

УДК 678.746.222.057

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Я.М.Билалов, Г.А.Алиева, Г.М.Мамедова, К.А.Халилова

Азербайджанская государственная нефтяная академия
AZ 1010 Баку, пр.Азадлыг, 20; e-mail: gulnaraaliyeva@mail.ru

Проведена механохимическая модификация ударопрочного полистирола (УПС) различными полимерами и каучуками. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что введение в состав полистирола различных модификаторов способствует изменению показателя текучести полимерного расплава и улучшению условий переработки полимерной композиции. Это, в свою очередь, позволяет рекомендовать их для практического использования в составе УПС.

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, механохимическая модификация, реология, показатель текучести расплава, напряжение и скорость сдвига, эффективная вязкость.

В связи с продолжающимся развитием производства полимеров и полимерной продукции все больше повышаются требования к их качеству. Возникает необходимость постоянного контроля качества, создания новых материалов с повышенной устойчивостью к неблагоприятным воздействиям внешних условий, воздействию температуры и механическим воздействиям.

Только комплексное решение всех вопросов, т.е. создание новых материалов с необходимыми техническими характеристиками, а также использование высокотехнологичного оборудования в системе контроля качества сырья и готовой продукции, позволит в будущем получить существенную экономическую выгоду.

Ударопрочный полистирол (УПС) относится к числу наиболее распространенных пластмасс и довольно широко используется в различных областях техники. Основная причина столь эффективного его использования заключается в удовлетворительных физико-механических и эксплуатационных характеристиках и способности перерабатываться практически всеми видами оборудования по переработке пластмасс. При этом, такие свойства, как механическая и ударная прочность, относительное удлинение являются основными критериями оценки

качества и конструкционных свойств стирольных пластиков.

Методы переработки термопластичных композиционных материалов основываются на их способности к течению и деформированию. Установление связи между механическими нагрузками и деформациями или скоростями деформирования, возникающими в материале во время нагружения, и рассматривает реология [1]. Обычно реологические свойства материалов разделяют на вязкостные, определяющие процесс вязкого течения с развитием необратимой пластической деформации, высокоэластические, определяющие процесс развития и накопления обратимой высокоэластичной деформации во время течения, а также релаксационные, определяющие процесс релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластичной деформации.

Одной из основных вязкостных свойств системы, способных к течению, является вязкость η - коэффициент пропорциональности между касательным напряжением τ и градиентом скорости $\dot{\gamma}$ во время сдвига: $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ и для большинства полимерных материалов, в т.ч. и композиционных, соотношение $\tau / \dot{\gamma}$

зависит не только от температуры, но и от режимов деформирования - скорости и напряжений сдвига и т.п.

Одним из способов изменения и улучшения свойств полимеров и полимерных композиций с целью получения материалов с определенным заданным комплексом свойств является введение в их состав специальных добавок – модификаторов. При получении композиций на основе УПС в зависимости от назначения получаемого материала и требований к его свойствам используют достаточно широкий набор модифицирующих добавок различного функционального назначения.

Целью настоящей работы является изучение влияния различных модификаторов на реологические свойства полимерных композиций.

В качестве модификаторов, улучшающих условия переработки, а также физико-механические и эксплуатационные свойства ударопрочного полистирола, применяли полимеры с различной молекулярной массой и содержащие функциональные группы.

При проведении исследований были использованы полимеры, имеющие следующие характеристики:

- ударопрочный полистирол (УПС): молекулярная масса – $4.5 \cdot 10^4$; плотность, кг/м^3 – 1050; ПТР, г/10мин – 8;

- промышленный бутилкаучук (БК), марки БК-2045: молекулярная масса – $1.7 \cdot 10^5$; вязкость по Муни (100°C) – 45 ± 2 ; плотность, г/м^3 – 0.920;

- карбоксилированный бутилкаучук (КБК): содержание –COOH групп, % – 10; вязкость по Муни (100°C) – 40-41; температура начала разложения, °C – 185-187;

- хлорированный бутилкаучук (ХБК): содержание хлора, %(масс.) – 1.2; температура начала разложения, °C – 185;

- хлорированный атактический полипропилен (ХАПП), молекулярная масса – $2 \cdot 10^3$; содержание хлора, % – 61.3;

- сульфохлорированный атактический полипропилен (СХАПП): молекулярная масса – $1.3 \cdot 10^3$; содержание хлора, % – 40÷44; содержание серы, % – 0.3÷0.5.

Реологические характеристики УПС-композиций изучали методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ-1 (ГОСТ 11645-73) в температурном интервале 140-220°C при различном напряжении сдвига. Температура была выбрана исходя из практических соображений переработки смесей пластиков с каучуками в производственных условиях, диапазон напряжения сдвига составлял 3.792÷5.484 МПа. В качестве критерия оценки реологических свойств полистирольных композиций использовали эффективную вязкость, а также показатель (индекс) текучести расплава (ПТР), применяемый для характеристики технологичности полимеров.

Перед началом работы цилиндр смесителя с вставленным в него капилляром определенной длины и диаметра нагревают до нужной температуры, в зависимости от природы исходных компонентов и модификатора.

Выбор капилляра нужного размера определяют по разности последовательных измерений о расходе экструдата. Расход экструдата при достижении стационарного течения расплава через капилляр с выбранным соотношением длины и диаметра не является функцией расстояния от входа в капилляр для данного интервала нагрузок и диаметров капилляра.

Для установления по длине цилиндра смесителя равномерного температурного поля цилиндр термостатируется, и температура канала измеряется термометром с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$.

После получения нужной температуры в канал цилиндра смесителя загружают заранее взвешенные в нужной пропорции компоненты, после чего вся система термостатируется в течение 3-5 минут. После указанного времени поршень опускается до соприкосновения с расплавом смеси полимеров. К поршню подведен часовой индикатор так, чтобы можно было фиксировать скорость его перемещения. Включают секундомер и отмечают показания индикатора в процессе выдавливания расплава через капилляр.

С учетом особенностей твердофазной термомеханической модификации полимеров различной химической природы [2, 3], на капиллярном смесителе при различных значениях напряжения и скорости сдвига были получены следующие композиции: УПС:БК, УПС:ХБК, УПС:КБК, УПС:ХАПП и УПС:СХАПП. Учитывая входные поправки, а также величину степени аномалии эффективной вязкости расплавов полимерных смесей, были рассмотрены полимерные композиции УПС:модификатор, взятые в соотношении равном 95:5, 96:4, 97:3, 98:2 и 99:1.

Полученные результаты показали, что характер течения смесей во всех случаях неньютоновский, т.е. они характеризуются степенью аномалии вязкости $n = d(\lg \bar{\gamma}) / d(\lg \tau)$.

Были выбраны оптимальные параметры процесса модификации: температура, время и соотношение исходных компонентов. Оптимальной температурой переработки полимерных композиций на основе УПС с БК, ХБК и КБК была выбрана температура 180°C, т.к. выше 190-200°C происходит термическая деструкция полистирола, а для полимерных композиций на основе смесей УПС:ХАПП и УПС:СХАПП оптимальной температурой является 140°C.

В дальнейшем, на основе полистирольных композиций, сульфированием

концентрированной серной кислотой были получены ионообменные материалы. Учитывая значения основных физико-механических, физико-химических, а также эксплуатационных характеристик синтезированных сульфокатионитов, было определено оптимальное соотношение исходных компонентов. Для полимерных композиций, полученных на основе полистирола и БК, ХБК и КБК соотношение составляет УПС:модификатор = 99:1, для композиций на основе полистирола и ХАПП и СХАПП соотношение взято как 98:2.

Значения эффективной вязкости модифицированных систем были подсчитаны по известной методике при одной постоянной величине напряжения сдвига $\lg \tau = 5.073$ МПа [4].

Модифицированные смеси ударопрочного полистирола с вышеуказанными полимерами и каучуками в виде шнурков охлаждали в воде и гранулировали. Полученные гранулы, размером 3-5мм, сушили при температуре 50-60°C в течение 5-10 минут.

Ниже, в табл.1, приведены основные физико-механические характеристики модифицированных систем (температура модификации 180°C для систем УПС:БК, УПС:ХБК, УПС:КБК; 140°C для систем УПС:ХАПП и УПС:СХАПП).

Табл. 1. Основные физико-механические характеристики модифицированных систем

Показатель	Состав смеси, %(масс.)					
	УПС	УПС:БК 99:1	УПС:КБК 99:1	УПС:ХБК 99:1	УПС:ХАПП 98:2	УПС:СХАПП 98:2
Расход экструдата (Q), см ³ /с	11.5·10 ⁻⁶	8.06·10 ⁻⁶	7.16·10 ⁻⁶	6.91·10 ⁻⁶	15.67·10 ⁻⁶	16.70·10 ⁻⁶
Напряжение сдвига ($\lg \tau$), МПа	5.073	5.073	5.073	5.073	5.073	5.073
Скорость сдвига ($\lg \dot{\gamma}$), с ⁻¹	3.20	2.19	2.99	2.98	3.33	3.36
Эффективная вязкость	1.46	0.883	0.846	0.856	1.743	1.713

$(\lg \eta_s)$, МПа·с						
ПТР, г/10мин	8.0	7.3	7.6	7.4	8.4	8.6
Предел прочности при разрыве (σ_p), МПа	40.7	54.1	53.6	53.8	37.9	37.7
Относительное удлинение (ε_p), %	1.7	2.3	2.1	2.2	1.2	1.1

Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод о том, что модификация полистирола БК, ХБК и КБК приводит к повышению прочности полистирола. Но, несмотря на повышение прочности, относительное удлинение образцов возрастает, что говорит о повышении эластичности – ударной вязкости полистирола. Из-за повышения в системе межмолекулярного взаимодействия, по сравнению с исходным полистиролом, показатель текучести расплава смесей УПС:БК, УПС:ХБК и УПС:КБК

уменьшается. В случае с модифицированными композициями УПС:ХАПП и УПС:СХАПП наоборот, показатели предела прочности, а также относительного удлинения незначительно уменьшаются, а ПТР этих систем увеличивается.

Рассмотрим зависимость значения скорости сдвига от значения напряжения сдвига, а также изменения ПТР от температуры на примере модифицированной системы УПС:СХАПП (рис.1, 2). Содержание СХАПП в полимерной композиции от 1÷5% (масс.).

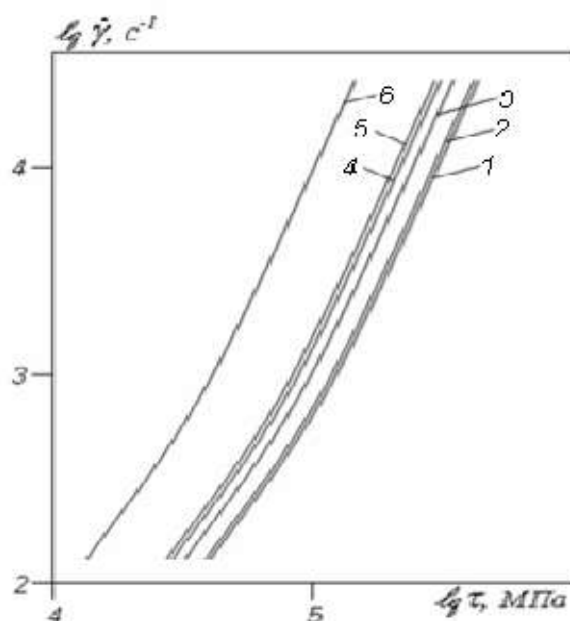


Рис.1. Зависимость значения скорости сдвига от значения напряжения сдвига полистирола и модифицированной системы УПС:СХАПП. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют содержанию СХАПП 1, 2, 3, 4, 5% (масс.). Кривая 6 – исходный УПС.

Известно, что повышение температуры, снижение давления и уменьшение молекулярной массы полимера вызывают

снижение эффективной вязкости расплава – кривые течения при этом смещаются вдоль

оси γ вверх. Модификация полимеров приводит к образованию более гетерогенной структуры, и при этом важным фактором является однородность полученных полимерных систем. С целью получения более однородной системы полученная смесь была подвергнута двукратной экструзии [5, 6].

Как видно из рисунка 1, однородность модифицированных полимерных систем доказана неньютоновским характером течения расплавов и прямолинейным характером зависимости скорости сдвига от значения напряжения сдвига, а также монотонными изменениями показателей эффективной вязкости от изменения состава смеси.

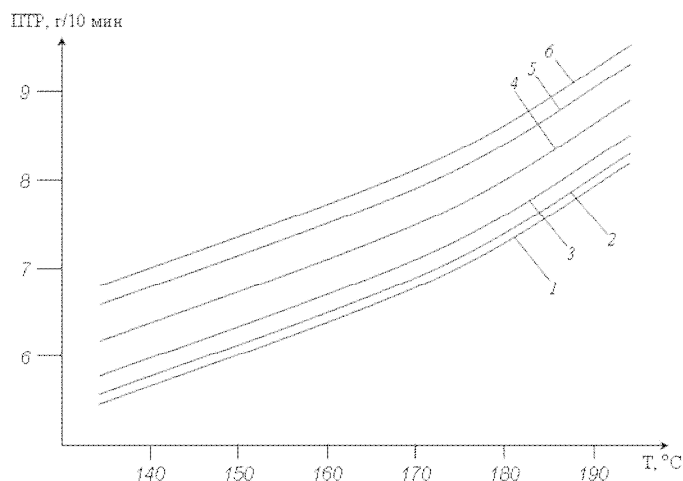


Рис.2. Зависимость ПТР исходного полистирола и УПС-композиций. Содержание СХАПП: 1 – отсутствует, 2, 3, 4, 5, 6 соответственно 1, 2, 3, 4, 5 % (масс.)

На практике переработку полимерных композиций обычно осуществляют при определенном значении ПТР, регулируя текучесть полимерного расплава изменением температуры. Известно, что изменение текучести полимерного расплава с изменением температуры зависит от природы исходных компонентов и модификатора [7]. В нашем случае, на примере модифицированного полистирола, увеличение показателя индекса расплава полимера с ростом температуры, по сравнению с исходным полистиролом, наблюдается для композиций, содержащих низкомолекулярный полимер. При содержании модификатора, в количестве от 1 до 5% (масс.) в полимерной композиции

УПС:СХАПП, увеличение показателя индекса расплава с ростом температуры наблюдается для образца, содержащего большее количество низкомолекулярного СХАПП (рис.2).

Таким образом, полученные результаты показывают, что модификация ударопрочного полистирола низкомолекулярными ХАПП и СХАПП приводит к образованию систем, которые могут быть переработаны известными методами переработки полимеров и, кроме того, есть еще резерв по вязкости для того, чтобы в эти совмещенные системы можно было бы ввести некоторое количество наполнителей для улучшения комплекса физико-механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А.Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы. //Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2009. т.51. №1. С.106-136.
2. Бакнэлл К. Ударопрочные пластики. Л.: Химия. 1981. 327с.
3. Берлин А., Вольфсон С.А. и др. Принципы создания полимерных композиционных материалов. М.: Химия. 1980. 238с.
4. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.:Химия. 1977. 438с.
5. Билалов Й.М., Ялийева Э.А., Шацмалыйев Я.М. в. б. Иондйишдириъи гятранын алынма цсулу. Азърбайъан Республикасынын Патенти № И 2004 0195
6. Билалов Й.М., Ялийева Э.А., Ибрацимова С.М. в. б. Иондйишдириъи гятранын алынма цсулу. Азърбайъан Республикасынын Патенти № И 2009 0134
7. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Справочное пособие. Л.:Химия. 1983. 365с.

МОДИФИКАСИЙА ЕДИЛМИШ ПОЛИСТИРОЛУН РЕОЛОЖИ ХАССЯЛЯРИНИН ТЯДГИГИ

Й.М.Билалов, Э.А.Ялийева, Э.М.Мяммядова, К.А.Хялилова

Зърбйядавамлы полистиролуи мцхтялиф полимер вь каучукларла механики-кимйави модификасийасы апарылмышдыр. Экспериментал нятиъялар ону эюстярир ки, полистиролуи таркибиня мцхтялиф модификаторларын ялавя едилмьси полимер яринтинин ахма эюстяриъисинин дйишмьсиня вь полимер композисийасынын емал шьраитини йахшылашмьсына сьбьб олур. Бу ися, юз ньюбьсиндя, онларын зьрбйядавамлы полистиролуи таркибиндя практики истифадя цццн тьувсиййя едилмьсиня имкан верир.

Açar sözlər: зьрбйядавамлы полистирол, механики-кимйави модификасийасы, *reologiya*, *ərintinin* ахма эюстяриъиси.

RESEARCH INTO RHEOLOGICAL FEATURES OF MODIFIED POLYSTYRENE

Y.M.Bilalov, G.A.Aliyeva, G.M.Mamedova, K.A.Khalilova

Mechanical-chemical modification of shockproof polystyrene has been carried out by various polymers and rubbers. Experimental results show that the introduction of various modifiers into the polystyrene conduces to changes in the index of polymer melt and improvement of polymer composition processing conditions. This, in turn, makes it possible to recommend them for practical use in the HIPS.

Keywords: shockproof polystyrene, mechanical-chemical modification, rheology, melt fluidity, shear stress and velocity, effective viscosity.

Поступила в редакцию 21.01.2013.