

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЭФФЕКТ СКОЛЬЖЕНИЯ

**А.А. Юркин, аспирант, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой,
П.В. Суриков[@], доцент, Н.Л. Шембель, старший научный сотрудник**

*Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: plastmassy@mitht.ru

Исследованы реологические свойства марок полиэтилена с различными молекулярно-массовыми характеристиками. Установлено наличие эффекта скольжения при течи полиэтлена с более высокой молекулярной массой по сравнению с полиэтиленом с более низкой молекулярной массой при различных температурах. Исследовано изменение эффекта скольжения при смешении полиэтиленов с сильно различающимися молекулярно-массовыми характеристиками.

Ключевые слова: молекулярная масса, эффект скольжения, полиэтилен, полиэтилен высокого давления, ПЭВД.

EFFECT OF POLYETHYLENE MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS ON SLIP EFFECT

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

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

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

The rheological properties of polyethylene with different molecular weight characteristics were studied. Difference of molecular weight characteristics was found on the basis of melt flow index, and slip effect in the molten polyethylene flow was studied. The presence of slip effect is found in case of flowing polyethylene with a higher molecular weight in contrast to polyethylene with lower molecular weight at different temperatures. Changes of the slip effect parameters upon mixing polyethylenes with very much different molecular weight characteristics were studied.

Keywords: molecular weight, the effect of slip, polyethylene, high density polyethylene, HDPE.

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. Многие реологические добавки представляют собой низкомолекулярные полимеры или полимерные воска, которые добавляются в количестве нескольких процентов. Благодаря присутствию подобных добавок при течении расплава полимера реализуется эффект скольжения, за счет чего облегчается его переработка.

Для переработки методом литья под давлением, особенно в случае получения тонкостенных изделий, за-

частую применяют полимеры с высоким показателями текучести расплава (ПТР около 40–60 г/10 мин). Такие полимеры обладают прекрасной текучестью и без дополнительных реологических добавок.

Целью данной работы является оценка наличия возможного эффекта скольжения у полимера с низкой вязкостью, а также эффективности его применения в качестве реологической добавки к полимеру с большей молекулярной массой.

Экспериментальная часть

В данном исследовании применяли полиэтилен высокого давления (ПЭВД) промышленной

марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77) с показателем текучести расплава ПТР=(2.0±0.2) г/10 мин и полиэтилен высокой плотности марки SABIC F04660 с ПТР=(50.0±0.5) г/10 мин. Значения ПТР указывают на существенное различие в молекулярной массе исследованных полиэтиленов.

Комплексные реологические исследования проводили на капиллярном вискозиметре фирмы Dynisco-LCR 7001 (США), с набором капилляров, различающихся по диаметрам и длинам. Для исследования использовали капилляры с диаметрами 1 и 2 мм и длинами 10 и 20 мм. Кривые течения (рис. 1) ПЭВД 10803-020 и SABIC F04660 определяли в широком интервале скоростей и напряжениях сдвига при различных температурах по стандартной методике [1]. По кривым течения, полученным при использовании капилляров с разными диаметрами, определяли значения скоростей сдвига для каждого выбранного значения напряжения сдвига (τ).

Результаты и их обсуждение

Для оценки эффекта скольжения при течении ПЭ-композиций при разных температурах, скоростях и напряжениях сдвига определяли следующие характеристики: скорость скольжения и критическое напряжение сдвига при начале скольжения.

Из рис. 1 видно, что расплав полиэтилена SABIC F04660, так же как и расплав ПЭВД, при течении проявляет псевдопластические свойства. Однако эффект скольжения согласно результатам, представленным на рис. 2, не регистрируется. Отсутствие эффекта скольжения для полимера с низкой вязкостью подтверждается исследованием реологических свойств материала SABIC F04660 при различных температурах (170, 190 и 210°C).

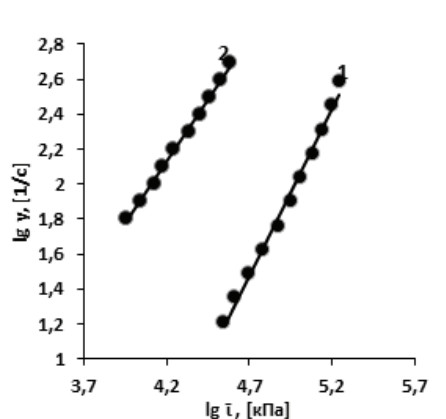


Рис. 1. Кривые течения ПЭВД 10803-020 (1), SABIC F04660 (2) при 190°C.

На рис. 2 приведены зависимости скорости скольжения от напряжения сдвига при 190°C. Из приведенных зависимостей следует, что при течении расплава ПЭВД 10803-020 проявляется эффект скольжения, в отличие от SABIC F04660.

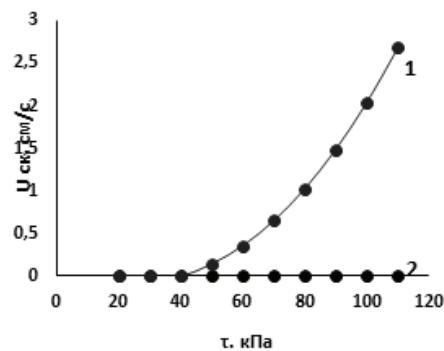


Рис. 2. Зависимости скорости скольжения ПЭВД 10803-020 (1), SABIC F04660 (2) при 190°C от напряжения сдвига.

Большинство реологических добавок, работающих за счет проявления эффекта скольжения, имеют низкую вязкость. За счет низкой вязкости такие добавки создают промежуточный слой между расплавом материала и поверхностью капилляра, благодаря которому и осуществляется эффект скольжения. При течении только одного низковязкого полимера, в отсутствие более высоковязкой составляющей композиции на оси канала (основного полимера, в который вводятся добавки), эффект скольжения не реализуется.

Для иллюстрации этого явления были приготовлены и исследованы композиции, полученные смешением ПЭВД 10803-020 с SABIC F04660 в пропорциях 75/25 (75%), 50/50 (50%) и 25/75 (25%) по массе соответственно (рис. 3).

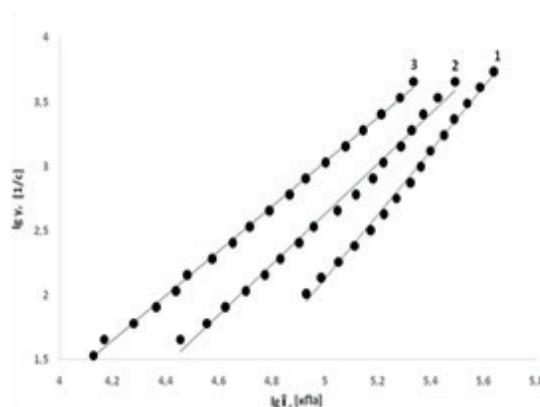


Рис. 3. Кривые течения при 190°C смесевых композиций на основе ПЭВД 10803-020 с содержанием SABIC F04660: 2 % (1), 50% (2), 75% (3).

Для исследованных смесей ПЭВД 10803-020 и SABIC F04660 были рассчитаны скорости скольжения и построены графики зависимостей скорости скольжения от напряжения сдвига (рис. 4).

Зависимости на рис. 4 показывают, что при введении в ПЭВД 10803-020 более низковязкого компонента SABIC F04660 эффект скольжения усиливается, скорость скольжения смеси становится больше скорости скольжения исходного ПЭВД 10803-020.

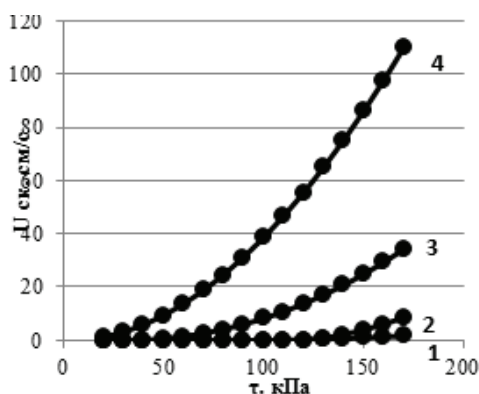


Рис. 4. Зависимости скорости скольжения композиций на основе ПЭВД 10803-020 (1) с содержанием SABIC F04660: 25% (2), 50% (3), 75% (4), при 190°C от напряжения сдвига.

При добавлении 25% SABIC пороговое напряжение сдвига, необходимое для проявления эффекта скольжения, возрастает до 120 кПа по сравнению с 80 кПа для исходного ПЭВД 10803-020. Дальнейшее увеличение доли низковязкого полимера SABIC F04660 в ПЭВД 10803-020 значительно повышает скорость скольжения и уменьшает значение порогового напряжения сдвига до 40 кПа и 20 кПа для смесей 50% и 75% соответственно.

Список литературы:

1. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. // В сб. «Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов». М.: МИТХТ, 2014. 130 с.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борьсенкова Е.К., Ярлыков Б.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганов В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425–2442.
3. Юркин А.А., Суриков П.В., Симонов-Емельянов И.Д. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 86–91.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Володин В.П., Суриков П.В., Ильин А.И., Олиференко М.С., Юркин А.А., Аншин В.С. // Пластические массы. 2011. № 12. С. 59–64.
5. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник / пер. англ. 6-го изд. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григоровой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 1144 с.

Заключение

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что возникновение эффекта скольжения обуславливается, в первую очередь, наличием низковязких компонентов в расплаве полимера. При этом течение расплава самого низковязкого полимера может не сопровождаться скольжением.

В смесях полимеров эффект скольжения связан с наличием более вязкого компонента, который скользит по слою, образованному менее вязким компонентом на стенке канала. Смешение полимеров с сильно различающимися вязкостями расплавов приводит к формированию в каналах перерабатывающего оборудования послойного течения, что приводит к появлению эффекта скольжения. Это справедливо как в случае добавления высоковязкого полимера в низковязкий, так и наоборот. Это позволяет предположить, что возникновение эффекта скольжения может быть связано не столько с изменением молекулярной массы полимера, сколько с молекулярно-массовым распределением.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 2014/114 Минобрнауки Российской Федерации (проект № 1984).

References:

1. Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel' N.L., Prokopov N.I., Ushakova O.B., Gervald A.Yu., Surikov P.V., Markov A.V., Pashkin I.I. // In the book. «Metody opredeleniya tekhnologicheskikh svojstv napolnitelej i polimernykh materialov» (Methods for determination of technological properties of fillers and polymer materials) :M.: MITHT, 2014. 130 p.
2. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovskij YU.G., Bor'senkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V., Shatalov V.P., Shalganov V.G., Yudin V.P. // Polymer Science, Series A: Chemistry, Physics. 1972. V. 14. № 11. P. 2425–2442.
3. Yurkin A.A., Surikov P.V., Simonov-Emel'yanov I.D. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2014. V. 9. № 3. P. 86–91.
4. Simonov-Emel'yanov I.D., Prokopov N.I., Volodin V.P., Surikov P.V., Il'in A.I., Oliferenko M.S., Yurkin A.A., Anshin V.S. // Plasticheskie massy. 2011. № 12. p. 59–64.
5. Cvajfel' Kh., Maer R.D., Shiller M. Dobavki k polimeram: spravochnik / trans. by Eng. 6th Ed. Red. by V.B. Uzdenskogo, A.O. Grigorova. SPb.: COP «Professiya», 2010. 1144 p.