

A. O. ОСПАНОВА, М. Ж. КОШКИНБАЕВА, Н. Ж. ДУЙСЕНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ОТ ИХ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Исследования показателей марочного ассортимента полистиролов возможно проводить на основе изучения закономерностей проявления механических свойств полистиролов во всех областях их возможных физических состояний, растворов и расплавов полимеров. Попытка установления основных закономерностей течения полимеров, как фактора, определяющего их технологические свойства, исходя из законов гидродинамики, показала, что течение полимеров является значительно более сложным явлением, чем течение воды, масел, газов.

Марочный ассортимент выпускаемых полистиролов достаточно широкий и обусловлен технологическими особенностями производства и областью применения. Выпускаются полистиролы суспензионные, эмульсионные и блочные, что зависит от технологии производства. В настоящее время в мире освоен выпуск более 20 марок полистирола, почти все основные виды сополимеров, включая сополимеры с α -метилстиролом, метилметакрилатом, ударопрочные сополимеры с каучуком, ударопрочный фреоностойкий полистирол и др.

Например, ударопрочный полистирол марок УПС-0803 Э, УПМ-0703 Э, УПМ-424, где первые две цифры марки обозначают величину ударной вязкости, последние - десятикратное значение содержания остаточного мономера, затем указывают метод переработки (Э - экструзией).

Ударопрочные полистиролы выпускаются средней ударопрочности, высокой ударопрочности и сверхударопрочные. Кроме того выпускаются акрилонитрилбутадиенстирольные пластики или, как их еще называют, АБС-пластики и вспенивающийся полистирол. АБС-пластики благодаря комплексу ценных технических свойств увеличивают область применения полистиролов.

Марочный ассортимент включает марки, различающиеся по вязкости и эксплуатационным свойствам.

Марочный ассортимент по вязкости разделяют на марки, предназначенные для переработки различными методами (литием под давлением, прессованием и др.), с повышением номера марки

увеличивается молекулярная масса и, как следствие, увеличивается вязкость. Это марки базового ассортимента. Марки по вязкости модифицируют для улучшения технологических свойств: а) для увеличения производительности создают быстрокристаллизующиеся марки; б) для изделий сложной конфигурации - марки со смазками; в) термостабилизированные марки.

На основе базового ассортимента марок по технологическим свойствам создают путем химической или физической модификации марки с улучшенными свойствами. Эти марки разрабатывают с такими свойствами, чтобы при рекомендуемых режимах получать качественные изделия по всем параметрам (точности, прочности, внешнему виду и др.).

В настоящее время полимерные материалы выпускают в ассортименте и поэтому для каждого изделия и способа формования можно подобрать соответствующую базовую марку полимера и, если необходимо, марку с улучшенными технологическими свойствами.

Рассмотрим взаимосвязь между свойствами и качественными показателями полистиролов.

Для получения количественной оценки свойств полимеров необходимо воспользоваться моделью поведения полимера, как сплошной среды, определить константы, входящие в эту модель как основные количественные характеристики материала. Такими общими простейшими моделями поведения среды может быть упругое (гуковское) тело, свойства которого определяются модулями упругости, вязкая (ニュートン) жидкость, показателями поведения которой служит вязкость.

Вязкость характеризует интенсивность работы, затрачиваемой на осуществление течения жидкости с определенной скоростью.

Модель вязкой жидкости Ньютона традиционно называют уравнением Навье-Стокса, $\sigma = \eta D$, в котором напряжение σ , вязкость η и скорость деформации D пропорциональны.

Важнейшей характеристикой при изучении механических свойств полистиролов является температура стеклования T_{cr} , определяющая границу между двумя состояниями полистирола:

вынужденно эластичными и хрупким состоянием. При понижении температуры полистирол переходит в стеклообразное состояние. Само по себе явление стеклования носит релаксационный характер. После достижения температуры стеклования появляется возможность необратимого вязкого течения и наблюдается широкий комплекс разнообразных вязкоупругих релаксационных явлений. Основой разделения температурной шкалы на области релаксационных состояний полимера служат результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей параметров, характеризующих деформационные свойства или вязкоупругое поведение материала, которые измеряются в нормированных условиях по величине и длительности действия нагрузки. Такого рода температурные зависимости какого-либо параметра в общем случае назначаются термомеханическими кривыми.

Классическая модель напряжения, называемая законом Гука, $\sigma = aE$, где напряжение σ пропорционально деформации E . Однако эти модели являются линейными и совсем не пригодны для описания реологических свойств полимеров. Способность к течению появляются у полистиролов при переходе через температуру стеклования $T_{ст}$. С увеличением $T_{ст}$ вязкость падает очень сильно. После перехода через температуру текучести и при выборе длительности погружения появляются необратимые деформации. Это позволяет вести переработку полимера. Применение термина «расплав» по отношению к полистиролу носит условный характер. Термин «расплав» означает состояние кристаллизующихся веществ выше их температуры плавления. Полистирол в принципе не кристаллизуется, а переходит от твердого стеклообразного состояния к состоянию вязкой жидкости.

Имеется большое количество экспериментальных исследований, посвященных изучению вязкостных свойств линейных полистиролов с различными молекулярными массами. Вязкость в очень сильной мере зависит от молекулярной массы полимера, особенностей строения макромолекул (разветвленности и ее характера). Общий вид характера изотермической зависимости для расплавов полистиролов представлен на рис. 1 [1, 3].

Эту зависимость можно разделить на две области: низкомолекулярная область $M \leq M_c$ и область $M > M_c$. При $M \leq M_c$ происходит линейная

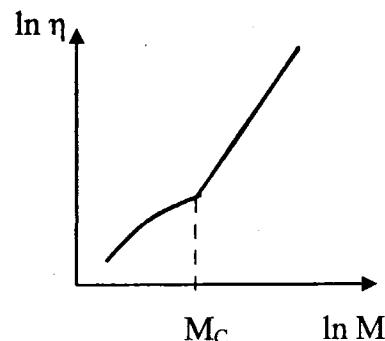


Рис. 1. Изотермическая зависимость вязкости η от молекулярной массы M

зависимость молекулярной массы M с вязкостью, вязкость увеличивается с ростом молекулярной массы. При $M > M_c$, когда в основном преобладает полимер, повышение молекулярной массы резко увеличивает вязкость.

Для низкомолекулярной области, соответствующей искривленному участку графика (рис. 1) допускают, что увеличение длины макромолекулярной цепи приводит к пропорциональному возрастанию вязкости, при этом искривленный участок на графике заменяется линейным.

При достижении $M = M_c$ линейные макромолекулярные цепи могут изменить свою топологию, появляется возможность образования флюктуационных топологических контактов типа петель, захлестов, переплетений и т. д. Это означает, что вязкоупругие свойства расплава полимера при $M > M_c$ моделируются поведением статистически перепутанных цепей.

Для линейного полистирола M_c приблизительно равна 38000-40000. Результаты многих исследователей, посвященных изучению вязкости расплавов полистиролов, были систематизированы и рассмотрены в обзоре [1].

Вязкость расплавов полимеров в очень сильной степени зависит от температуры и по мере нагревания образца от температуры стеклования, вязкость резко уменьшается на многие десятичные порядки.

Методы изучения технических характеристик прочностных свойств полистиролов идентичны с методами испытаний металлов.

Существуют критические точки, получаемые при растяжении стандартных образцов в условиях задания постоянной скорости растяжения или скорости относительной деформации $E = \text{const}$.

В качестве критических точек обычно рассматривается предел текучести, характеризуемый напряжением σ и вызываемой им деформацией E_y , и разрушающим напряжением σ_b при деформации E_b . Эти критические точки в общем случае зависят от условий деформирования т.е. от вида напряженного состояния скорости и температуры.

При исследовании технических характеристик твердого полимера не принимают во внимание его молекулярный вес и особенности молекулярно-массового распределения, т.к. для высокомолекулярных соединений, полимеров, перестает сказываться влияние концов цепей на свойства материала. Проведенные испытания образцов полимеров [1] показали, что для образцов достаточно большого веса длина цепи перестает сказываться на значениях показателей свойств полимера, что видно из рис. 2.

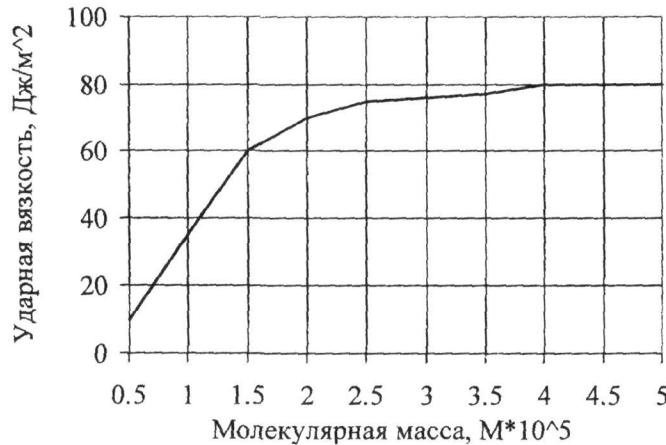


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости полимеров от их молекулярной массы

Существуют критические значения молекулярной массы, после достижения, которых свойства полимера перестают зависеть от молекулярной массы.

Таким образом, изучение и описание проявления реологических свойств полимеров необходимы для планирования и прогнозирования качественных показателей и марочного ассортимента полимеров.

Исследования, проведенные авторами на действующих производствах по выпуску полистирольных пластиков, показали, что качество полимера, определяющее его марочный ассортимент, не всегда прогнозируемо. Зачастую происходит случайный переход с выпуска одной марки полимера на выпуск другой, что приводит увеличению брака или выпуску низкосортных марок полимера.

Основными показателями качества полимера, определяющими его марочный ассортимент, являются ударная вязкость (УВ), содержание остаточного мономера (ОМ) и показатель текучести расплава (ПТР).

Ударная вязкость характеризует сопротивление разрешению высокой скорости воздействия. Блочный полистирол обладает низкой ударной вязкостью, поэтому для ее повышения, при по-

лимеризации, в стирол добавляют каучук, получая, таким образом, привитый сополимер стирола с каучуком. Цепи каучука и привитого полимера принимают на себя ударные нагрузки.

У всех марок полистиролов отмечена такая закономерность. При достижении определенного значения величины молекулярной массы, называемой критической, свойства полимеров перестают зависеть от средней молекулярной массы и молекулярно-весового распределения МВР. На рис. 3 характер зависимости ударной вязкости полистирола от его молекулярной массы. На рисунке видно, что существует участок, на котором по мере увеличения молекулярной массы значения измеряемого показателя растут и ударная вязкость перестает зависеть от молекулярной массы. При этом достижение асимптотического значения ударной вязкости происходит при $M = 1,5 \cdot 10^5$.

Ударная вязкость увеличивается по мере увеличения молекулярной массы, но при достижении молекулярной массы порядка $1,5 \cdot 10^5$ перестает зависеть от нее.

Нами были рассмотрены показатели качества полимеров в взаимосвязи с марочным ассортиментом полистиролов при $M > 1,5 \cdot 10^5$.

Вязкостным показателем расплава полимера на практике является показатель текучести



Рис. 3. Зависимость ударной вязкости полистирола от молекулярной массы

расплава (ПТР) или, как его иначе называют, индекс расплава. Индекс расплава характеризует скорость течения расплавленного термопласта через капилляр стандартных размеров при заданных температуре и давлении. Чем больше показатель текучести расплава, тем меньше его вязкость. Своевременная информация о ПТР дает возможность влиять на качество получаемого полимера. Однако, измерение ПТР в лабораторных условиях чрезмерно трудоемкое и длительное.

Для моделирования показателя текучести расплавов ПТР были исследованы процессы течения расплава полимера в промышленном экструдере и в лабораторном приборе для измерения ПТР. Измеряя расход полимера на выходе из экструдера, можно судить о его вязкости или показателе текучести расплава при постоянных температуре и давлении.

Разработана математическая модель показателей качества полимера, в частности ПТР, которая определяет влияние вязкости расплава полимера на параметры экструзии. Проведенная аналогия процессов течения расплава в промышленном экструдере и в лабораторном приборе для измерения ПТР дает основание получать необходимую информацию о ПТР, измеряя параметры на выходе экструдера [3]. Течение полимера определяется давлением массы перед фильтром, температурой массы, производительностью экструдера. При этом ПТР выражается формулой вида [5]:

$$I = f(Q, P, T), \quad (1)$$

где Q – производительность экструдера; P – давление полимеризующейся массы перед фильтром; T – температура массы.

Таким образом, для описания показателя текучести расплава можно представить уравнение:

$$I = A_1 Q^B P^C \exp(1/T) + A_2, \quad (2)$$

где B, C - показатели, учитывающие поведение расплава полимера; A_1 и A_2 коэффициенты модели.

Для реализации полученной модели ПТР были проведены исследования на действующем предприятии по выпуску ударопрочного полистирола на экструдере фирмы «Вернер-Пфляйдер». Измерения, проведенные на предприятии дали возможность получить информацию о значениях температуры, давления, производительности и рассчитать коэффициенты модели A_1 и A_2 .

В результате наблюдений на действующих предприятиях по производству полистирола были получены зависимости определенных показателей качества от марочного ассортимента полимеров. Были исследованы зависимостей остаточного мономера, ударной вязкости от марочного ассортимента. Рассмотрены следующие марки полистирола: супензионный полистирол - ПСС, эмульсионный полистирол - ПСЭ, блочный полистирол - ПСМ, ударопрочный полистирол средней ударопрочности - УПМср., ударопрочный полистирол высокой ударопрочности - УПМвыс., ударопрочный полистирол сверхвысокой ударопрочности - УПМсв.выс., АБС-пластики..

Содержание остаточного мономера в значительной степени определяется вакуумированием непрореагированного мономера в вакуум – камерах при высоких температурах, что представляет третью стадию полимеризации стирола.

Далее на рис. 4–7 показаны зависимости между качественными показателями полистирола и марками полистирола. На рис. 6 марки полистирола показаны по мере возрастания молекулярной массы.

Как видно из рисунков, такие показатели качества, как содержание остаточного мономера,

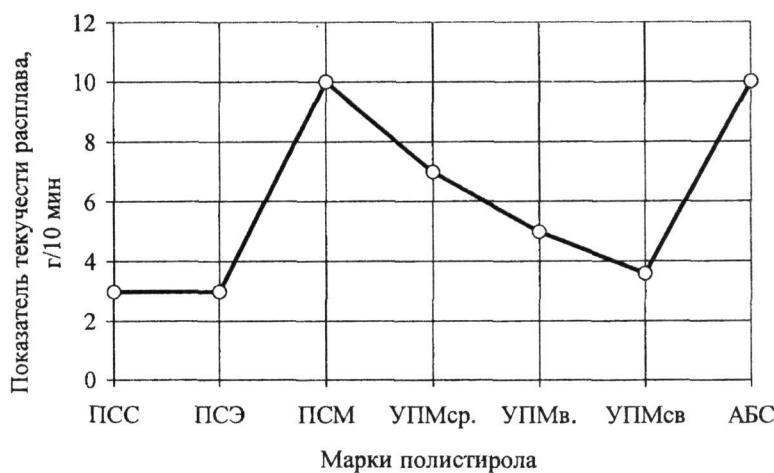


Рис. 4. Значения показателя текучести расплава в зависимости от марки полистирола

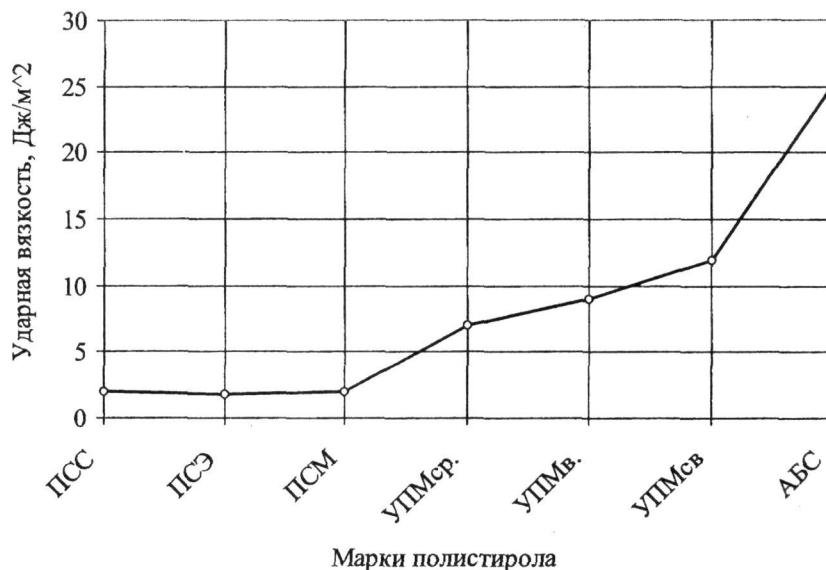


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости от марки полистирол

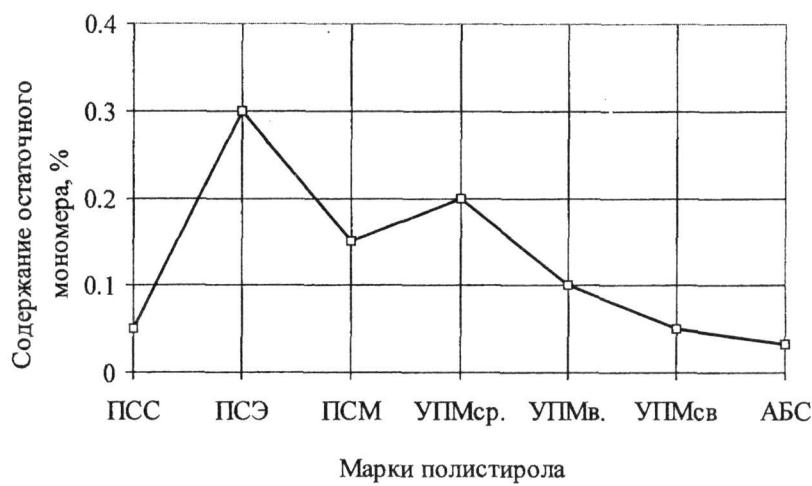


Рис. 6. Зависимость содержания остаточного мономера от марки полистирола

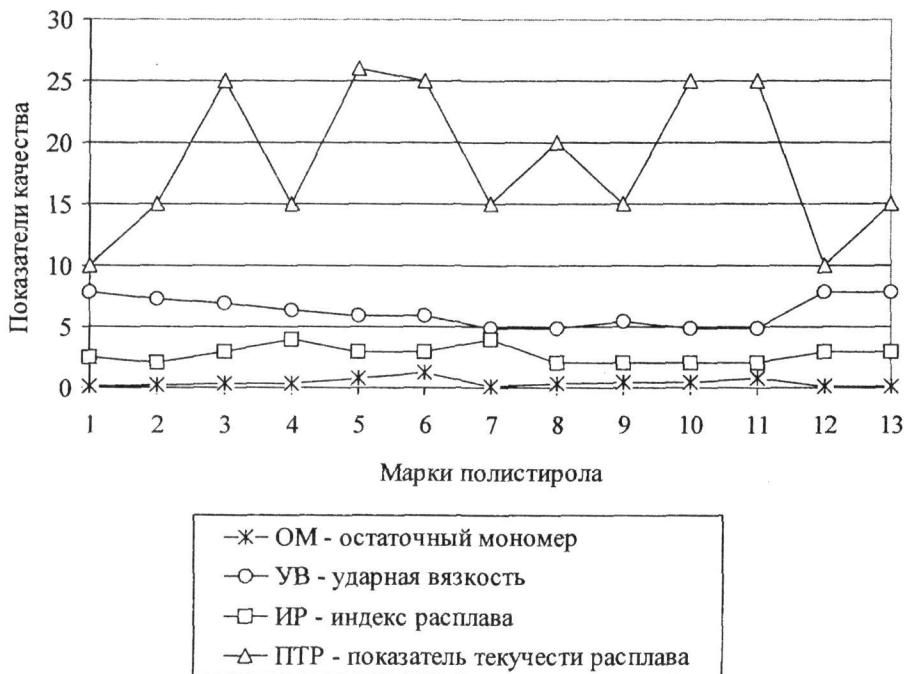


Рис. 7. Взаимосвязь марок полистирола от показателей качества

ударная вязкость и индекс расплава с повышением марочного ассортимента меняются несущественно. Основное значение при этом имеет такой показатель, как индекс расплава, который и представляется основным показателем молекулярной массы.

Таким образом, результатом проведенных научных исследований было установить влияние различных показателей на марочный ассортимент полимера и разработать адекватную математическую модель для описания показателей качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балабеков О.С., Оспанова А., Сырманова К. Исследование показателей качества, определение марочного ассортимента полистиролов // Труды междунар. конф. «Процессы и аппараты химической технологии» (ПАХТ – 2001). Шымкент, 2001. Ч. 2. С. 290.

2. Математическое моделирование и оптимизация процесса блочной полимеризации стирола в промышленной

установке непрерывного действия. Научно-технический отчет ЦНИИКА. М., 1973.

3. Математическое моделирование и оптимизация процесса блочной полимеризации стирола в промышленной установке непрерывного действия. Научно-технический отчет ЦНИИКА. М., 1973.

4. Малкин А.Я. Реология в технологии полимеров. М.: Знание, 1985. 21 с.

5. Оспанова А.О., Ескендиров Ш.З., Алимова З.Р. Исследование и моделирование показателей качества полистирола в зависимости от марочного ассортимента // Труды междунар. конф. «Наука и образование». Алматы: Фылым, 1998. С. 66-71.

Резюме

Жұмыстың негізгі мақсаты – сапаның көрсеткіштерін силаттау үшін адекватты математикалық модель кұрастыру және түрлі көрсеткіштердің полимердің маркалық түрлеріне әсерін анықтау.

УДК 66.045.678.027

ЮКГУ им. М. Ауезова

Поступила 3.08.08г.