

ПРИБОРЫ, ИНСТРУМЕНТЫ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

УДК: 678.073:678.05

К ОЦЕНКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОПЛАВКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Е. В. ИНОЗЕМЦЕВА[†], О. Р. ЮРКЕВИЧ

ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь.

Выполнено экспериментальное исследование текучести расплава различных партий низкоплавких термопластичных полиэфиров (ПЭФ) от основных влияющих факторов: температуры, давления, влажности полимера, времени термостатирования расплава в плавильном цилиндре капиллярного вискозиметра. Показано, что технологические свойства ПЭФ целесообразно характеризовать показателем текучести расплава (ПТР), который может быть определен по стандартной методике на приборах типа ИИРТ (измеритель индекса расплава термопластов). Установлены существенные различия реологических свойств ПЭФ разных партий, что позволило отнести исследованные материалы к двум типам: склонным к кристаллизации и аморфным. Расчетным путем определены условия измерения ПТР и вязкость расплава различных ПЭФ.

Введение

Опытно-промышленное производство низкоплавких полиэфирных смол на ОАО «Могилевхимволокно» показало широкие возможности модифицирования свойств термопластичных полимеров в процессе синтеза. Изменяя компоненты реакционной смеси и условия ведения процесса, удалось получать полимерные продукты, характеризующиеся широким диапазоном температур размягчения (плавления) и вязкости. Будучи аналогами (по химическому строению основных звеньев макромолекул) высокоплавким маркам полиэтилентерефталата (ПЭТФ), низкоплавкие полиэферы (ПЭФ) обладают разветвленной структурой, что придает им ряд специфических свойств [1]. Оба типа полимеров обладают высокими показателями прочности, ударной вязкости, устойчивостью к химически активным средам, механическому истиранию, являются хорошими диэлектриками и др., но ПЭФ в отличие от ПЭТФ размягчаются (плавятся) при гораздо более низких температурах, что существенно облегчает и удешевляет переработку их в изделия. Особенно перспективно использование ПЭФ в качестве основы композиционных материалов для процессов порошковой технологии получения различного назначения покрытий, облицовок, изделий методами ротационного формования и др.

Предприятие-изготовитель оценивает свойства последних партий ПЭФ (табл. 1) двумя показателями: температурой плавления ($T_{пл}$, °С) и характеристической вязкостью раствора полимера ($[\eta]$, дл/г). Первый показатель, очевидно, определяет значение температуры начала интенсивного размягчения полимера, поскольку материалы плавно переходят в вязкотекучее состояние. Второй показатель зависит от молекулярной массы полимера, молекулярно-массового распределения макромолекул и степени их разветвления, что не позволяет однозначно судить о вязкости его расплава, то есть не является технологической характеристикой материала.

Цель настоящей работы – изучить реологические свойства расплавов ПЭФ и предложить способ оценки их технологических характеристик.

Использованные материалы и методики исследований

Объектами исследования являлись гранулированные ПЭФ различных опытно-промышленных партий, характеристики которых представлены в табл. 1. Исходные гранулы после охлаждения жидким азотом были измельчены на мельнице молотковой, продукты рассеяны на наборе стандартных сит. Для установления реологических характеристик использовали грубую фракцию по-

[†] Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Характеристики опытно-промышленных партий ПЭФ

№ партии	Сомо-номер	Дата выпуска	Температура плавления, $T_{пл}$, °С	Вязкость, $[\eta]$, дл/г
79	ДЭГ	18.10.05 г.	147	0,590
147	ИФК	06.05.06 г.	110	0,585
163	ДГИ	16.08.06 г.	116,5	0,689
206	ДЭГ	13.09.06 г.	165	0,617

* – ДГИ – дигликольизофталат; ДЭГ – диэтиленгликоль; ИФК – изофталевая кислота.

** – Вязкость (характеристическая) 0,5% раствора полимера в ортохлорфеноле.

рошков, имеющую размер частиц в диапазоне 400–600 мкм. До начала исследований порошки сушили при 105 ± 5 °С в течение 2–3 ч до остаточной влажности пределах 0,02–0,025%.

Технологические свойства расплава полимеров чаще всего оценивают показателем текучести расплава – ПТР, или индексом расплава – И. р., которые определяют по различным методикам на стандартных капиллярных вискозиметрах [2]. Нами использовался прибор ИИРТ-2 (измеритель индекса расплава термопластов), имеющий стандартный капилляр размерами: длина – $8,000 \pm 0,005$ мм, диаметр – $2,095 \pm 0,005$ мм, и внутренний диаметр камеры вискозиметра – $9,54 \pm 0,016$ мм. При измерении ПТР на таком приборе по ГОСТ 11645 рекомендуются нагрузки 2,16; 5 и 10 кгс и температуры кратные 10 °С. Стандартом ASTM D 1238 (США) для определения И.р. различных полимеров рекомендуются температуры от 125 до 275 °С и нагрузки от 0,325 до 21,6 кгс [3].

На первом этапе, в связи с отсутствием сведений о реологических свойствах расплавов ПЭФ, определяли их ПТР при постоянной нагрузке – 2,16 кгс в широком диапазоне температур.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений ПТР ПЭФ при различных температурах представлены на рис. 1.

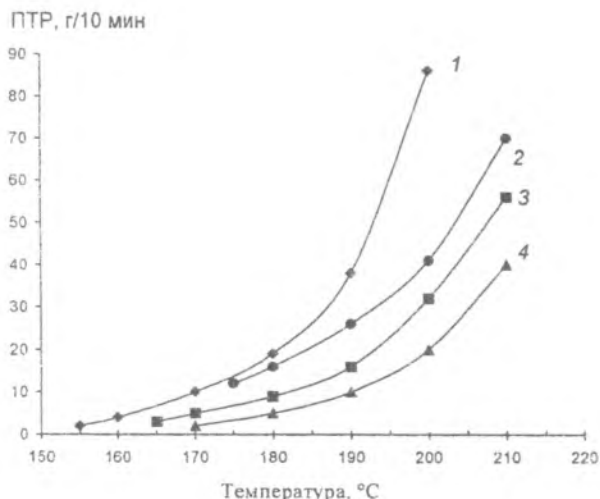


Рис. 1. Зависимость ПТР от температуры для различных ПЭФ: 1 – партия 79; 2 – партия 206; 3 – партия 147; 4 – партия 163. Нагрузка – 2,16 кгс

Анализ полученных результатов показал, что для всех исследованных материалов зависимости ПТР от температуры имеют два характерных участка (этапа): в диапазоне низких температур наблюдается монотонный рост ПТР, затем наступает этап быстрого увеличения ПТР вплоть до реализации жидкотекучего состояния. Наименьшей вязкостью расплава (большие значения ПТР) характеризуются ПЭФ партий 79 и 206, температура плавления которых 147 и 165 °С соответственно. Наибольшая вязкость расплава характерна для материала партии 163, имеющего температуру плавления 116,5 °С. Промежуточное положение по вязкости расплава занимает материал партии 147 с температурой плавления 110 °С.

Сопоставление характеристик ПЭФ и полученных данных позволяет отнести исследованные полимеры к двум типам. Первый тип (партии 79 и 206) представляет собой материалы, макромолекулы которых, по всей вероятности, имеют преимущественно линейное строение, т. е. характеризуются незначительной степенью разветвления. Такие материалы склонны к кристаллизации и могут характеризоваться температурой плавления. Для них наблюдается корреляция приводимых характеристик и данных по ПТР. Так, температуры начала устойчивого течения расплава через капилляр 155 и 175 °С близки к указанным в характеристике значениям температур плавления 147 и 165 °С для ПЭФ партий 79 и 206 соответственно. Кроме того, характеристическая вязкость материала партии 79 (0,59 дл/г) меньше, чем у материала партии 206 (0,617), что указывает на меньшую молекулярную массу (ММ) первого полимера, а значит и меньшую вязкость его расплава.

Для материалов второго типа (партии 147 и 163), очевидно, характерно значительное разветвление макромолекул и они утрачивают способность к кристаллизации. Такие материалы не имеют четко выраженной температуры плавления, и их целесообразно характеризовать диапазоном температур размягчения. Для таких ПЭФ и характеристическая вязкость больше свидетельствует о степени разветвления макромолекул, чем о ММ полимера. Так, расплав материала партии 163 обладает наибольшей вязкостью, что коррелирует с показателем характеристическая вязкость (0,689 дл/г), который существенно больше, чем аналогичный показатель для материала партии 147 (0,585 дл/г). Указанные для материалов этих партий температуры плавления (116,5 и 110 °С) оказались существенно более низкими, по сравнению с температурами начала стабильного течения расплавов через капилляр вискозиметра, что не характеризует их технологические свойства.

Таким образом, ПТР низкоплавких ПЭФ является наиболее универсальной характеристикой технологических свойств таких полимеров. Диапазон температур для определения ПТР находится в пределах 180–190 °С.

На примере ПЭФ партии 163 выполнили оценки влияния влажности материала и времени термостатирования расплава в плавильном цилиндре прибора на ПТР. Влажность порошка полимера в исходном (воздушно сухом) состоянии находилась в пределах 0,32–0,35%. Среднее значение ПТР такого образца при температуре 180 °С оказалось равным 6,4 г/10 мин, что на 30% больше, чем у высушенного материала до остаточной влажности 0,02%. Кроме того, в объеме экструдата «воздушно сухого» материала наблюдаются газовые включения в виде мелких пузырей, которых нет в экструдате предварительно высушенного материала. Полученный результат свидетельствует о существенном влиянии влаги на ПТР низкоплавких полиэфиров.

Время нахождения полимера в плавильном цилиндре при температуре 180 °С в пределах от 10 до 30 мин оказывает влияние на ПТР, но в меньшей степени, чем влажность. Так, увеличение времени термостатирования от 10 до 30 мин привело к увеличению ПТР на 8% для предварительно высушенного материала и на 12% для «воздушно сухого».

Поскольку вязкость расплава термопластов существенно зависит от напряжения и скорости сдвига, которые будут разными в зависимости от нагрузки на поршень при оценке ПТР, была проведена серия экспериментов по установлению характера такого влияния. Измерения проводили при температурах 180 и 190 °С, нагрузку на поршень устанавливали: 0,75; 1,5; 2,16 и 2,95 кгс. Полученные зависимости ПТР от нагрузки в логарифмических координатах представлены на рис. 2. Оказалось, что течение расплава всех исследованных ПЭФ описывается прямыми параллельными линиями с одинаковым углом наклона близким 45°. Показатель степенного закона течения расплавов n рассчитали по соотношению:

$$n = \text{ctg} \alpha = \frac{(\lg P_2 - \lg P_1)}{(\lg I_2 - \lg I_1)},$$

где P – давление, кгс/см²; I – ПТР, г/10 мин. Для всех ПЭФ в исследуемом диапазоне температур и давлений значения показателя n оказались в пределах 0,92–0,94, что свидетельствует о поведении расплавов, близком к ньютоновскому. Для таких материалов в режиме установившегося течения связь между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига γ выражается законом Ньютона: $\tau = \eta \gamma$, где η – коэффициент пропорциональности или вязкость. Такое же соотношение справедливо для значений, получаемых при измерении ПТР. Так, расчет вязкости расплава полимера по данным ПТР проводят по формуле: $\eta = \tau_1 / \gamma_1$, где τ_1 – напряжение сдвига при определении ПТР; γ_1 – скорость сдвига, соответствующая τ_1 при температуре измерения.

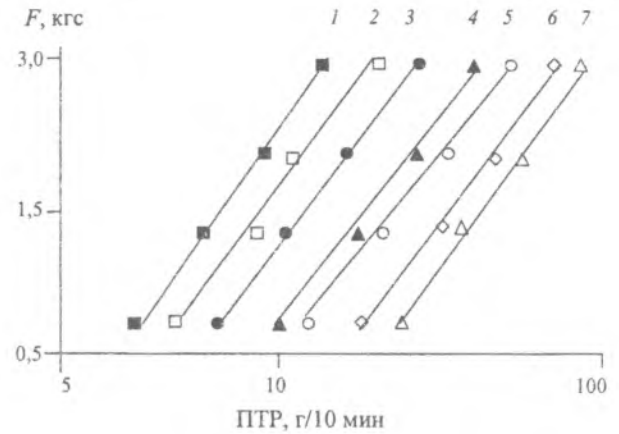


Рис. 2. Зависимости ПТР от нагрузки для различных партий ПЭФ: 1, 2 – партия 163; 3, 5 – партия 147; 4, 7 – партия 79; 6 – партия 206; (1, 3, 4 – $T = 180$ °С; 2, 5, 6, 7 – $T = 190$ °С)

Напряжения сдвига рассчитывают по уравнению [4]:

$$\tau_1 = \frac{2Fr_k}{\pi D^2(L_k + \nu r_k)},$$

где F – нагрузка, кгс; D – диаметр направляющей головки поршня, см; L_k – длина капилляра, см; r_k – радиус капилляра, см; ν – входовая поправка при напряжении сдвига τ_1 .

Для используемого прибора: $D = 0,943$ см (измерен микрометром); $L_k = 0,8$ см и $r_k = 0,105$ см (паспортные данные ИИРТ-2). Входовая поправка ν , учитывающая потери давления при втекании расплава полимера в капилляр, для ПЭТФ находится в пределах от 1,4 до 2,6. Для малых скоростей сдвига, которые реализуются при $F = 2,16$ кгс, можно принять $\nu = 1,5$. Тогда, выражение для оценки напряжений сдвига упрощается до: $\tau_1 = 0,078F$.

Скорость сдвига, реализуемая при определении ПТР, зависит от величины I и вычисляется по формуле [4]:

$$\gamma_1 = \frac{4I}{\pi r_k^3 t_c \rho},$$

где $t_c = 600$ с – стандартное время определения ПТР; ρ – плотность полимера при температуре измерения, г/см³.

Подставив известные значения, получим:

$$\gamma_1 = \frac{1,85I}{\rho}.$$

Тогда вязкость расплава полимера η' в зависимости от значения ПТР можно оценить по соотношению:

$$\eta' = \frac{0,078F\rho}{1,85I}, \text{ или } \eta' = \frac{0,043F\rho}{I}.$$

В уравнениях для расчета скорости сдвига и вязкости входит показатель ρ – плотность распла-

ва при температуре измерения ПТР. По аналогии с ПЭТФ, для которого установлена зависимость удельного объема от температуры [5], плотность расплава всех ПЭФ при $T = 190$ °С принимается равной $1,03$ г/см³. В этом случае скорость сдвига, реализуемая при измерении ПТР, пропорциональна величине I с коэффициентом 1,8, т. е. $\gamma_1 = 1,8I$. Для рекомендуемой нагрузки при измерении ПТР – 2,16 кгс и принятой плотности расплава – 1,03 г/см³, вязкость расплава обратно пропорциональна величине I с коэффициентом 0,095, т. е. $\eta = 0,095/L$.

В табл. 2 приведены значения ПТР расплавов исследованных ПЭФ, определенные при нагрузке 2,16 кгс и температуре $T = 190$ °С, и рассчитанные величины параметров расплава.

Таблица 2. Характеристики расплавов низкоплавких полиэфи́ров

№ партии ПЭФ	ПТР, I , г/10 мин	Параметры расплава		
		Напряжение сдвига, $\tau_1 \cdot 10^2$, МПа	Скорость сдвига, γ_1 , с ⁻¹	Вязкость, $\eta' \cdot 10^{-4}$, пз
79	37,8	1,7	68	25
147	16,2		29	59
163	9,6		17	99
206	25,4		46	37

Следует отметить, что течение расплава в капилляре при измерении ПТР происходит в неизотермических условиях, что сказывается на определяемых величинах γ_1 и η' . Для повышения точности расчета скорости сдвига и вязкости по величине ПТР следует учитывать коэффициент неизотермичности расплава. В изотермических условиях вязкость расплава термопластов оказывается на 20–30% меньше [4].

Таким образом, показано, что технологические свойства ПЭФ целесообразно характеризо-

вать ПТР, который может быть определен по режимам: температура испытаний – 190 °С, нагрузка – 2,16 кгс, стандартное время – 600 с, что соответствует ГОСТ 11645 (условия определения – 4). Образцы материалов, используемые для испытаний, должны быть высушенными до остаточной влажности не более 0,025%. Время термостатирования расплава в плавильном цилиндре целесообразно устанавливать в диапазоне 10–15 мин.

Работа выполнена при поддержке ФФИ РБ, договор № T07-134.

Обозначения

ПЭТФ – полиэтилентерефталат; ПЭФ – низкоплавкие полиэфиры; ДГИ – дигликольизофта-лат; ДЭГ – диэтиленгликоль; ИФК – изофталевая кислота; ПТР – показатель текучести расплава; I – величина показателя текучести расплава; $T_{пл}$ – температура плавления; n – показатель степенного закона течения; D_p – диаметр поршня; L_k – длина капилляра; r_k – радиус капилляра; P – давление; F – нагрузка; ρ – плотность расплава; τ_1 – напряжение сдвига; γ_1 – скорость сдвига; $[\eta]$ – характеристическая вязкость; η' – вязкость расплава полимера, рассчитанная по значениям ПТР.

Литература

1. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. – М.: Химия, 1964. – 640 с.
2. Чан Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров / Под ред. Г.В. Виноградова и М.Л. Фридмана. – М.: Химия, 1979. – 368 с.
3. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, – Т. 1. – 1972. – 1224 с.
4. Калинин, Э.Л. Свойства и переработка термопластов / Э.Л. Калинин, М.Б. Саковцева. – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
5. Теплофизические и реологические характеристики полимеров / Под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Наукова думка, – 1977. – 244 с.

Inozemtseva E. V. and Yurkevich O. R.

On the characterization of technological properties of low-temperature-melting thermoplastic polyesters.

Dependence of viscous flow of some low-temperature-melting thermoplastic polyesters on temperature, pressure, polymer humidity, time of exposure to elevated temperatures in a capillary viscosimeter has been investigated experimentally. We found that technological properties of polyesters studied can be effectively characterized by the index of viscous flow, which is to be determined by means of conventional IRT devices using standard measuring procedures. Considerable differences between rheological behavior of different polyester grades is due to the fact that the studied polymers were of one of two structural types, either crystallizable or substantially amorphous. Conditions for measuring of the index of viscous flow have been determined, and melt viscosity of different polyester grades has been measured.

Поступила в редакцию 13.11.2008.

© Е. В. Иноземцева, О. Р. Юркевич, 2009.