в прессе (15 мин. при 185°C). Дозировка серы дана в масс.ч. на 100 масс.ч. эластомера.

Шифр смеси	Дозировка серы	$N_c \cdot 10^{-5}$ моль/см ³	Гель-фракция, G	Степень сшивания, Z
1	0	-	1.00	0.50
2	0.06	-	0.86	0.56
3	0.13	-	0.75	0.62
4	0.25	0.36	0.42	0.93
5	0.50	2.67	0.16	1.78
6	1.00	5.49	0.08	2.69

Последующее увеличение времени вулканизации до 15 мин сопровождается некоторым (порядка 5%) снижением степени сшивания за счет, видимо, процессов деструкции поперечных связей [19].

В табл. 2 представлены результаты расчетов густоты сетки по формулам (1) и (2) в вулканизатах, содержащих различные дозировки сшивающих агентов.

Исходный образец 1 и слабо сшитые образцы 2 и 3 в процессе набухания в толуоле теряли целостность, поэтому значения N_c для них отсутствуют. В связи с этим в дальнейшем пользовались значениями степени сшивания Z , рассчитанными для всех образцов в опытах по золь-гель анализу.

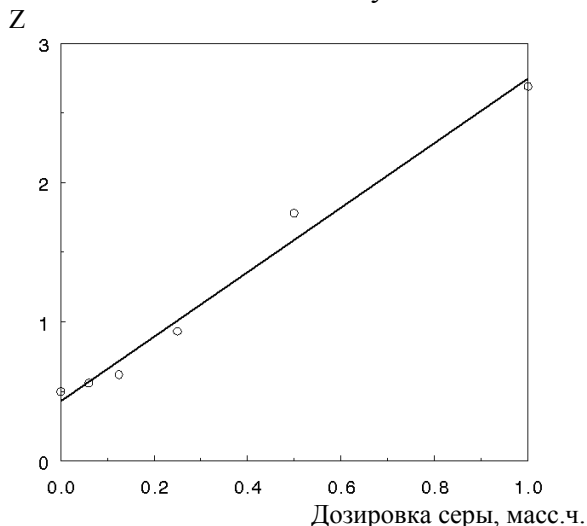


Рис. 2. Влияние содержания серы в вулканизирующей группе на степень сшивания (Z) образцов СКЭПТ. Вулканизация в прессе в течение 15 мин при 185°C.

Из формулы (2) следует, что для образца 1 с невулканизованной дисперсной фазой содержание золь-фракции $G=1$, а $Z=0.5$. Зависимость степени сшивания образцов СКЭПТ от дозировки серы при использованных параметрах вулканизации в прессе

приведена на рис. 2.

Истинная степень вулканизации фазы СКЭПТ в смесях, полученных в условиях реакционного смешения на вальцах, неизвестна. Можно, тем не менее, полагать [16-18], что она близка к значениям, измеренным в индивидуальных вулканизатах СКЭПТ (табл. 2). Таким образом, полученные на вальцах композиции 20/80 СКЭПТ/ПП представляют собой гетерогенные полимерные системы, степень сшивания доменов СКЭПТ в которых меняется от $Z = 0.5$ (фаза эластомера не содержит химических поперечных связей, образец 1) до $Z = 2.69$, или $N_c = 5.5 \cdot 10^5$ моль/см³ (образец 6). В последнем случае фаза СКЭПТ представляет собой сшитый эластомер, степень вулканизации которого соответствует таковой в обычных резинах [18, 19]. Можно априори полагать, что увеличение густоты пространственной сетки химических поперечных связей в доменах СКЭПТ должно сопровождаться как повышением их вязкости с последующей полной потерей текучести, так и прогрессирующим снижением способности формировать аутогезионные связи в результате столкновения эластомерных частиц в потоке. Другими словами, подвижность межфазной границы раздела в исследуемой системе снижается от максимально возможной для данной невулканизованной смеси до фактически нулевой в смесях с развитой сеткой поперечных химических связей.

Полученную реакционным смешением смесь СКЭПТ/ПП загружали в резервуар вискозиметра и термостатировали при 185°C в течение 20 мин. Непосредственно перед экструзией небольшую порцию отоженной смеси отбирали из резервуара для измерения начальной степени

дисперсности (d_0). Оставшуюся часть экструдировали при скорости сдвига 3.0 с^{-1} . Для фиксации структуры экструдаты принимали в ледяную воду. Анализ морфологии смесей показал, что средний диаметр доменов СКЭПТ в исходных отожженных образцах 1-6 оказался практически одинаковым и составляет 0.43 мкм.

Низкая скорость сдвига при экструзии выбрана потому, что при более высоких скоростях домены СКЭПТ в образцах 1-3 деформировались в длинные нити, значительная часть которых выходила за пределы кадра изображения. Это, естественно, не позволяло правильно измерить объем и, следовательно, размер таких частиц.

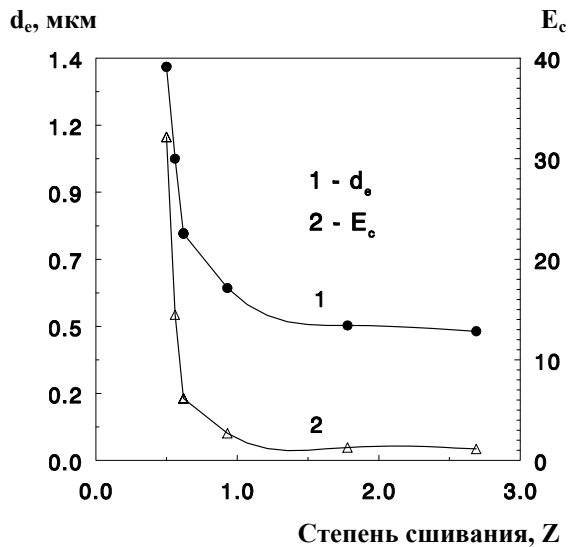


Рис. 3. Влияние степени сшивания на средний диаметр доменов (1) и коэффициент коалесценции (2) фазы СКЭПТ в конвергентном потоке расплава смеси 20/80 СКЭПТ/ПП при 185°C .

На рис. 3 изображены кривые зависимости среднего диаметра доменов СКЭПТ в экструдате (кривая 1) и коэффициента коалесценции (кривая 2) от степени вулканизации фазы СКЭПТ в исследованных системах. Размер частиц в экструдатах смеси 1 с невулканизованной фазой эластомера (1.4 мкм) более чем в 3 раза превышает таковой в исходном не экструдированном образце (0.43 мкм). Таким образом, коэффициент коалесценции в данном случае равен $E_c = d_e^3 / d_0^3 = V_e / V_0 = 32.3$.

Это означает, по-видимому, что при использованных параметрах экструзии на входе в капилляр в среднем 32 частицы

дисперсной фазы сливаются в одну.

По мере повышения плотности вулканизационной сетки коэффициент коалесценции сначала резко уменьшается (образцы 1-3), а затем стабилизируется на уровне $E_c \approx 1$ (образцы 5, 6).

Отсутствие коалесценции в смесях, где частицы СКЭПТ характеризуются относительно высокой плотностью сетки (табл. 2), связано с иммобилизацией межфазной границы и невозможностью образования аутогезионных связей между столкнувшимися доменами из-за потери способности к взаимодиффузии связанных химической сеткой макромолекул эластомера.

При анализе данных табл. 2 отмечалось, что измерить густоту сетки в образцах СКЭПТ 2 и 3 методом набухания не удалось, так как в растворителе они теряли целостность. Таким образом, в этих образцах сформировалась не сплошная, а фрагментарная сетка химических связей. Это означает, что в них частично сохранилась текучесть и клейкость, позволяющие сформировать начальный аутогезионный контакт при столкновении двух частиц и в последующем обеспечить их частичное или полное слияние.

К аналогичному выводу можно прийти, используя понятие подвижности межфазной границы раздела. Высокая подвижность границы раздела фаз в смесях с невулканизованными каплями СКЭПТ, обеспечивающая эффективную коалесценцию, резко снижается с повышением степени сшивания, подавляя процессы слияния частиц.

Приведенные данные могут представлять практический интерес, поскольку исследованные композиции были получены в условиях динамической вулканизации, или реакционного смешения, часто используемых в производстве смесевых материалов эластомер/термопласт промышленного назначения. Степень дисперсности в них формируется в течение относительно короткого интервала времени, прошедшего с момента загрузки компонентов в смеситель и до момента потери частицами вулканизирующейся дисперсной фазы способности к разрушению и коалесценции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Mackay, G.D.M. Some effects of interfacial diffusion on the gravity coalescence of liquid drops / G.D.M. Mackay, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1963. – Vol. 18. – P. 674.
2. Charles, G.E. The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces / G.E. Charles, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1960. – Vol. 15. – P. 206.
3. Allan, R.S. Particle motions in sheared suspensions XIV. Coalescence of liquid drops in electric and shear fields / R.S. Allan, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1962. – Vol. 17. – P. 383.
4. Bartok, W. Particle Motions in Sheared Suspensions. VIII. Singlets and Doublets of Fluid Spheres / W. Bartok, S.G. Mason // *J. colloid sci.* – 1959. – Vol. 14, № 1. – P. 13.
5. Roland, C.M. Shear induced coalescence in two phase polymeric systems / C.M. Roland, G.G.A. Bohm // *J. polym. sci. polym. phys. ed.* – 1984. – Vol. 22, № 1. – P. 79.
6. Janssen, J. Ph.D. Thesis: «Dynamics of liquid-liquid mixing». / J. Janssen. – Eindhoven, The Netherlands. : Eindhoven University of Technology, 1993. – 118 p.
7. Elmendorp, J.J. A study on blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination / J.J. Elmendorp, A.K. Van der Vegt // *Polym. eng. sci.* – 1986. – Vol. 26, № 19. – P. 1332.
8. Schoolenberg, G.E. Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: experiments on a PS-PE model system / G.E. Schoolenberg, F. During, G. Ingenbleek // *Polymer.* – 1998. – Vol. 39, № 4. – P. 765.
9. Guido, S. Binary collisions of drops in simple shear flow by computer-assisted video optical microscopy / S. Guido, M. Simeone // *J. fluid mech.* – 1998. – Vol. 357, № 1. – P. 1.
10. Grizzuti, N. Effects of coalescence and breakup on the steady-state morphology of an immiscible polymer blend in shear flow / N. Grizzuti, O. Bifulco // *Rheol. acta.* – 1997. – Vol. 36, № 3. – P. 406.
11. Grizzuti, N. Morphology evolution of immiscible polymer blends in shear flow / N. Grizzuti // *Polym. eng. sci.* – 1997. – Vol. 37, № 8. – P. 2061-2064.
12. Droplet size evolution during coalescence in semiconcentrated blends / I. Vinckier [et al] // *AiChE J.* – 1998. – Vol. 44, № 4. – P. 951.
13. Rheo-optical investigation of immiscible polymer blends / H. Yang [et al] // *Polymer.* – 1998. – Vol. 39, № 23. – P. 5731.
14. Milner, S.T. How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers / S.T. Milner, H. Xi // *J. Rheol.* – 1996. – Vol. 40. – P. 663.
15. Van Gisbergen, J.G.M. Influence of electron beam irradiation on the microrheology of incompatible polymer blends: Thread break-up and coalescence / J.G.M. Van Gisbergen, H.E.H. Meijer // *J. Rheol.* – 1991. – Vol. 35, № 1. – P. 63.
16. Coran, A.Y. Rubber-thermoplastic compositions. Chlorinated polyethylene rubber – nylon compositions / A.Y. Coran, R. Patel // *Rubber. chem. technol.* – 1980. – Vol. 53, № 1. – P. 141.
17. Abdou-Sabet, S. Morphology of Elastomeric Alloys / S. Abdou-Sabet, R.P. Patel // *Rubber chem. technol.* – 1991. – Vol. 64, № 5. – P. 769.
18. Канаузова, А.А. Получение термопластичных резин методом динамической вулканизации и их свойства. Тематический обзор / А.А. Канаузова, М.А. Юмашев, А.А. Донцов. – М. : ЦНИИтэнефтехим, 1985. – 66 с.
19. Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. – М. : Химия, 1978. – 392 с.
20. Летучий, М.А. Компьютерный анализ морфологии многофазных смесей полимеров / М.А. Летучий, Л.Я. Клеппер, Ю.П. Мирошников // *Высокомолек. соед.* – 1999. – Т. А41, № 2. – С. 297. *ibid* : *Polym. sci. Ser. A.* – 1999. – Vol. 41, № 2. – P.195.
21. Мирошников, Ю.П. Об устойчивости волокон дисперсной фазы в расплаве смеси полимеров / Ю.П. Мирошников, А.М. Гольман, В.Н. Кулезнев // *Коллоид. журн.* – 1979. – Т.41, № 6. – С. 1120.
22. Miroshnikov, Yu.P. Some ideas concerning blending mechanisms / Yu.P. Miroshnikov // *Proc. PPS Europ. Meeting, Sept. 25-28. 1995.* – Stuttgart, Germany. – Abstract № 3.10.
23. О механизме специфического волокнообразования при течении расплавов смесей полимеров / М.В. Цебренько [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1976. – Т. 38, № 1. – С. 200.
24. Ballenger, T.F. The development of the velocity field in polymer melts in a reservoir approaching a capillary die / T.F. Ballenger, J.L. White // *J. Appl. polymer sci.* – 1971. – Vol. 15, № 8. – P. 1919.