СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

А.А. Юркин, аспирант, П.В. Суриков*, доцент,
И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
**Автор для переписки, e-mail: plastmassy@mitht.ru*

Исследовано влияние на характер течения расплавов полиэтилена содержания реологических добавок различного природы. Предложен метод комплексной оценки эффективности действия реологических добавок на процесс течения расплавов полимерных материалов в условиях переработки.
***Ключевые слова**: расплав полимера, реологические добавки, пристенное скольжение, скорость пристенного скольжения.*

Для оптимизации процессов переработки, связанных с течением расплавов полимеров, в состав полимерных композиций вводят различные процессинговые и реологические добавки: внутренние и внешние смазки, лубриканты, пластификаторы, стабилизаторы и др. [1]. Введение реологических добавок может приводить к изменению механизма течения расплава полимера, в том числе, за счет появления пристенного скольжения по поверхности оснастки. Это повышает производительность перерабатывающего оборудования; снижает диссипативный разогрев, ориентационные эффекты и остаточные напряжения; увеличивает стойкость к растрескиванию и формоустойчивость изделий.

На современном рынке добавок для переработки полимеров существует множество различных предложений. Как правило, реологические добавки предлагают для конкретного полимера или ряда полимеров. Они могут состоять из одного компонента или представлять собой смесь компонентов, так называемые комплексные добавки [1]. В основном, в промышленности используются комплексы сбалансированных добавок, которые дополняют и усиливают действия друг друга. Для одного и того же полимера существуют десятки различных наименований реологических добавок от разных фирм производителей по существенно различающимся ценам. При выборе реологической добавки перед потребителем всегда возникает вопрос о ее эффективности действия и соотношении цена/эффективность.

В настоящее время способа для быстрого и с малыми затратами определения эффективности действия реологической добавки для конкретного полимера практически не существует. Для экспериментальной оценки реологических свойств полимерной композиции необходим капиллярный вискозиметр с набором капилляров, позволяющим провести исследования в области как низких, так и высоких напряжений и скоростей сдвига (от 10^{-1} до 10^{5} $с^{-1}$) [2]. В заводских же условиях чаще всего проводят серии материалоемких экспериментов, в основном, по определению крутящего момента на шнеке при экструзии и оценке величины коэффициента разбухания и стабильности выхода экструдата из формующей головки.

Одним из важнейших эффектов, связанных с введением в полимерные материалы реологических добавок, является эффект пристенного скольжения, реализуемый при течении композиций в каналах формующего инструмента. Основы анализа данного эффекта, его количественная оценка методом капиллярной вискозиметрии была предложена в работе Муни [3]. Описание метода оценки скорости скольжения методом капиллярной вискозиметрии приведено в работе [2].

В современной научно-технической литературе рассмотрены различные вопросы, связанные с эффектом пристенного скольжения. Ю.М. Йоши и др. [4] разработали модель скольжения, основанную на изменении энергии адгезии расплава полимера к поверхности формующей оснастки. П.А. Томпсон и С.М. Троян [5] представили результаты моделирования поведения неньютоновских жидкостей при сдвиговых напряжениях и указали на нелинейную зависимость между скольжением и скоростью сдвига на стенке канала. Н. Мюнстед и др. [6] исследовали поведение смесей полиэтилена в щелевом канале и обнаружили эффект скольжения при достаточно низких скоростях сдвига. С. Граник [7] показал, что условия пристенного скольжения зависят от физических и химических свойств границы раздела твердое тело–жидкость. А. Рипл и др. [8] измеряли сдвиг и скольжение непосредственно в процессе экструзии. В обзоре А.Я. Малкина [9] приведены основные

экспериментальные наблюдения, связанные с появлением и условиями развития различных нестабильностей при течении полимерных материалов в процессах переработки.

В настоящее время на кафедре ХТПП и ПК МИТХТ им. М.В. Ломоносова предложена и широко применяется для оценки эффективности действия реологических добавок усовершенствованная методика, основанная на использовании основных положений капиллярной вискозиметрии и метода Муни. В предлагаемой модифицированной методике для оценки эффекта скольжения введены новые параметры и их зависимости, что позволяет комплексно рассматривать явление пристенного скольжения, проводить более глубокий анализ данного эффекта и надежно оценивать эффективность действия реологической добавки.

Основными параметрами для количественной оценки эффективности действия реологических добавок были выбраны: скорость скольжения ($U_{ск}$), соответствующая заданному напряжению сдвига, минимальное напряжение сдвига ($\tau_{сд,н}$) и пороговая концентрация добавки ($C_{пр}$) при котором проявляется эффект скольжения, а также доля объемного расхода ($\varphi_{ск}$), обеспечиваемая эффектом скольжения в общем объемном расходе при течении материала через капилляр заданного размера.

Такой комплексный подход позволяет:

1) оценить на количественном уровне эффект скольжения при течении полимерных материалов при различных скоростях и напряжениях сдвига;

2) определить основные параметры скольжения полимерных материалов при течении ($U_{ск}$; $\tau_{ск}$; $Q_{ск}$ $\varphi_{ск}$);

3) оценить эффективность влияния реологических добавок различной природы, модификаторов и смазок на параметры скольжения и течения полимерных материалов;

4) оценить долю вклада эффекта скольжения в общее течение расплавов полимерных материалов при переработке;

5) оценить эффективность действия реологических добавок с разной термодинамической совместимостью с полимером (внешние и внутренние смазки, пластификаторы и др.) на их вязкостные характеристики;

6) определить значение $C_{пр}$ и оптимизировать содержание вводимых реологических добавок в полимерный материал для достижения максимального эффекта;

7) определить параметры эффективной переработки расплавов полимерных материалов с реологическими добавками – температура расплава ($T_р$), давление (P), напряжение (τ) и скорость сдвига (γ), расход ($Q_{общ}$) и производительность процесса;

8) осуществить выбор наиболее эффективной реологической добавки для конкретного полимерного материала и метода переработки, по соотношению эффективность действия/цена.

В данной работе, на примере композиций из полиэтилена низкой плотности (ПЭВД) промышленной марки 10803-020 с ПТР = 2.0±10 г/10 мин и реологических добавок, рассматривается комплексный подход и усовершенствованная методика для оценки эффективности действия реологических добавок. В качестве смазок использовали окисленный полиэтиленовый воск марки Luwax OA 2 (ПЭВ) и стеариновую кислоту марки SA 5518 (СтК).

Содержание реологических добавок в ПЭВД варьировали в интервале от 0 до 1.0 мас. % с шагом – 0.1 мас. %. Композиции готовили на пластографе Брабендер при заданном температурно-временном режиме, исключающем термодеструкцию материала. Диапазон концентраций выбран одинаковым для обеих смазок, при этом максимум концентрации обусловлен критической концентрацией, при которой из-за проскальзывания по шнеку прекращается смешение композиции.

Комплекс реологических исследований проводили на капиллярном вискозиметре фирмы Dynisco-LCR 7000 (США), с набором капилляров, различающихся по диаметрам и длинам. Для исследования использовали капилляры с диаметром d = 1 и 2 мм и длиной 10 и 20 мм. Кривые течения ПЭВД и ПЭВД с реологическими добавками определяли в широком интервале скоростей и напряжениях сдвига (при $T_р$=190ºС), по стандартной методике [4]. По кривым течения, полученным при разных диаметрах капилляров, определяли значения скоростей сдвига для каждого выбранного значения напряжения сдвига (τ).

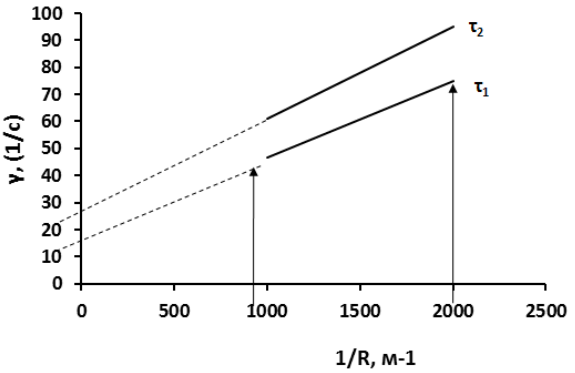


Рис. 1. Зависимость эффективной скорости сдвига от обратного радиуса капилляра при τ = const.

Согласно Муни [5], используя зависимость скорости сдвига при постоянном напряжении сдвига от обратного радиуса капилляра (рис. 1), определяли скорость скольжения ($U_{ск}$) по формуле:

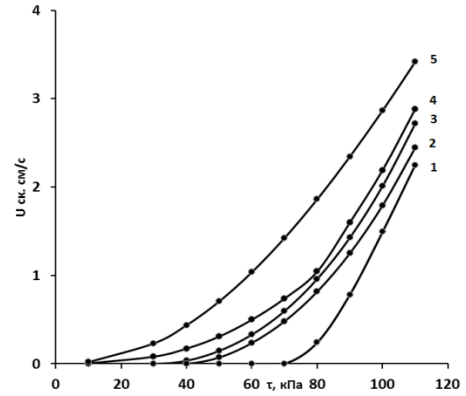
$$U_{\text{ск}} = \frac{\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1}{1/R_2 - 1/R_1} \ [\text{м / с}]$$

где $\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_1$ – эффективные значения скорости сдвига для двух капилляров, отличающихся диаметрами при заданном значении напряжения сдвига; R_1, R_2 – радиусы капилляров.

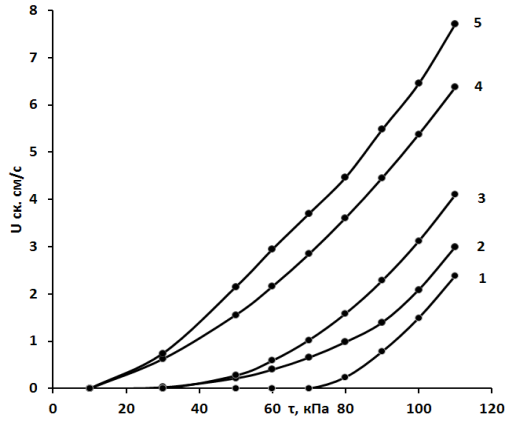
Скорости сдвига, реализуемые при течении полимерного материала, определяются графически, путем экстраполяции зависимостей эффективной скорости сдвига от обратного радиуса капилляров к оси ординат.

Скорости скольжения расплава при течении были определены в интервале напряжений сдвига от 10 до 110 кПа для исследованных концентраций реологических добавок.

Зависимости скорости скольжения от напряжения сдвига для ПЭВД, ПЭВД+ПЭВ и ПЭВД+СтК приведены на рис. 2. Зависимости характеризуют поведение исследуемых композиций в широком диапазоне напряжений сдвига, что позволяет подобрать оптимальные условия для переработки конкретной композиции. Видно, что зависимости скорости скольжения относительно напряжения сдвига являются нелинейными и соответствуют степенной закономерности [10].



а



б

Рис. 2 Зависимость $U_{ск}$ для ПЭВД (1) , ПЭВД+ПЭВ (а) и ПЭВД + СтК (б) от напряжения сдвига при разных концентрациях смазок 2 – 0.3 мас. % ; 3 – 0.4 мас. %; 5 – 1.0 мас. %.

Зависимости на рис. 2 позволяют сделать вывод о существовании порогового значения напряжения сдвига, при котором проявляется эффект скольжения. Причем, с ростом концентрации добавки величина этого напряжения снижается. Необходимо отметить, что эффект скольжения наблюдается и для ПЭВД, не содержащего реологических добавок, при более высоких напряжениях сдвига. Кроме того, введение в композицию стеариновой кислоты по сравнению полиэтиленовым воском приводит к более высоким значениям скоростей скольжения композиций.

На рис. 3 представлены зависимости сдвигового напряжения, необходимого для начала скольжения, от концентрации ПЭВ и СтК. С увеличением концентрации добавки до 1 мас %. $\tau_{сд,н}$ снижается с 70 до 10 и 15 кПа для ПЭВ и СтК соответственно.

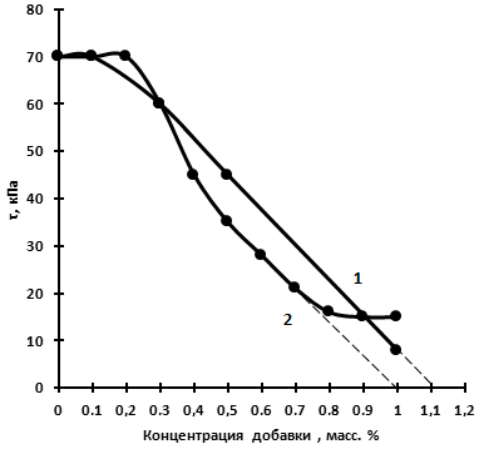


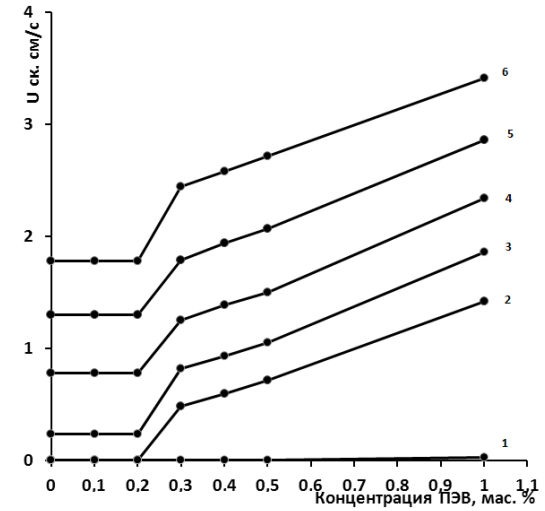
Рис. 3. Зависимости сдвигового напряжения, необходимого для начала скольжения от концентрации ПЭВ (1) и СтК (2), соответственно.

Минимальное напряжение, необходимое для начала скольжения ($\tau_{ск, н}$) расплава, вместе с соответствующей зависимостью от концентрации добавки является одним из важных параметров для оценки эффективности действия реологической добавки. Оно позволяет определить область ее эффективной работы при переработке разными методами с использованием конкретного оборудования.

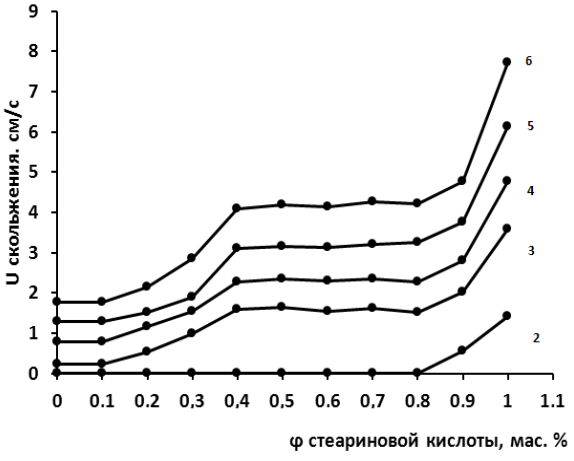
При переработке методами экструзии и литья под давлением смешение и гомогенизация расплава происходит непосредственно в рабочей зоне шнека. В присутствии реологической добавки крутящий момент и расход энергии на шнеке при смешении, приготовлении и переработке композиций снижаются. Однако проявление эффекта скольжения при введении больших количеств реологической добавки может привести, как крайний случай, к образованию вращающейся пробки материала и нарушению процесса.

Наиболее эффективна реализация процесса скольжения непосредственно при течении расплавов по узким каналам формующего инструмента с большой скоростью. В этом случае снижается диссипативный разогрев материала, ориентационный эффект, коэффициент разбухания экструдата, остаточные напряжения, увеличивается стойкость к растрескиванию и повышается формоустойчивость изделий. Однако выход низковязкой реологической добавки на поверхность изделия может привести к изменению свойств поверхности, в том числе снижению адгезии и невозможности нанесения печати, что следует учитывать при выборе типа добавки в соответствии с ее растворимостью в полимере.

Минимальное сдвиговое напряжение необходимое для начала скольжения расплава позволяет выбрать добавку, которая будет работать в заданной области силоскоростных параметров процесса переработки.



а



б

Рис. 4. Зависимость $U_{ск}$ для ПЭВД, ПЭВД+ПЭВ (а) и ПЭВД+СтК (б) при 190°С от концентрации добавок при различных напряжениях сдвига:
1 – 40 кПа (5 $с^{-1}$); 2 – 70 кПа (60 $с^{-1}$); 3 – 80 кПа (80 $с^{-1}$); 4 –90 кПа (100 $с^{-1}$); 5 – 100 кПа (125 $с^{-1}$); 6 – 110 кПа (150 $с^{-1}$).

На рис. 4. приведены зависимости скорости скольжения исследованных композиций от содержания реологической добавки. Из рис. 4а видно, что на зависимости для ПЭВД+ПЭВ можно выделить три участка: на первом участке (до 0.2 мас. %) – скорость скольжения не зависит от введения добавки и соответствует скорости скольжения чистого полимера; на втором (при пороговой концентрации реологической добавки, равной 0.3 мас. %) появляется эффект скольжения, после чего, на третьем участке (0.4–1 мас. %), наблюдается плавный рост скорости скольжения.

Для композиций ПЭВД+СтК (рис. 4 б) также можно выделить 3 участка: на первом – скорость скольжения соответствует чистому полимеру; на втором (в области концентраций 0.1–0.4 мас. %) – наблюдается рост скорости скольжения с выходом на постоянное значение в области концентраций 0.4–0.9 мас. %. На третьем участке (0.4–0.9 мас. %) при увеличении концентрации добавки не происходит существенного изменения скорости скольжения, далее скорость скольжения резко возрастает. Представленный вид зависимостей может быть связан с ограниченной совместимостью СтК с полимером в противоположность практически несовместимому ПЭВ. При концентрации в 1 мас.% количество стеариновой кислоты становиться достаточным для того, чтобы она давала основной вклад в течение композиции в качестве внешней смазки. Несовместимая же добавка ПЭВ работает исключительно как внешняя смазка.

Поскольку в случае ПЭВ скорость скольжения плавно возрастает в области концентраций до 1 мас. %, можно заключить, что в исследуемом диапазоне концентраций добавление ПЭВ позволяет более плавно влиять на эффект скольжения, чем добавление СтК.

Изучение скорости скольжения расплава является основой методики по оценке эффективности действия реологических добавок. Однако только одного этого параметра недостаточно, чтобы оценить расход материала по механизму скольжения и долю его вклада в общий расход при течении. От этого зависят как производительность установок, так и проблемы, возникающие при создании высокоскоростных технологических процессов переработки полимеров.

Представим общий расход ($Q_{общ.}$) расплава полимера при течении через капилляр как состоящий из двух слагаемых – расхода, обеспечиваемого объемным течением расплава ($Q_{об}$) и расхода, обеспечиваемого скольжением ($Q_{ск}$):

$$\boldsymbol{Q}_{общ} = \boldsymbol{Q}_{ск} + \boldsymbol{Q}_{об}.$$

Расход, обеспечиваемый эффектом пристенного скольжения расплава($Q_{ск}$), можно рассчитать по формуле:

$$\boldsymbol{Q}_{ск} = \boldsymbol{U}_{ск} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \boldsymbol{R^2}\ [м^3 / с].$$

Расход расплава, обеспечиваемый сдвиговым течением ($Q_{об}$), можно найти как разность:

$$\boldsymbol{Q}_{об} = \boldsymbol{Q}_{общ} - \boldsymbol{Q}_{ск}$$

На рис. 5 приведены зависимости отношений (в % от расхода при $\tau = 110$ *кПа*) общего расхода, расхода объемного течения и скольжения расплава ПЭВД + ПЭВ и ПЭВД + СтК при Тр = 190°С от напряжения сдвига.

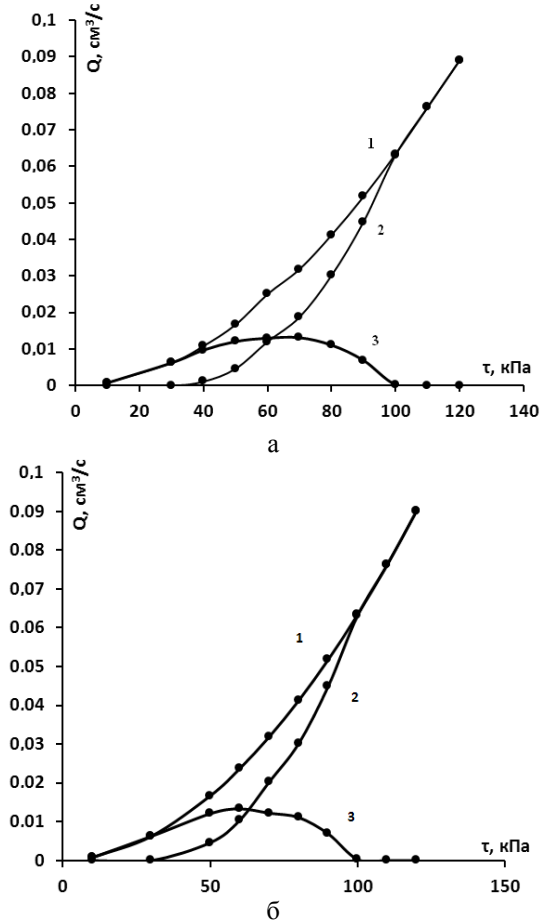


Рис. 5. Зависимость относительного общего объемного расхода (1), объемного расхода скольжения (2) и объемного расхода течения (3) от напряжения сдвига для композиции ПЭВД+ПЭВ (а) и ПЭВД +СтК (б) с 0.5 об. % добавки
(за 100% принят общий расход при τ = 110 кПа).

Оценить доли расхода расплава при течении в режиме скольжения $(\boldsymbol{\varphi}_{ск})$ и объемного течения $(\boldsymbol{\varphi}_{об})$ можно как:

$\boldsymbol{\varphi}_{ск} = \frac{\boldsymbol{Q}_{ск}}{\boldsymbol{Q}_{общ}}$ и $\boldsymbol{\varphi}_{об} = \frac{\boldsymbol{Q}_{об}}{\boldsymbol{Q}_{общ}}$ соответственно.

Зависимости, представленные на рис. 5, показывают, что при увеличении напряжения сдвига доля расхода скольжения постепенно возрастает и при достижении 100 кПа объемный расход полимера из капилляра полностью осуществляется за счет скольжения. При напряжении в 60 кПа проявляется точка, в которой доли расхода скольжения и расхода объемного течения примерно равны, при этом доля расхода объемного течения достигает максимума. Зависимости показывают наличие пороговой концентрации для начала скольжения и концентрации, при которых течение расплава полимера из капилляра осуществляется полностью за счет скольжения.

Таким образом, проведенное исследование двух реологических добавок (ПЭВ и СтК) позволило оценить эффективность их действия на течение и переработку ПЭВД. В таблице приведены основные характеристики течения ПЭВД в присутствии указанных добавок.

Параметры для композиций ПЭВД+ПЭВ и ПЭВД +СтК

Характеристика	Композиции ПЭВД с добавкой:	
	ПЭВ	СтК
Минимальное напряжение сдвига (порог) скольжения, кПа	70	70
Пороговая концентрация смазки, обеспечивающая скольжение, мас. %	0.1	0.4
Напряжение сдвига, при котором 100% расхода обеспечивает скольжение, кПа	100	100
Концентрация добавки, обеспечивающая 100% расхода за счет скольжения, мас. %	0.3	0.4
Летучесть при Т=190°С, %	0.2	2.0
Средняя цена добавки за кг, руб.	80	65

В таблице показаны минимальные значения напряжений, при которых появляется эффект пристенного скольжения (наблюдается скачкообразный рост скорости скольжения). Для обеих добавок скольжение проявляется при примерно одном и том же значении сдвигового напряжения (70–80 кПа).

Несмотря на то, что значения скоростей скольжения при одинаковых напряжениях сдвига и концентрациях выше для стеариновой кислоты, чем для ПЭВ, добавление ПЭВ показывает плавное контролируемое изменение скорости скольжения и отсутствие плато, при котором содержание добавки не влияет на

скорость скольжения. Возможность плавно изменять скорость скольжения, после достижения пороговой концентрации, позволит повысить качество поверхности изделия за счет снижения трения расплава о стенки формующего инструмента и уменьшения внутренних напряжений, что позволит повысить теплостойкость, атмосферостойкость и долговечность материала. На основании полученных данных можно считать, что окисленный полиэтиленовый воск является более эффективной реологической добавкой по сравнению со стеариновой кислотой, даже при средних ценах на ПЭВ более высоких, чем на СтК. Эффективность применения ПЭВ в процессах переработки позволит быстрее окупить затраты.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: перевод с англ. / под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: Профессия, 2010. 1144 с.
2. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
3. Mooney M. Explicit formulas for slip and fluidity // J. Rheology. 1931. V. 2. P. 210–222.
4. Joshi Y.M., Lele A.K., Mashelkar R.A. A unified wall slip model // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2000. V. 94. P. 135–149.
5. Thompson P.A. and Troian S.M. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces // Nature. 1997. V. 389. P. 360–362.
6. Munstedt H., Schmidt M., Wassner E. Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-Doppler velocimetry // J. Rheology. 2000. V. 44. P. 413–427.
7. Granick S., Zhu Y.X., Lee H.J. Slippery questions about complex fluids flowing past solids // Nature Materials. 2003. V. 2. P. 221–227.
8. Rippl A., Pittman J., Polynkin A., Sienz J. Simultaneous determination of shear and extensional viscosities and wall slip by on-line rheometry with parameter fitting: an application to EPDM rubber // Rheologica Acta. 2007. V. 46, 847–860.
9. Малкин А.Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // Высокомол. соед. 2009. № 1. С. 106–136.
10. Микаэли В. Экструзионные головки для пластмасс и резины. Конструкции и технические расчеты. СПб.: Профессия, 2007. 472 с.

PERFORMANCE EVALUATION OF DIFFERENT NATURE RHEOLOGICAL ADDITIVES TO PROCESSING OF POLYMERIC MATERIALS

A.A. Yurkin, P.V. Surikov[@], I.D. Simonov-Emelyanov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: plastmassy@mitht.ru

It was investigated influence on the character of the flow of polyethylene melts having rheological additives of different nature. It is proposed method of comprehensive evaluation of the effectiveness of the rheological additives on the flow of melts of polymeric materials in processing conditions.

***Keywords**: polymer melt, rheological additives, wall slip, wall slip velocity.*