УДК 665.939.57

Физико-химические основы получения и переработки полимерных материалов

А. В. Гончаров, Н. Н. Смирнова, А. В. Марков, Е. Н. Гончарова, Г. А. Бондаренко, Г. А. Анисимов, Е. Ф. Кольцов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, 119571 Россия

e-mail: andrei1989@yandex.ru

Аннотация — Представлены результаты исследования влияния условий получения и переработки полимерных материалов на их свойства. Показано, что для получения полимерных материалов с заданными свойствами необходимо учитывать влияние условий синтеза полимеров на их молекулярные характеристики, а также влияние условий переработки полимеров на их надмолекулярную структуру. Установлены закономерности влияния молекулярных характеристик полимеров и условий переработки на их реологические свойства, кристаллизационную способность, надмолекулярную структуру и механические свойства. Предложены способы регулирования свойств полимерных материалов.

Ключевые слова: полимеры, молекулярные характеристики, переработка, надмолекулярная структура, свойства.

Введение

Полимерные материалы широко применяются в различных областях промышленности, сельского хозяйства, медицины, быта. Это обусловлено их уникальными свойствами, которые невозможно получить у материалов других классов. Однако для получения полимерных материалов с заданными свойствами необходимо учитывать влияние условий синтеза полимеров на их молекулярные характеристики, а также влияние условий переработки полимеров на их надмолекулярную структуру.

Целью данной работы является установление закономерностей влияния молекулярных характеристик полимеров и условий переработки на их реологические свойства, кристаллизационную способность, надмолекулярную структуру и механические свойства, а также предложение способов регулирования свойств полимерных материалов.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленные образцы полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полиэтилена низкого давления (ПЭНД), полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), поликарбоната (ПК), полиамида-6 (ПА-6), полиамида-66 (ПА-66), полистирола (ПС), ударопрочного полистирола (УПС), сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), сополимера этилена с метакриловой кислотой (СЭМАК), а также их смесей.

Молекулярные характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на приборе Waters 150C при 135°C в 1,2,4-трихлорбензоле. Калибровку проводили по стандартам полистирола.

Реологические свойства расплавов полимеров исследовали на капиллярном вискозиметре при температурах 160–280°C и скоростях сдвига от 10^2 до 10^4 с$^{-1}$. Рассчитывали эффективную вязкость расплава $\eta_{эф}$ и показатель степени в степенном законе течения n.

Кристаллизационную способность полимеров изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Образцы нагревали до температуры на 30–50°C выше температуры плавления, выдерживали 3 мин для стирания термической предыстории, затем охлаждали с различными скоростями. Степень кристалличности χ рассчитывали по энтальпии плавления.

Надмолекулярную структуру полимеров исследовали методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на микроскопе Olympus BX51 с системой анализа изображений. Размер сферолитов определяли по фотографиям, полученным при скрещенных поляризаторах.

Механические свойства при растяжении определяли на разрывной машине Instron 5966 при скорости деформирования 50 мм/мин. Рассчитывали прочность при растяжении $\sigma_р$, относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_р$ и модуль упругости E.

Влияние молекулярных характеристик на свойства полимеров

Молекулярная масса полимера оказывает существенное влияние на его свойства. Для большинства полимеров с увеличением молекулярной массы возрастают прочность, ударная вязкость, вязкость расплава, но ухудшается текучесть. Поэтому для каждого полимера существует оптимальный диапазон молекулярных масс, обеспечивающий сочетание требуемых свойств.

Для ПЭВД, ПЭНД и ПП установлено, что при $M_w < 50\,000$ г/моль прочность при растяжении $\sigma_р$ невысока и быстро возрастает с увеличением M_w. При $M_w > 200\,000$ г/моль прирост $\sigma_р$ замедляется, а вязкость расплава становится слишком высокой для переработки. Оптимальный диапазон для ПЭВД составляет 100 000–150 000 г/моль, для ПЭНД – 150 000–250 000 г/моль, для ПП – 200 000–300 000 г/моль.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) характеризуется индексом полидисперсности $I = M_w/M_n$. Для ПЭВД, получаемого радикальной полимеризацией, I обычно составляет 4–8, для ПЭНД и ПП, получаемых на координационных катализаторах, – 3–5. Узкое ММР ($I < 2$) характерно для полимеров, синтезированных анионной полимеризацией. Широкое ММР облегчает переработку, но может ухудшать механические свойства.

Для ПЭТФ, ПК, ПА-6 и ПА-66 молекулярная масса также является важным параметром. Для ПЭТФ, предназначенного для производства волокна, M_w должна составлять 20 000–25 000 г/моль, для производства бутылок – 30 000–40 000 г/моль. Для ПК, используемого для изготовления оптических дисков, M_w должна быть не менее 25 000 г/моль.

Влияние условий переработки на надмолекулярную структуру

Условия переработки полимеров, такие как температура, скорость сдвига, скорость охлаждения, оказывают существенное влияние на надмолекулярную структуру и, следовательно, на свойства полимерных материалов.

При литье под давлением скорость охлаждения расплава в форме может достигать 100–200 °C/с. Такое быстрое охлаждение приводит к образованию мелкосферолитной структуры с размером сферолитов 1–5 мкм. При медленном охлаждении (1–10 °C/с) образуются крупные сферолиты размером 50–200 мкм. Мелкосферолитная структура обеспечивает более высокую прочность и ударную вязкость.

При экструзии пленки скорость охлаждения составляет 10–50 °C/с. Ориентация макромолекул в направлении течения приводит к анизотропии свойств: прочность вдоль направления экструзии может в 2–3 раза превышать прочность поперек.

Для ПЭТФ, ПК, ПА-6 и ПА-66 перед переработкой необходима сушка, так как эти полимеры гигроскопичны. Остаточное содержание влаги должно составлять не более 0,02–0,05 %. Сушку проводят при 120–160 °C в течение 4–6 ч.

Реологические свойства расплавов

Реологические свойства расплавов полимеров описываются степенным законом течения:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^{n}, \qquad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, K – коэффициент консистентности, n – показатель степени.

Для ньютоновских жидкостей $n = 1$, для псевдопластичных $n < 1$. Для ПЭВД n составляет 0,4–0,6, для ПЭНД – 0,3–0,5, для ПП – 0,4–0,6. Чем меньше n, тем сильнее снижается вязкость при увеличении скорости сдвига.

Эффективная вязкость расплава $\eta_{эф}$ связана с напряжением сдвига и скоростью сдвига соотношением:

$$\eta_{эф} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \qquad (2)$$

Для ПЭВД при 190 °C и скорости сдвига 10^3 с$^{-1}$ $\eta_{эф}$ составляет 200–400 Па·с, для ПЭНД – 300–600 Па·с, для ПП – 400–800 Па·с.

Энергия активации вязкого течения E_a характеризует температурную зависимость вязкости. Для ПЭВД E_a составляет 30–40 кДж/моль, для ПЭНД – 25–35 кДж/моль, для ПП – 35–45 кДж/моль. Чем выше E_a, тем сильнее снижается вязкость при повышении температуры.

Кристаллизационная способность

Кристаллизационная способность полимеров характеризуется степенью кристалличности χ, которую рассчитывают по энтальпии плавления:

$$\chi = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_{пл}^{0}} \cdot 100\,\%, \qquad (3)$$

где $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления образца, $\Delta H_{пл}^{0}$ – энтальпия плавления 100 %-кристаллического полимера.

Для ПЭВД χ составляет 40–50 %, для ПЭНД – 70–80 %, для ПП – 50–60 %. Высокая степень кристалличности обеспечивает высокую прочность, но снижает ударную вязкость.

Скорость кристаллизации характеризуется временем полупревращения $t_{1/2}$. Для ПЭВД $t_{1/2}$ составляет 1–3 мин, для ПЭНД – 0,5–1 мин, для ПП – 2–5 мин. Чем меньше $t_{1/2}$, тем быстрее кристаллизуется полимер.

Для ПЭТФ, ПК, ПА-6 и ПА-66 кристаллизационная способность также является важным параметром. Для ПЭТФ χ составляет 30–40 %, для ПК – 0–10 %, для ПА-6 – 40–50 %, для ПА-66 – 50–60 %.

Механические свойства

Механические свойства полимерных материалов при растяжении характеризуются прочностью при растяжении $\sigma_р$, относительным удлинением при разрыве $\varepsilon_р$ и модулем упругости E.

Для ПЭВД $\sigma_р$ составляет 10–15 МПа, $\varepsilon_р$ – 500–800 %, E – 100–200 МПа. Для ПЭНД $\sigma_р$ составляет 20–30 МПа, $\varepsilon_р$ – 300–600 %, E – 800–1200 МПа. Для ПП $\sigma_р$ составляет 25–35 МПа, $\varepsilon_р$ – 200–500 %, E – 1000–1500 МПа.

Ударная вязкость по Изоду с надрезом для ПЭВД составляет 5–10 кДж/м^2, для ПЭНД – 2–5 кДж/м^2, для ПП – 3–6 кДж/м^2. Для ПЭТФ, ПК, ПА-6 и ПА-66 ударная вязкость также является важным параметром.

Способы регулирования свойств

Свойства полимерных материалов можно регулировать различными способами. Один из них – получение смесей полимеров. Например, смешение ПЭВД с ПЭНД позволяет получить материал с промежуточными свойствами. Смешение ПП с ПЭВД повышает ударную вязкость ПП.

Другой способ – введение наполнителей. Например, введение 20–30 % стекловолокна в ПП повышает $\sigma_р$ до 50–60 МПа, E до 3000–4000 МПа, но снижает $\varepsilon_р$ до 2–5 %.

Третий способ – введение пластификаторов. Например, введение 10–20 % пластификатора в ПЭТФ снижает температуру стеклования и повышает ударную вязкость.

Заключение

Установлены закономерности влияния молекулярных характеристик полимеров и условий переработки на их реологические свойства, кристаллизационную способность, надмолекулярную структуру и механические свойства. Предложены способы регулирования свойств полимерных материалов.

[illegible] d [illegible] e [illegible] t_{90} [illegible] t_{50}, [illegible] 0.9 [illegible] 0.5, [illegible]

$$d = \frac{t_{90} - t_{50}}{\ln\left(10^{1/e} - 1\right) - \ln\left(2^{1/e} - 1\right)}. \qquad (2)$$

[illegible] (1) [illegible] Table Curve 2D (SYSTAT).

[illegible] [2].

[illegible] M_i [illegible] (1) [illegible] M_{ip} (n [illegible]):

$$SSM = \sum_{i=1}^{n}\left(M_i - M_{ip}\right)^2. \qquad (3)$$

[illegible] $\overline{M}$ [illegible]:

$$SSE = \sum_{i=1}^{n}\left(M_i - \overline{M}\right)^2. \qquad (4)$$

[illegible]:

$$r^2 = 1 - SSE/SSM. \qquad (5)$$

[illegible]

$$S = \sqrt{SSE/f}, \qquad (6)$$

[illegible] f [illegible]: $f=n-m$.

[illegible]

$$F = \frac{(SSM - SSE)/(m-1)}{SSE/f}. \qquad (7)$$

[illegible] 158 [illegible] t_{10}, $t_{50}=c$ [illegible], t_{90}. [illegible]:

$$V = \frac{A}{D}\left(1 + \exp\left(\frac{t + C\cdot\ln(D) - B}{C}\right)\right)^{-(D-1)/D} \times (D+1)^{(D+1)/D}\exp\left(\frac{t + C\cdot\ln(D) - B}{C}\right). \qquad (8)$$

[illegible] A [illegible], B [illegible].

[illegible]:

$$A = \frac{b}{d}\cdot\left(\frac{e}{e+1}\right)^{e+1}; \quad B = c - d\cdot\ln\left(e\cdot\left(2^{1/e} - 1\right)\right); \quad C = d; D = 1/e. \qquad (9)$$

[illegible] (1, 2), [illegible]

[illegible]:

$$M_x = \int_0^\infty x\cdot f(x)\,dx, \qquad (10)$$

[illegible] $f(x)$ [illegible] (8).

[illegible]:

$$D_x = \int_0^\infty \left(x - M_x\right)^2\cdot f(x)\,dx. \qquad (11)$$

[illegible] S_k [illegible]

$$S_k = \frac{1}{D^{3/2}}\int_0^\infty \left(x - M_x\right)^3\cdot f(x)\,dx. \qquad (12)$$

[illegible] E_{xx} [illegible]

$$E_{xx} = \frac{1}{D^2}\int_0^\infty \left(x - M_x\right)^4\cdot f(x)\,dx - 3. \qquad (13)$$

[illegible] 1 [illegible] d [illegible] e.

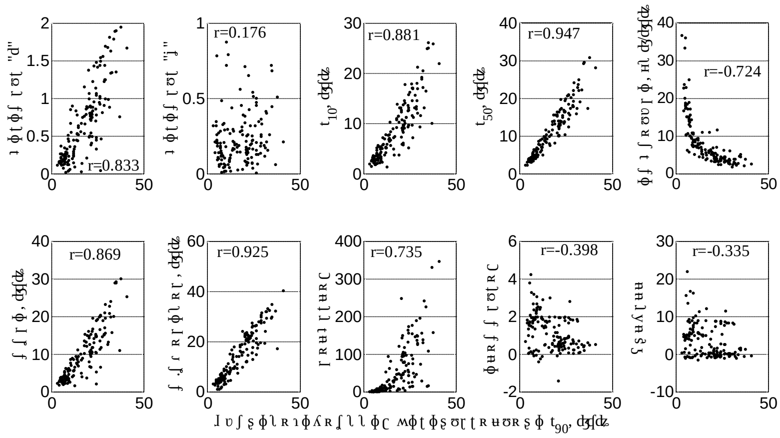
[illegible] r_{xy} [illegible] x [illegible] y [illegible]

$$r_{xy} = \frac{\sum\left(x - \overline{x}\right)\left(y - \overline{y}\right)}{\sqrt{\sum\left(x - \overline{x}\right)^2 \sum\left(y - \overline{y}\right)^2}}, \qquad (14)$$

$\overline{x}$ $\overline{y}$

(158 ...), (74 ...), (158 ...) t_{90}.

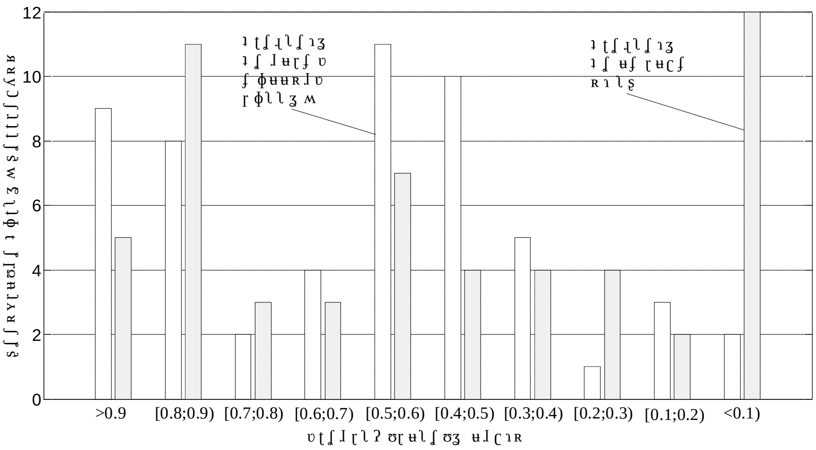
	d	e	t_{10}	t_{90}	t_{50}	A	Mo	M_x	D	S_k	E_{xx}
d	1.000	0.545	0.887	0.833	0.904	-0.553	0.917	0.866	0.604	-0.550	-0.490
e	0.435	1.000	0.480	0.176	0.401	0.062	0.513	0.272	-0.041	-0.481	-0.365
t_{10}	0.827	0.335	1.000	0.881	0.986	-0.518	0.991	0.869	0.528	-0.457	-0.382
t_{90}	0.837	0.028	0.864	1.000	0.947	-0.724	0.869	0.925	0.735	-0.398	-0.335
t_{50}	0.876	0.263	0.984	0.938	1.000	-0.608	0.978	0.912	0.613	-0.452	-0.379
A	-0.617	0.079	0.554	-0.738	-0.638	1.000	-0.516	-0.639	-0.511	0.177	0.130
Mo	0.873	0.372	0.996	0.871	0.987	0.569	1.000	0.872	0.537	-0.484	-0.413
M_x	0.773	-0.003	0.805	0.941	0.876	-0.739	0.810	1.000	0.807	-0.571	-0.549
D	0.566	-0.233	0.536	0.823	0.649	-0.570	0.540	0.825	1.000	-0.404	-0.478
S_k	-0.033	-0.224	0.060	0.078	0.058	-0.028	0.042	0.120	0.257	1.000	0.910
E_{xx}	0.301	0.473	0.418	0.161	0.345	0.023	0.416	0.099	-0.029	0.592	1.000



1.

t_{10}, t_{50}, t_{90}, d (6!/(2!·(6–2)!))=15. 158 ... 0.909, (0.884).

2

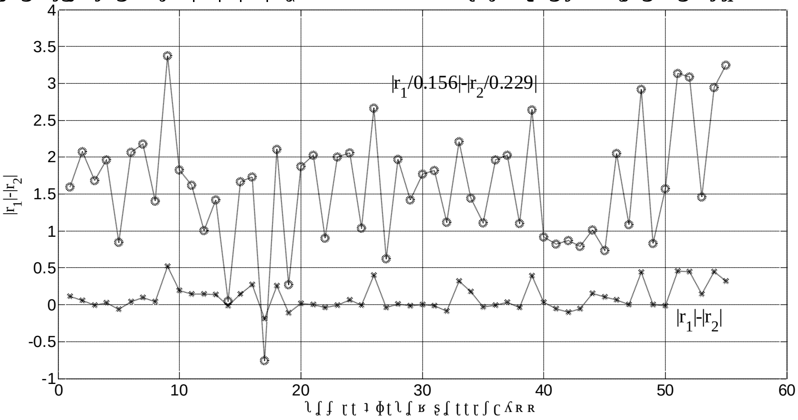


2.

[illegible] 3 [illegible] r_1 [illegible] (r_2). [illegible]

[illegible] 11!/(2!·(11–2)!)=55. [illegible] 55 [illegible] 22 [illegible] $|r_1|<|r_2|$. [illegible]

[illegible] 3. [illegible] 55 [illegible]



[illegible] 3. [illegible]

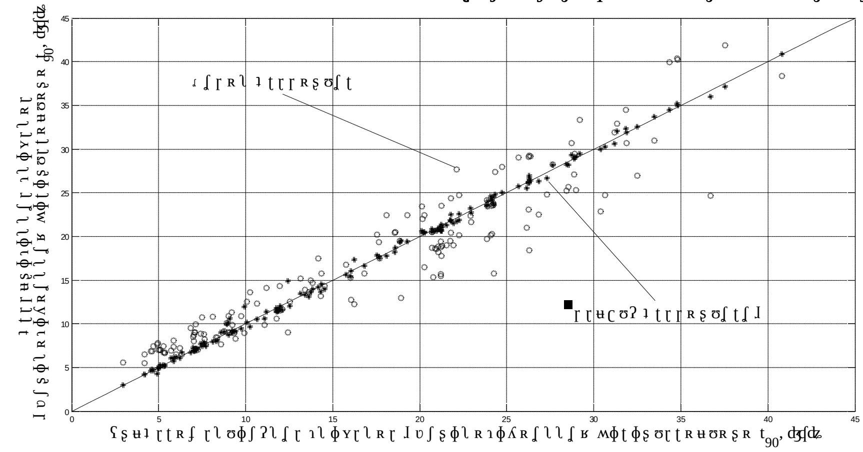
[illegible] t_{90}. [illegible] t_{90} [illegible] t_{50} (t_{90}=2.548885+1.275099·t50) [illegible] (3-7). [illegible] (t_{50} [illegible] t_{10}) [illegible]

$$t_{90}=0.288421+3.699572\cdot t_{50}-2.931273\cdot t_{10}.$$

[illegible]

$$t_{90}=0.835607+3.492829\cdot t_{50}-2.465937\cdot t_{10}-$$
$$-0.108361\cdot Mo+0.061184\cdot M_x+0.001932\cdot A\ 0.002599\cdot D-$$
$$-0.309673\cdot S_k+0.050443\cdot E-2.329039\cdot d-2.149445\cdot e.$$

[illegible] 4 [illegible] t_{90} [illegible]



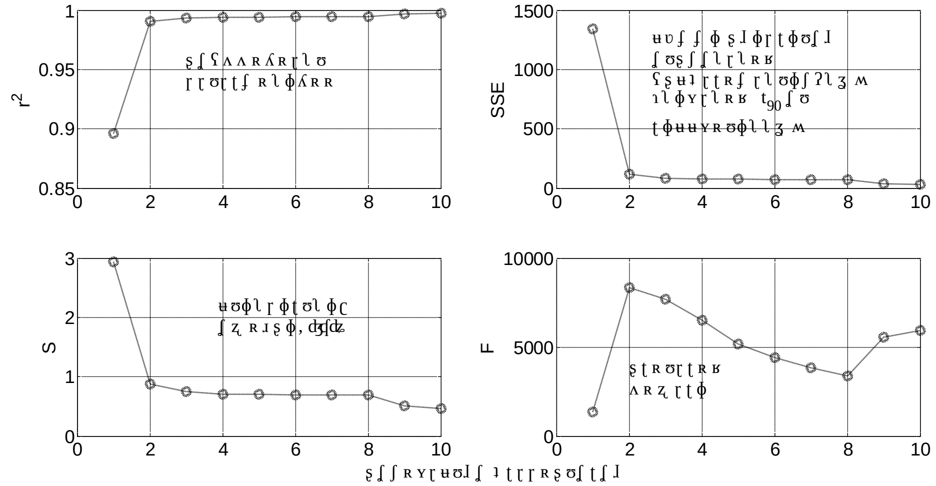
[illegible] 4. [illegible] t_{90}.

[illegible] 5). [illegible] t_{90} [illegible]

[illegible] t_{90}, t_{50} [illegible] t_{10}. [illegible] 5, [illegible]

[illegible]

[illegible]



[illegible] 5. [illegible] t_{90}.

[illegible]

1. [illegible] (158 [illegible]) [illegible]

2. [illegible]

3. [illegible]

[illegible] 2009–2013 [illegible] 30.07.2012 [illegible] 14.B37.21.0291.

[illegible]:

1. [illegible], 2006. 416 [illegible]
2. [illegible], 2012. 440 [illegible]
3. [illegible] 2005. 24 [illegible]
4. Measuring visco-elastic properties using the MDR 2000 rheometer. – Louvain-la-neuve, 1989. 20 [illegible]

ANALYSIS OF CORRELATIVE RELATIONSHIPS IN RHEOMETRIC RUBBER RESEARCH

I.M. Agayants, Yu.A. Naumova, A.S. Kuznetsov[@]

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

[@]Corresponding authore-mail: andrei1989@yandex.ru

Works on calculation and application of statistical moments used to interpret the random distribution functions and to characterize the whole curve shape were performed for analyzing the rheometric curves of rubber blends curing. By applying correlation analysis a high level of relation closeness between vulcanization parameters and quantitative curve characteristics (amplitude and mode) as well as statistical moments (mathematical expectation, dispersion, asymmetry coefficient and excess coefficient) was established.

Methods of multiple correlation were used for the approbation of forecasting of curing characteristics of elastomeric materials based on the calculated statistical moments for a large data array was carried out.

Key words: *correlation analysis, statistical moment, vulcanization, rheometric curve, vulcanization characteristics.*