

Реология термопластичных полимеров

INTERTECH Corporation Московское представительство
marketing@intertech-corp.ru

Статья посвящена исследованию термопластичных материалов реологическим методом. Приведены примеры применения реологии при проблемах, возникающих при переработке полимеров (методом экструзии и литьевом формовании), разложении расплавов ПВХ, исследовании вязкоупругого поведения клеев и др.

Ключевые слова: полимеры-термопласты, клеи, DMA, расплав, стеклование, вязкость, вязкоупругость, модуль упругости, упругость, нормальное усилие

The article is devoted to the research of thermoplastic materials by the rheological method. Examples of the application of rheology to problems arising in the processing of polymers (by extrusion and injection molding), the melt degradation of PVC, the study of viscoelastic behavior of adhesives, etc. are given.

Keywords: thermoplastic materials, adhesives, DMA, melt, glass transition, viscosity, viscoelasticity, elastic modulus, elasticity, normal force

Общие положения

Реологические испытания термопластичных материалов могут проводиться как на твердых образцах, так и на расплавах. Это имеет важное значение, так как выбор формы материала и физического состояния – это не просто вопрос удобства: характеристики изделия обычно зависят от свойств твердых образцов, а технологичность изготовления может зависеть от свойств расплава полимера. Применение реологии для решения проблем, связанных с технологичностью изготовления и характеристиками изделия, часто сводится к сравнительному анализу образцов с хорошими и неудовлетворительными характеристиками.

Термопластичные твердые материалы исследуют с использованием механической спектроскопии, позволяющей изучать морфологию и структуру полимеров, для определения эксплуатационных характеристик. Точные измерения на твердых образцах температуры стеклования материала (T_g), модуля упругости (G') и тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) используются для прогнозирования применяемых на практике температур, ударных свойств, рассеивания энергии, жесткости и многих других эксплуатационных свойств (динамический механический анализ считается наиболее чувствительным методом измерения температуры стеклования и вторичных переходов полимеров).

Кроме того, реологические свойства можно измерять непрерывно по мере того, как материал претерпевает тепловые изменения состояния от аморфного до кристаллического, от твердого до расплавленного и наоборот. При реологических испытаниях термопластичных материалов измеряется текучесть расплава, которая предоставляет важную информацию о поведении полимера при переработке.

Вязкость и эластичность

Расплавы являются неньютоновскими (структурно-вязкими) жидкостями, и их вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. Измерения колебаний в диапазоне частот можно использовать для измерения скорости изменения вязкости в зависимости от скорости сдвига (правило Кокса–Мерца) [1]. Это важно с точки зрения простоты переработки и определения потребности в энергии при переработке полимеров. Измерение в динамическом режиме также обеспечивает одновременное измерение упругости расплава, основного определяющего фактора поведения вязкоупругого расплава, и причины таких явлений, как разбухание экструдированного расплава.

Низкая скорость сдвига

Измерения при низкой скорости сдвига в линейной вязкоупругой области расплава являются ключевыми в решении проблем с материалами. Хотя операции по переработке термопластичных полимеров, такие как экструзия и литье под давлением, обычно связаны с высокими скоростями сдвига, качество готовой детали часто зависит от поведения при низкой скорости сдвига. Например, изменение показаний может быть вызвано изменяющимся разбуханием расплава после экструзии, а деформация может происходить из-за неравномерной релаксации во время охлаждения неправильно

составленной смеси для литья под давлением. Кроме того, путем испытания при достаточно низких скоростях сдвига, при которых измерения выполняются в линейной вязкоупругой области расплава, данные могут быть напрямую связаны с молекулярной структурой полимера, такой как молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение – факторами, которые влияют на технологический процесс переработки полимера и характеристики изделия.

Временная зависимость и число Деборы

Расплавы термопластичных полимеров являются вязкоупругими материалами и поэтому проявляют выраженную зависимость от времени или частоты. Для удобства термопластичные расплавы характеризуются временем релаксации. Аналогичным образом отдельные этапы производства или процесса изменения формы могут быть описаны характеристическим временем процесса (рис. 1).

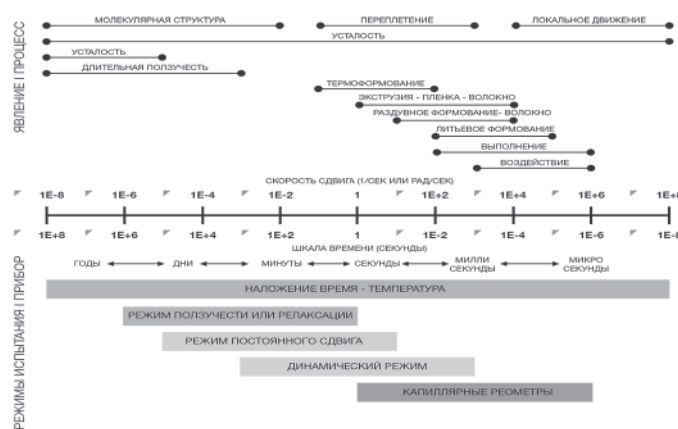


Рис. 1. Интервал переработки материала.

Их отношение, De (число Деборы), является важным параметром процесса. Увеличение скорости приема в процессе получения пленки экструзией с раздувом идентично уменьшению времени процесса: чтобы число Деборы, характерное для данного процесса, было постоянным, должен быть изменен режим переработки материала, обычно путем уменьшения вязкости (за счет повышения температуры или снижения молекулярной массы). Несогласование с характеристическим временем материала приведет к тому, что материал будет вести себя как более плотное вещество (высокое число Деборы) в новом режиме обработки, что приведет к ухудшению характеристик и возможному разрыву пленки.

Низкое число Деборы означает преимущественно вязкие свойства, а высокое число Деборы – реакцию упругого материала.

Сдвиг и удлинение

Кроме того, большинство реологических испытаний проводится при сдвиге с использованием ротационных или капиллярных реометров, технологические потоки обычно представляют собой смешанные потоки с деформациями удлинения, преобладающими в таких процессах, как получение пленки экструзией с раздувом, выдувное формование, вытягивание волокна и т.д.

Вязкость при растяжении упругих материалов при больших деформациях может значительно отклоняться от сдвиговой вязкости и поэтому является важным параметром для прогнозирования характеристик технологического процесса или проектирования технологического оборудования. Свойства удлинения при больших деформациях коррелируют с молекулярной структурой. Вязкость при растяжении является очень чувствительным показателем образования длинных цепей.

Взаимосвязь макромолекулярной структуры и морфологии

Молекулярная масса является основным структурным параметром поведения потока полимера при температурах выше температуры стеклования (для аморфного полимера) или температуры плавления (для полукристаллического полимера).

Вязкость расплава является постоянной при низких скоростях или частотах сдвига. Вязкость в этой области известна как вязкость при нулевой скорости сдвига или ньютоновская вязкость. Для низкомолекулярных полимеров с незначительной разветвленностью цепей вязкость при нулевой скорости сдвига пропорциональна молекулярной массе полимера.

Однако при молекулярной массе выше критической цепи начинают переплетаться, и вязкость при нулевой скорости сдвига намного сильнее зависит от молекулярной массы, становясь теперь пропорциональной примерно молекулярной массе в степени 3,4. Это показано на рис. 2. Поэтому реологические измерения идеально подходят для изучения влияния различий молекулярной массы полимеров, поскольку небольшие различия в молекулярной массе проявляются в значительных изменениях вязкости.

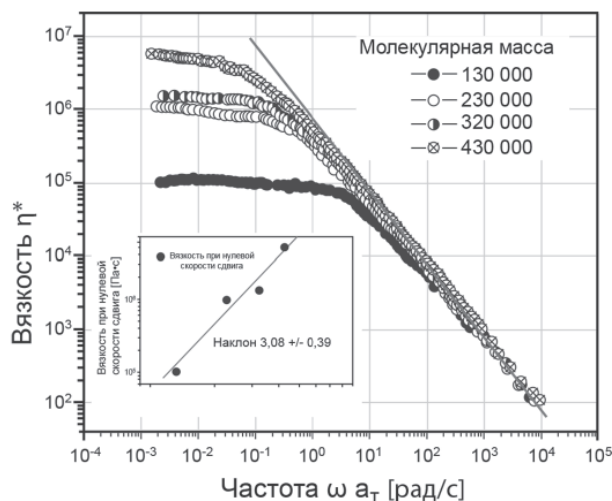


Рис. 2. Вязкость при нулевой скорости сдвига является чувствительным показателем молекулярной массы полимера. Соотношение для гибких линейных полимеров составляет $\eta_0 \sim M_w^a$ при $a = 3,08 \pm 0,39$ в этом примере.

Молекулярно-массовое распределение

За пределами ньютоновской области вязкость расплава падает с увеличением скорости сдвига, это явление называется истончением сдвига. Такое поведение считается наиболее важным неньютоновским свойством при переработке полимеров, поскольку оно ускоряет поток материала и уменьшает тепловыделение и потребление энергии при переработке.

При постоянной молекулярной массе количество энергии, необходимое для переработки полимера, напрямую связано с зависимостью вязкости от скорости сдвига. Начало и степень истончения сдвига зависят от материала и качественно коррелируют с распределением молекулярной массы: полимеры с широким распределением имеют тенденцию к истончению в большей степени при более низких скоростях сдвига, чем полимеры с узким распределением при той же средней M_w (рис. 3).

Некоторые важные последствия этого: можно, например, облегчить формование и экструзию путем расширения молекулярно-массового распределения полимера; характеристики готового продукта, такие как наплывы и белесоватость в пленках ПЭНП, полученных экструзией с раздувом, или гладкость поверхности различных термопластичных формованных изделий, можно изменить путем изменения молекулярно-массового распределения.

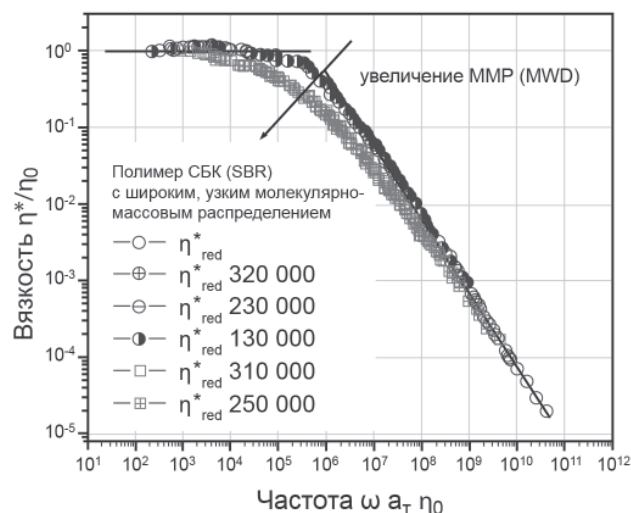


Рис. 3. Различия молекулярно-массового распределения в расплавах полимеров легко обнаружить путем измерения зависимости комплексной вязкости η^* от частоты.

Наклон кривой зависимости модуля упругости от частоты для расплава также отражает изменения, связанные с молекулярно-массовым распределением. Изотермические измерения модуля упругости на частотах ниже 1/сек показывают заметное увеличение модуля накопления при расширении распределения. Такие изменения использовались для различения изделий с хорошими и неудовлетворительными характеристиками и для управления последующими улучшениями изделия путем корректировки молекулярно-массового распределения (рис. 4).

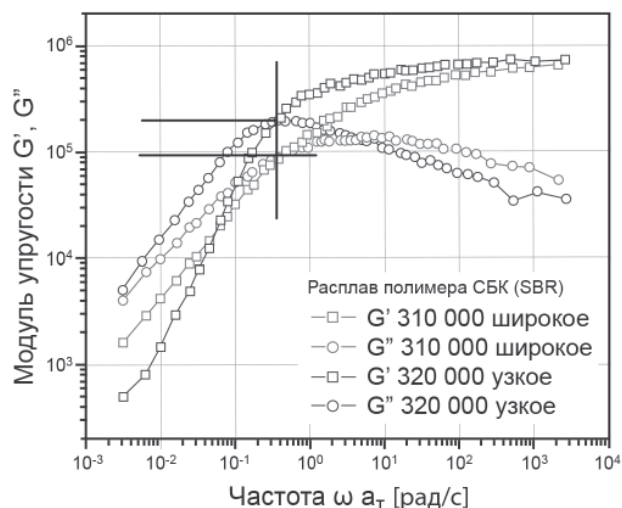


Рис. 4. Различия молекулярно-массового распределения в расплавах полимеров лучше всего проявляются в концевой области модуля накопления G' . Хорошим индикатором изменений MMP является пересечение модуля G_c .

Разветвленность

Ветви полимерной цепи могут различаться по количеству, длине и распределению вдоль основной цепи. Увеличение количества, размера или гибкости ветвей изменяет вязкость расплава. Но если ветви немногочисленны и достаточно длинные, чтобы переплетаться, вязкость расплава будет выше при низкой частоте, чем у соответствующего линейного полимера с такой же молекулярной массой (рис. 5). Вязкость длинноцепочечных полимеров в большей степени зависит от скорости сдвига, чем вязкость линейных полимеров, и разветвление длинных цепей влияет на упругость расплава полимера, что проявляется в градиенте нормальных напряжений и модуле накопления.

Вязкость при растяжении при высоких напряжениях значительно увеличивается с удлинением ветвей цепи. На рис. 6 сравниваются реологические характеристики длинноцепочечного ПЭНП и линейного ЛПЭНП при растяжении. Выраженное увеличение вязкости при больших напряжениях удлинения (деформационное упрочнение) характерно для полимерных цепей с длинными ветвями.

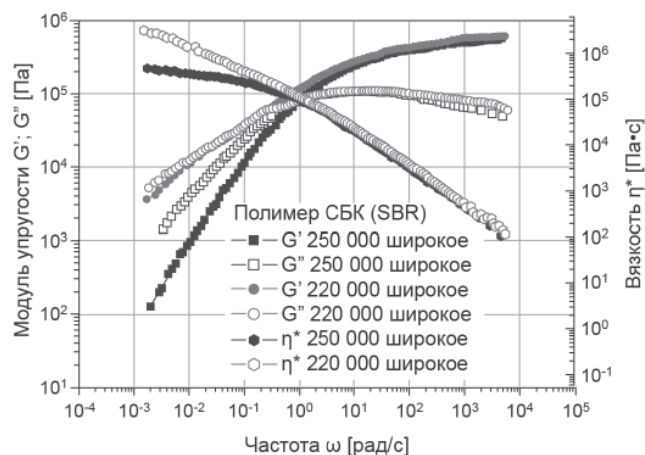


Рис. 5. Влияние разветвленности на комплексную вязкость η^* и динамические модули G' , G'' .

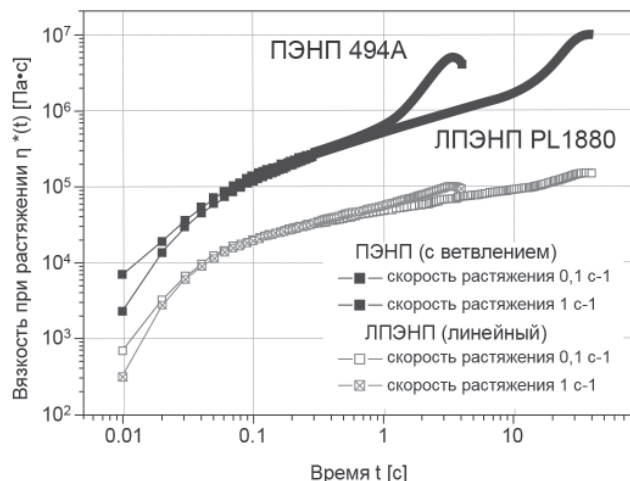


Рис. 6. Вязкость при растяжении ПЭНП (с разветвленностью) и ЛПЭНП (линейного) показывает выраженные различия при высоких общих напряжениях. Этот эффект деформационного упрочнения является характерной особенностью полимерных цепей с длинными ветвями.

Наполнители

Введение наполнителей в расплав полимера изменяет его реологию, влияя как на способ переработки расплава, так и на свойства конечного продукта. Ключевыми факторами являются размер и форма частиц наполнителя, концентрация наполнителя и степень каких-либо взаимодействий между частицами.

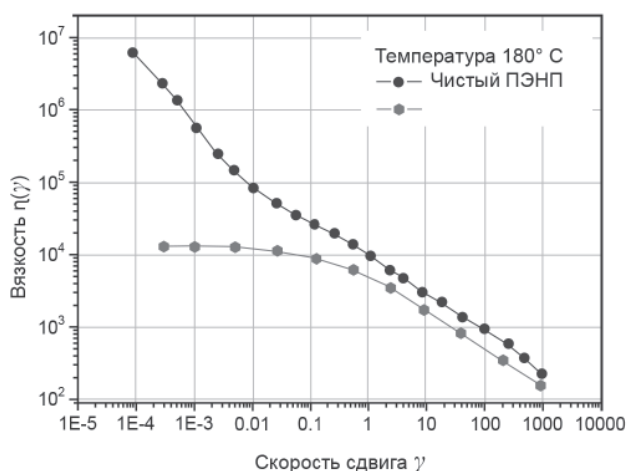


Рис. 7. Вязкость высоконаполненного ПЭНП увеличивается при низких скоростях сдвига.

При введении наполнителей увеличивается вязкость расплава и уменьшается разбухание после экструзии. Кроме того, взаимодействия частиц увеличивают не-newтоновскую область и вызывают ее возникновение при более низкой скорости сдвига, чем для расплава полимера без наполнителя. Полимеры с наполнителем имеют более высокую вязкость при низких скоростях сдвига, и ее увеличение может происходить при увеличении концентрации наполнителя (рис. 7). При более высоких скоростях сдвига влия-

ние наполнителя уменьшается и доминирует влияние связующего полимера. Другим влиянием наполнителя является уменьшение линейной вязкоупругой области, характеризующейся началом деформационно-зависимого поведения.

Смеси полимеров

Смеси полимеров представляют собой композиции полимеров, различающихся химической структурой. Смеси полимеров являются гомогенными, если их компоненты совместимы и смешиваются на молекулярном уровне.

Смеси являются гетерогенными или несовместимыми, если их компоненты находятся в отдельных фазах. Обычно второстепенный компонент диспергирован в связующей непрерывной фазе доминирующего компонента. Будет смесь совместимой или нет, также зависит от температуры; в этом случае смесь считается частично смешиваемой. Если смеси несовместимы, то для диспергирования второстепенной фазы (смешивания) необходима механическая энергия, и будет возникать коалесценция, если морфология смеси не стабилизирована. Межфазные силы, такие как межфазное натяжение, становятся важными и могут значительно изменить реологическую характеристику смеси.

Кроме того, упругие свойства несовместимых смесей зависят от механизмов накопления энергии на поверхности раздела фаз. Релаксация самой дисперсной фазы часто происходит намного дольше, чем релаксация полимерных цепей отдельных компонентов. На рис. 8 показан динамический спектр смеси ПММА/ПС (PMMA/PS) с различными объемными долями второстепенной фазы [2]. Дополнительные низкочастотные вклады в G' происходят из-за релаксации форм больших диспергированных доменов второстепенной фазы. Если известен средний размер капли (измеренный, например, с помощью просвечивающей электронной микроскопии), межфазное натяжение можно рассчитать по среднему времени релаксации капли.

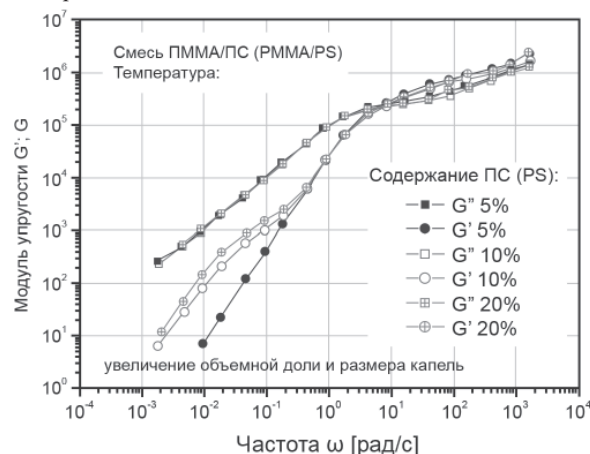


Рис. 8. Увеличение вклада G' на низкой частоте можно использовать для расчета межфазного натяжения несовместимых смесей [2].

Несовместимые смеси показывают четкие переходы в стеклообразное состояние для каждого компонента. Однако значение может измениться относительно чистых компонентов. Гомогенные смеси демонстрируют только один переход в стеклообразное состояние. Таким образом, оценка переходов в стеклообразное состояние предоставляет информацию о совместимости и влиянии поверхности раздела фаз. На рис. 9 показан график $\tan \delta$ для смеси полифениленоксид/ударопрочный полистирол (PPO/HIPS) 50:50, модифицированной MBS (тройным сополимером метилметакрилата, бутадиена и стирола) [3]. Модификатор отображается как дополнительный переход при -45°C , независимо от концентрации. Плохая совместимость является следствием особой структуры сополимера MBS, который состоит из оболочки из ПММА, в которую встроено ядро из сополимера стирола, бутадиена и каучука (СБК).

Смешивание также используется для изменения модуля упругости. Чувствительные к давлению клеи PSA имеют наилучшие клеящие свойства, когда модуль упругости выше 10^5 Па при температуре нанесения. Изменяя содержание повышающих клейкость добавок в связующей непрерывной фазе из натурального или синтетического каучука, можно корректировать модуль упругости по мере необходимости (рис. 10).

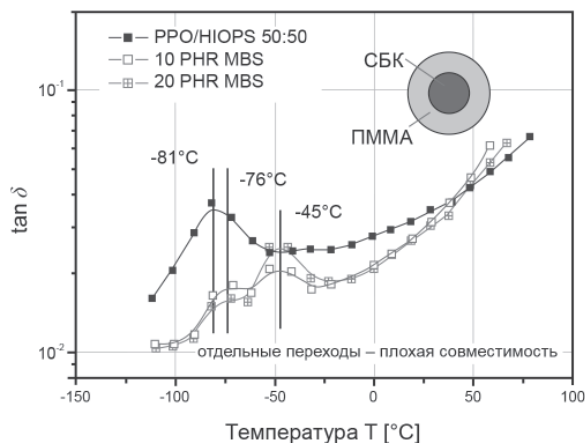


Рис. 9. Смесь PPO/HIPS, модифицированная MBS. Дополнительный переход при -45°C независимо от концентрации подтверждает плохую совместимость [3].

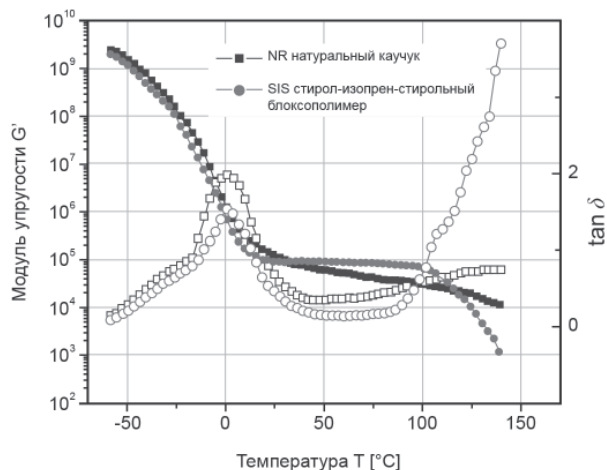


Рис. 10. Сравнение клея PSA на основе натурального каучука и сополимеров SIS. Клей на основе SIS имеет более широкую область применения (постоянный $G' = 10^5 \text{ Па}$).

Технологические потоки вызывают ориентацию дисперсной фазы в несовместимых смесях. Этот факт позволяет изменять морфологию для изменения специфических свойств конечного продукта; хорошим примером является улучшенный газовый барьер в бутылках для напитков, формованных с раздувом. Поскольку в несовместимых смесях возникает коалесценция в расплавленном состоянии, для стабилизации морфологии добавляются компатибилизаторы, такие как сополимеры. Другой метод стабилизации морфологии – химически активное смешивание, при котором используются химические реакции на поверхности раздела фаз.

Примеры применения

Переработка полимеров

Молекулярная структура и способы переработки

Реологические измерения широко используются для изучения расплавов полимеров.

Полученные параметры описывают фундаментальные свойства таких материалов, как АБС, ПВХ, полиолефины и т.д. В таких технологических процессах, как выдувное формование бутылок, литье под давлением, формование из листовых материалов, экструзия оболочки кабеля, вытягивание волокна и т.д., измерения реологических характеристик отображают корреляцию молекулярной структуры, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и образования полимерных цепей с длинными ветвями с такими характеристиками технологического процесса, как скорость потока, разбухание после экструзии, стабильность расплава, обратимый сдвиг и замороженные напряжения.

На рис. 11 показаны вязкость расплава и данные первого градиента нормальных напряжений, измеренные в вискозиметре с геометрией конус-пластина. Два полиэтилена высокой плотности М-1 и М-2, которые показали большую схожесть по капиллярной вискозиметрии и даже по гель-проникающей хроматографии (GPC), ведут себя совершенно по-разному в стандартной линии выдувно-

го формования бутылок [4]. При использовании М-2 получаются значительно более тяжелые бутылки. Хотя вязкость и молекулярно-массовое распределение (см. таблицу 1) этих двух материалов практически идентичны, нормальные напряжения значительно отличаются. Измеренный градиент нормальных напряжений хорошо коррелирует с раздувом заготовки – причиной может быть разница в длине ветвей полимерных цепей или небольшое количество компонента с высокой молекулярной массой. Из-за увеличенного разбухания после экструзии заготовка становится толще, поэтому вес бутылки увеличивается. Чтобы оценить влияние образования длинных цепей, можно проводить измерения вязкости при одноосном удлинении в расплаве. На рис. 12 показаны данные для трех полиэтиленов – ПЭНП, ПЭВП и ЛПЭНП [5]. ПЭНП демонстрирует выраженное деформационное упрочнение, то есть значительное увеличение вязкости с увеличением деформации по Генки. Это деформационное упрочнение стабилизирует заготовку – толщина стенки бутылки во время выдувного формования или свободной пленки в процессе получения пленки экструзией с раздувом становится более равномерной. Деформационное упрочнение с минимальным разбуханием после экструзии и достаточной вязкостью, чтобы предотвратить провисание заготовки, являются критериями разработки хорошего состава для выдувного формования. ПЭВП демонстрирует гораздо меньшее деформационное упрочнение, и ЛПЭНП близко следует графику для вязкости, в 3 раза превышающей вязкость при нулевой скорости сдвига. ЛПЭНП также достигает устойчивого состояния намного быстрее, чем ПЭВП и ПЭНП.

Таблица 1. Характеристики двух полиэтиленов для выдувного формования М-1 и М-2.

	М-1	М-2
MF1 (190; 2,16)	0,6	0,5
GPC (Mw)	131 500	133 600
(Mz)	907 000	1 035 000
η (при 1 с^{-1})	84 000	83 000
η (при 100 с^{-1})	10 200	9 500
Разбухание (%)	28	42

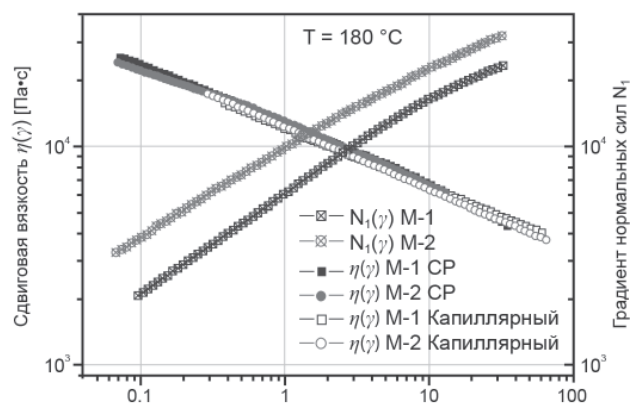


Рис. 11. Сдвиговая вязкость и первый градиент нормальных напряжений двух полиэтиленов для выдувного формования М-1 и М-2, демонстрирующих значительные характеристики для технологического процесса.

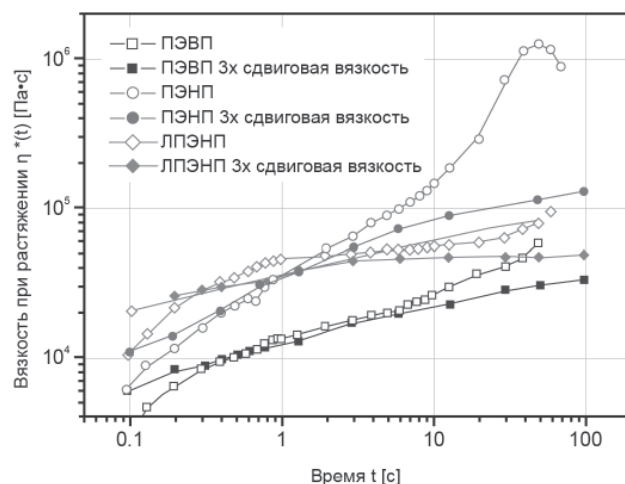


Рис. 12. Вязкость при сдвиге и растяжении для ПЭНП, ПЭВП и ЛПЭНП [5].

Реология при литье под давлением – влияние на остаточные напряжения

Для расплавов с высокой вязкостью, таких как наполненные термопласты или невулканизированные эластомеры, при измерениях прибором типа конус-пластина возникают трудности с подготовкой образца перед испытанием, а также с краевыми эффектами при более высоких скоростях сдвига во время испытания. Измерения колебаний, при которых исследование материала выполняется с помощью синусоидальной деформации сдвига с использованием параллельных пластин вместо конус-пластины, выполнить намного проще.

На рис. 13 показана динамическая механическая характеристика АБС-пластика для литья под давлением. Данные капиллярной вязкости хорошо сравниваются с абсолютными значениями комплексной вязкости, как это было предложено Коксом и Мерцем и найдено многими другими в системах без наполнителя.

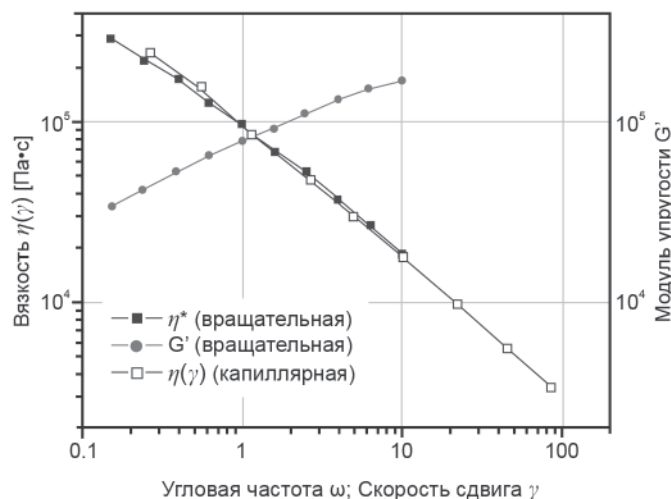


Рис. 13. Данные измерений колебаний и капиллярных измерений для АБС-пластика для литья под давлением. Кокс–Мерц $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ [1].

Помимо вязкости, при измерении колебаний обеспечивается также измерение упругости материалов, представленной модулем накопления G' .

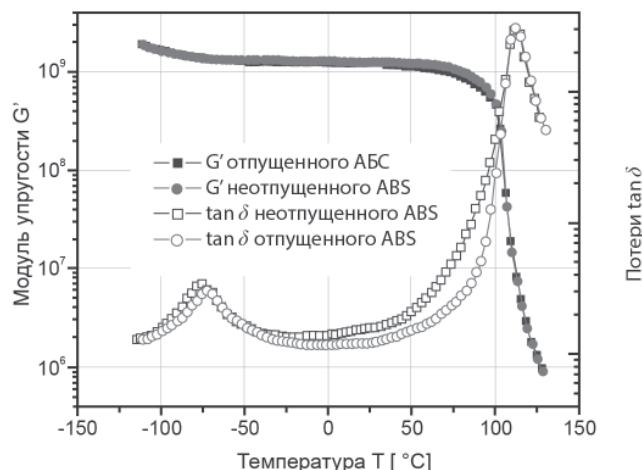


Рис. 14. Влияние отпуска на тангенс угла потерь детали из АБС, отлитой под давлением.

G' коррелирует с поведением потока в пресс-форме и сильно влияет на релаксацию и, следовательно, ориентацию и замороженные напряжения. Относительная деформация и прочность расплава зависят также от упругой природы расплава полимера и результирующего поведения потока в пресс-форме.

Спорадические проблемы с образованием волосяных трещин и растрескиванием поверхности литых деталей из АБС появляются из-за слишком высокой ориентации и остаточных напряжений. Испытания на кручение твердого образца в области стеклования могут быть использованы для количественной оценки остаточных напряжений в детали, полученной методом литья под давлением. Доказательство приведено на рис. 14, где показан график DMA для образцов после отливки и после отпуска в вакууме в течение восьми

часов при температуре 180°C. Модуль накопления G' и $\tan \delta$ были измерены при частоте 1 Гц и деформации 0,07% при температуре от 120°C до 130°C. Были обнаружены четкие различия между отпущенными и неотпущенными образцами вблизи основного перехода в стеклообразное состояние: образец с остаточными напряжениями имел более высокий $\tan \delta$ в широком диапазоне температур ниже температуры стеклования T_g . Это относится к релаксации основных конформаций ориентированного стирол-акрилонитрильного компонента в непрерывной фазе. Усиление дисперсии потерь чуть ниже перехода в стеклообразное состояние является чувствительным показателем молекулярных ориентаций в полимерах.

Деструкция расплава ПВХ

Деструкция расплава имеет важное значение при переработке композиций ПВХ. Ее можно легко отслеживать путем непрерывной регистрации динамических модулей упругости с постоянной частотой как функции времени при температуре технологического процесса. ПВХ особенно чувствителен к температуре технологического процесса, как показано на рис. 15 для двух составов для литьевого формования А и Б. Эти два состава различались добавками антипиренов и концентратов красителя. Влияние на тепловую стабильность оказалось существенным. Образец А по сравнению с образцом Б демонстрирует быстрое разложение через 20 минут при 215°C, представленное резким увеличением вязкости.

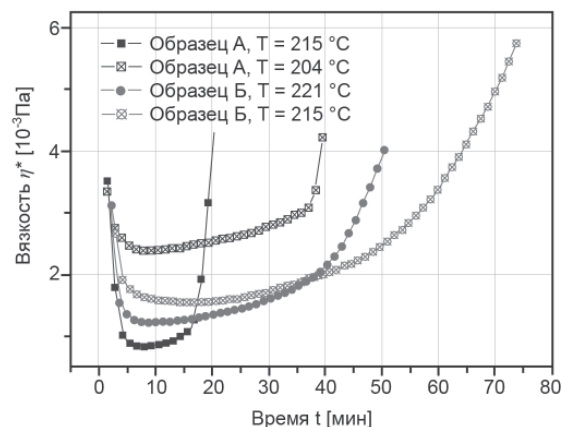


Рис. 15. Стабильность расплава ПВХ, отслеживаемая измерением колебаний, для образцов А и Б при разных температурах.

Проблемы экструзии термопластов

Экструзия термопластов – это процесс с высокой скоростью сдвига. Однако это не означает, что проблемы с экструдатом связаны с высокой скоростью сдвига. Как только экструдат выходит из формующей головки экструдера, скорость сдвига значительно снижается, разбухание экструдата – это явление, имеющее сравнительно низкую скорость. На рис. 16 показана зависимость модуля накопления от частоты, полученная в результате динамических механических испытаний двух сортов полиуретанов, используемых для медицинских трубок. В спецификации указаны жесткие допуски для диаметра и толщины стенки.

Из материала с более высоким G'' получаются слишком толстые, а из материала с более низким G' – слишком тонкие трубки. При одинаковых условиях обработки небольшое отличие упругости, представленной G' , является достаточным для того, чтобы трубка не соответствовала спецификации в результате вариаций разбухания после экструзии. Во время экструзии через формующую головку полимер ориентируется и накапливает внутренние напряжения. Когда полимер покидает головку, эти напряжения спадают, и полимер разбухает. Степень разбухания зависит от способности материала накапливать энергию деформации, скорости сдвига и времени нахождения в головке. Молекулярно-массовое распределение в материале и степень ветвления влияют на степень, с которой внутренние напряжения образуются и спадают. Поскольку G' связан с количеством энергии, запасенной во время деформации, он предоставляет оценку степени спада напряжения полиуретановой смолы. Чем больше G' , тем больше разбухание после экструзии, тем толще трубка.

Дефекты качества поверхности трубок также могут быть связаны с небольшими изменениями упругости расплава. Слишком большая упругость, характеризуемая модулем накопления при низ-

кой частоте (рис. 17), вызывает шероховатость поверхностей при экструзии трубок из ПЭВП. Снижение упругости при использовании ПЭВП с более узким молекулярно-массовым распределением устранило проблему. Следует отметить, что небольшие изменения молекулярной структуры, вызванные, например, добавлением небольшого количества высокомолекулярного полимера, могут приводить к значительным проблемам при обработке. Эти изменения обычно не обнаруживаются в значениях индекса расплава ПТР или при стандартном анализе SEC.

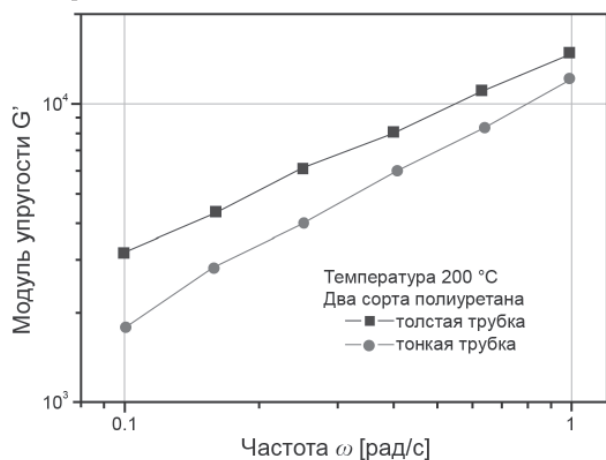


Рис. 16. Два сорта экструзионного полиуретана. Из сорта полиуретана с более высокой упругостью (G') получаются более толстые трубки.

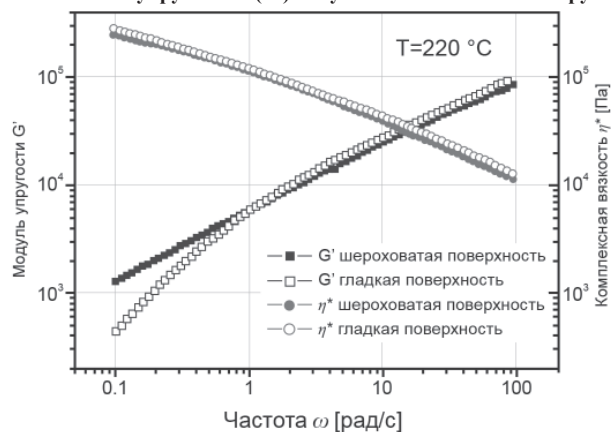


Рис. 17. Упругость, характеризуемая G' , коррелирует с качеством поверхности ПЭВП при экструзии. Шероховатая поверхность соответствует высокому G' .

Характеристики

Влияние многократной вытяжки и влажности на морфологию волокон

Морфология и конечные характеристики синтетических волокон в значительной степени зависят от условий их обработки. Степень и скорость вытяжки являются важной переменной, оказывающей значительное влияние на конечные свойства. Процесс вытяжки приводит к ориентации молекул и может улучшать кристаллизацию, а также ориентировать сами кристаллы [6]. Оба явления придают высокую прочность и могут повлиять на конечные характеристики. Стеклование является хорошим индикатором морфологических изменений, и изменение размера перехода может быть связано с изменениями кристалличности [7]. На рис. 18 показаны модуль упругости и внутреннее трение для двух волокон из одного и того же сорта полипропилена, полученных одно- и двукратной вытяжкой. Волокно, полученное двукратной вытяжкой, имеет более высокий модуль упругости при температурах выше температуры стеклования ($-11,5^\circ\text{C}$). Это может быть связано с повышенной кристалличностью из-за более высокой степени ориентации [8]. Хотя стеклование при $-11,5^\circ\text{C}$ одинаково для двух волокон, двукратная вытяжка волокна демонстрирует меньший пик внутреннего трения, что также указывает на более высокую кристалличность. Если в материале сосуществуют кристаллическая и аморфная фазы, то уменьшенный пик внутреннего трения соответствует повышенной степени кристалличности. Эти кристаллические области действуют как точки сшивания, которые

препятствуют скользящему движению молекулярных цепей, тем самым обеспечивая большую прочность волокна.

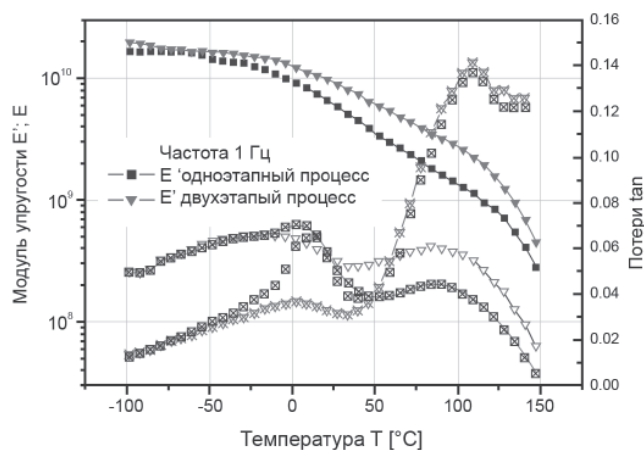


Рис. 18. Модуль упругости и внутреннее трение для полипропиленовых волокон, полученных одно- и двукратной вытяжкой. Меньший пик внутреннего трения означает более высокую кристалличность и прочность волокна [8].

В полимерах, полученных конденсацией, таких как нейлон, содержание влаги в смоле является критически важной переменной. На рис. 19 показаны графики DMA для нейлоновых волокон, изготовленных из влажных и предварительно высушенных гранул в процессе экструзии. Модуль упругости влажных полимеров имеет более высокое значение, что, очевидно, связано с реакциями сшивания в процессе экструзии. На кривой $\tan \delta$ переходы T_g и β происходят при одной и той же температуре. Очевидно, что предварительно высушенный образец имеет более высокий пик внутреннего трения, чем влажный образец. Поскольку содержание влаги может влиять на степень кристалличности, из предварительно высушенного образца получается волокно с более низкой степенью кристалличности. В этой ситуации влага пластифицирует нейлон и значительно увеличивает кинетику кристаллизации.

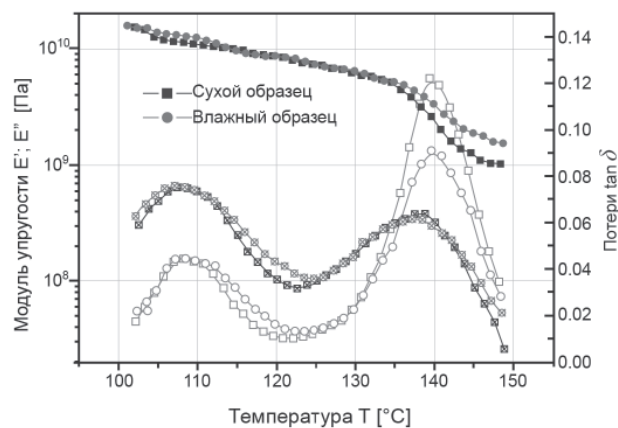


Рис. 19. График DMA для нейлоновых волокон. Влага усиливает реакции сшивания во время экструзии и увеличивает модуль упругости выше T_g . Более высокое внутреннее трение в области перехода для сухого образца обусловлено меньшей кристалличностью.

Повышение стойкости к удару банок для сока из полистирола

Банки для апельсинового сока, формованные из модифицированного ударопрочного полистирола (HIPS) с различным содержанием модификатора (каучука), различались ударопрочностью. Сильные удары приводят к механическим деформациям длительностью порядка миллисекунд. Из-за эквивалентности времени и температуры быстрые механические процессы при температуре окружающей среды коррелируют с низкоскоростными испытаниями при низкой температуре.

Таким образом, поглощение энергии, представленное значением $\tan \delta$ на пике β , измеренное на частоте 1 Гц, коррелирует с ударной вязкостью и ударопрочностью (рис. 20). Сдвиг температуры стеклования T_g и пика β связан с влиянием смешивания либо с совместимостью каучуковой и полимерной фаз. В этом случае различия в $\tan \delta$ являются результатом изменений в количестве и типе каучукового модификатора ударопрочности.

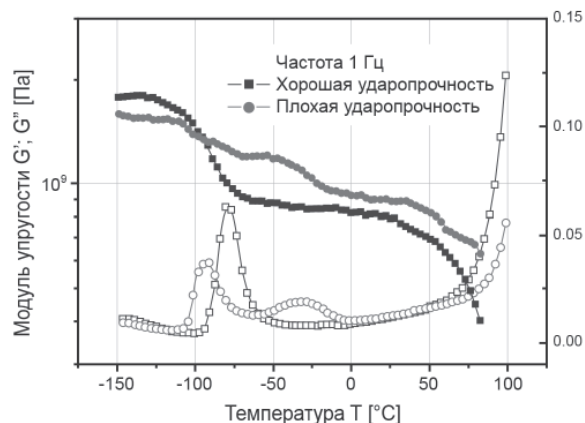


Рис. 20. График DMA для модифицированного каучуком ударопрочного полистирола. Хорошие ударные характеристики достигаются благодаря совместности каучуковой и стирольной фаз, что отображается как один переход β вместо двух для состава с плохими ударными свойствами.

Прочность склеивания, клейкость и отслаивание, прочность и гибкость клеев

Характеристики нанесения клея и эксплуатационные характеристики определяются реологическими свойствами. Склеивание предполагает низкую скорость деформации, как правило, около 1 с^{-1} . Прочность склеивания, главный критерий эффективности, проверяется путем проведения испытаний на отслаивание или прилипание. Сопротивление прилипанию и отслаиванию необходимо правильно сбалансировать, чтобы получить идеальный клей. Все процессы склеивания и отслаивания можно связать с вязкоупругим поведением клея. Как показано на рис. 21, отображающем зависимость модуля упругости от скорости, плохие клеи имеют слишком большую упругость при высоких скоростях (для отслаивания) или слишком низкую при низких скоростях (для прилипания). Это приводит к тому, что плохой клей либо разрывает подложку при отслаивании, либо плохо прилипает.

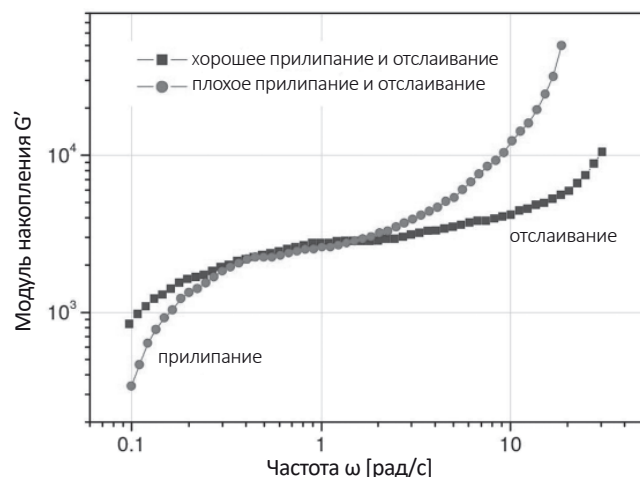


Рис. 21. Характеристики прилипания и отслаивания, представленные зависимостью модуля накопления от частоты.

Горячие расплавы должны быть прочными и гибкими при температуре использования для большинства применений. Книгопереплетные составы не должны становиться хрупкими в предполагаемом диапазоне температур использования. На рис. 22 показаны динамический модуль упругости и потери для типичного горячего расплава (блок-сополимера). Различия в модуле накопления указывают на значительную разницу в характеристиках при температуре использования. Уровень модуля потерь может быть соотнесен с гибкостью клея. Прочность можно количественно соотнести с переходом, представленным $\text{tg} \delta$.

Стабильность вязкости при температурах обработки является другим важным параметром для клеев-расплавов. Смолы зачастую часами хранятся в открытых резервуарах в диспергирующем

оборудовании. Зависимость вязкости от времени, показанная на рис. 23, для смолы на основе полиамида, характеризует время нахождения в открытом состоянии. В плохом образце вязкость, после первоначального падения из-за поглощения воды, увеличивается из-за окислительного сшивания и, таким образом, он не подходит, когда требуется длительное время нахождения в открытом состоянии.

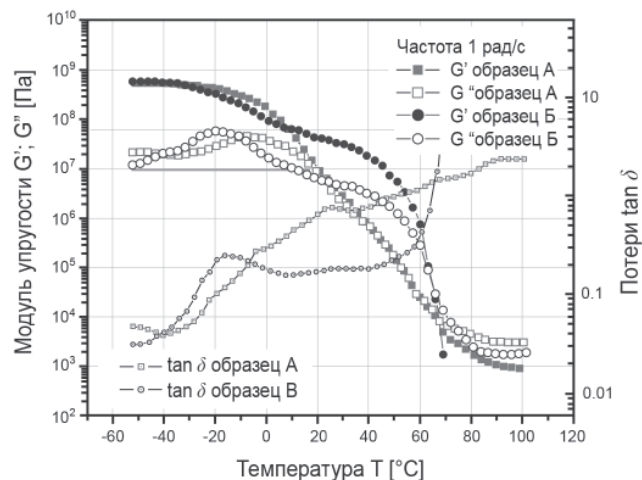


Рис. 22. Гибкость коррелирует с модулем потерь, прочность соотносится с пиками $\text{tg} \delta$ [9].

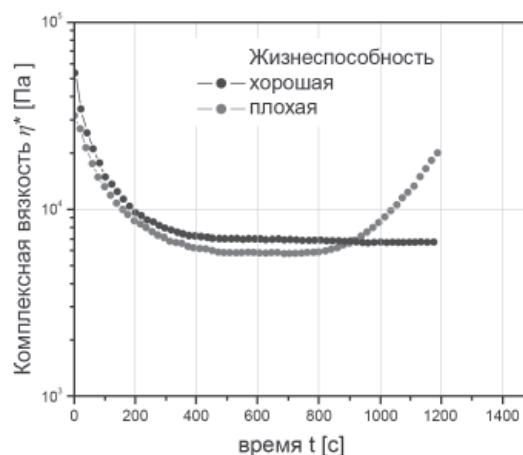


Рис. 23. Жизнеспособность двух горячих расплавов. В плохом образце вязкость увеличивается из-за окислительного сшивания через 15 минут.

Для получения дополнительной информации или для размещения заказа перейдите на сайт <http://www.tainstruments.com/>, чтобы найти информацию о местном представительстве.

Литература

1. Cox W.R., Merz E.H. J. Polym. Sci., 28, 118 (1958).
2. Фридрих К. и др., Дж. Реол. 39, (6), 1411 (1995).
3. Ма К.К.М., и др. Достижения в области полимерных смесей и сплавов, том 22, публикация Техномик ISBN 87762-670-7.
4. Макоско К.У., Лорнтсон Дж.М. личное общение (1973).
5. Мейснер Дж., представлено в колледже Тезукаяма, Нара, Япония, октябрь 1994 г.
6. Ронг С.Д.; Уильям Х.Л. Динамические механические измерения моноволокон. Издательство Университета Торонто (1985).
7. Нокс Дж.Р. Динамический механический анализ, гл. 4 «Термический анализ полимеров», издательство Иллинойского университета (1987).
8. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и композитов, том 1, Марсель Деккер, Нью-Йорк (1974).
9. Бамборо Д., Данкли П. Старение клеев, ноябрь (1990).