

PACS: 81.20.Sh

Г.С. Баронин¹, А.М. Столин², Ю.А. Ольхов³, К.В. Шапкин¹,
Д.В. Пугачев¹, А.Ю. Крутов¹, С.А. Иванов¹, Ю.В. Канищева¹

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АБС-СОПОЛИМЕРА ЖИДКО- И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

¹Тамбовский государственный технический университет
ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
г. Черноголовка, Россия

³Институт проблем химической физики РАН
г. Черноголовка, Россия
E-mail: tmm-dm@nnn.tstu.ru

На основе сравнительного изучения молекулярно-релаксационных, структурных и физико-механических характеристик АБС-сополимера, полученного жидкофазной (ЖФЭ) и твердофазной (ТФЭ) экструзией, предложены общие закономерности формирования молекулярно-топологического строения и свойств аморфно-кристаллического полимера псевдосетчатого (ПС) строения в результате переработки в твердой фазе. Полученные экспериментальные результаты объясняются с позиций термомеханической спектроскопии (ТМС) и подтверждаются при изучении технологических процессов ТФЭ АБС-сополимера.

Твердофазные технологии переработки полимеров в изделия, основанные на развитии пластической деформации материала в условиях высокого гидростатического давления, являются технологиями будущего, так как относятся к энергосберегающим [1]. Твердофазная технология – это новый и перспективный метод переработки широкого класса материалов, в том числе полимеров [2]. Ее использование позволяет решить общую фундаментальную задачу по созданию новых композиционных материалов и изделий с улучшенными физико-механическими свойствами и широкой областью применения в промышленности.

Объектом исследования является сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС, ГОСТ 12851–87).

Для изучения молекулярно-топологического строения, релаксационных и структурных характеристик АБС-сополимера, полученного ТФЭ и ЖФЭ

(традиционный технологический метод), в работе используется ТМС, разработанная в Институте проблем химической физики РАН [3]. Экспериментальные исследования особенностей ТФЭ АБС-сополимера проводили на экспериментальной установке с ячейкой высокого давления, разработанной в Тамбовском государственном техническом университете [1], а также в лаборатории пластического деформирования ИСМАН РАН (г. Черноголовка) [4] на машине «Инстрон» при различных скоростях выдавливания в диапазоне $V = 2\text{--}200$ mm/min. Оценку прочностных свойств в условиях напряжения среза образцов АБС, полученных ЖФЭ и ТФЭ, проводили на разрывной машине с использованием специального приспособления типа «вилка» при скорости перемещения подвижного зажима 50 mm/min. Внутренние ориентационные напряжения в экструдатах после ТФЭ АБС-сополимера определяли с помощью метода построения диаграмм изометрического нагрева. Исследования осуществляли на модернизированной экспериментальной установке [5]. Для регистрации сигнала использовали аналогово-цифровой преобразователь марки Е-270 с дальнейшей обработкой сигнала на ПЭВМ.

По результатам эксперимента ТФЭ АБС-сополимера выделен оптимальный диапазон изменения скоростей $50 < V < 200$ mm/min, который соответствует устойчивому режиму выдавливания с гладкой поверхностью образцов. В областях скоростей $V < 5$ и $5 < V < 50$ mm/min наблюдается неустойчивый режим выдавливания с появлением на поверхности образцов чешуек и трещин. В настоящей работе обсуждаются различные механизмы неустойчивости ТФЭ-материала, которые связаны с особенностью протекания релаксационных процессов высокоэластической деформации, сопровождающих пластическое течение полимера.

В основу ТМС-метода положены два фундаментальных положения, характеризующих поведение макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле [3]. Первое положение – сегментальная релаксация макромолекул начинается и заканчивается строго в соответствии с закономерностями Вильямса–Ландела–Ферри и Каргина–Слонимского [6]. Оно предполагает последовательный в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов их переход в режим молекулярного течения в соответствии с уравнением

$$\lg M_i = \lg M_0 + A \frac{\Delta T}{(B + \Delta T)}, \quad (1)$$

где M_i и M_0 – молекулярные массы соответственно полимергомологов и сегмента Куна; ΔT – температурный интервал между температурами стеклования T_{gl} и текучести T_{yield} ; A и B – коэффициенты.

Второе положение заключается в том, что при ТМС в момент достижения полимергомологом T_{yield} в нагруженном полимере за счет распада физической сетки и скачкообразного снижения модуля материала E происходит

деформационный скачок, пропорциональный весовой доле этих гомологов в полимере.

В температурном диапазоне $\Delta T = T_{\text{yield}} - T_{\text{gl}}$ все макромолекулы полимера проходят состояние течения и сопутствующие ему деформационные скачки. Температура T_{yield} соответствует течению самого высокомолекулярного гомолога. Отмеченный выше принцип равновесности деформации в переходной области $T_{\text{gl}} - T_{\text{yield}}$ всех без исключения полимеров является основополагающим в теории метода ТМС [3].

На рис. 1 показаны термомеханические кривые (ТМК) АБС-сополимера, полученные ЖФЭ в двух режимах испытания образца: параллельно и перпендикулярно вектору ЖФЭ полимера. При анализе экспериментальных данных установлено, что АБС-сополимер в процессе переработки через стадию расплава лишь незначительно (не более 10%) изменяет свою степень изотропности. В таблице приведены молекулярно-релаксационные и структурные характеристики АБС-сополимера, полученного ЖФЭ и ТФЭ, из которых следует практически неизменная степень изотропности АБС-сополимера после ЖФЭ. При этом при ЖФЭ полимера лишь на 10% меняется суммарная степень кристалличности в зависимости от направления испытания образца. Существенных изменений не обнаружено в измеренных непосредственно и рассчитанных молекулярно-релаксационных и структурных количественных характеристиках. Не меняется и характер ММР в межузловых цепях матричного блока сополимера после ЖФЭ. Некоторые изменения наблюдаются в значениях, усредненных по блокам молекулярных масс. Общий вывод из сравнительного анализа сополимера АБС однозначен – при ЖФЭ в нем практически полностью сохраняется изотропный характер не только общей топологической структуры, но и молекулярно-релаксационных характеристик. При анализе ТМК АБС-сополимера и его

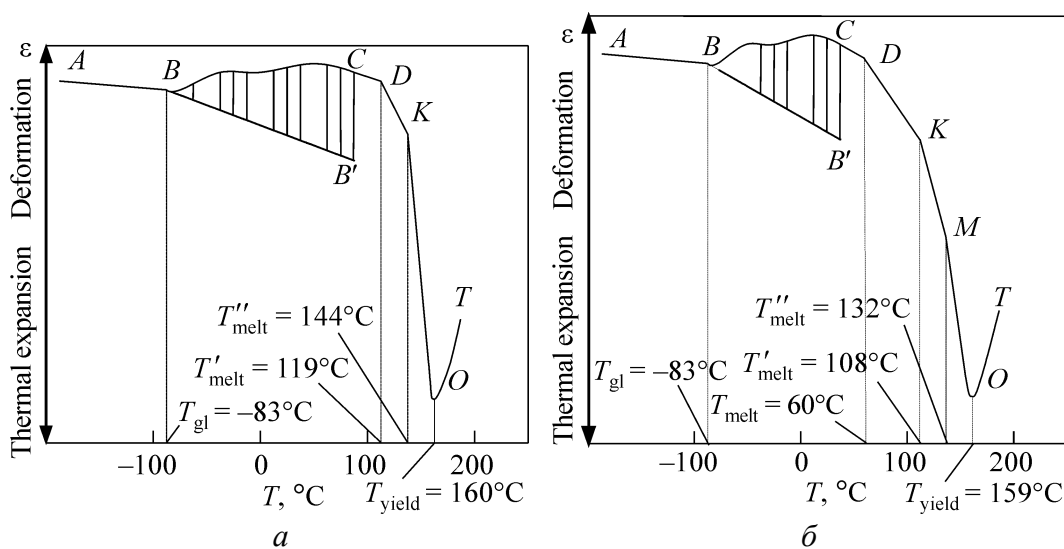


Рис. 1. ТМК АБС-сополимера, полученного ЖФЭ при $T_{\text{extr}} = 463\text{--}483\text{ К}$ в режимах испытания образца параллельно (а) и перпендикулярно (б) вектору ЖФЭ

молекулярно-релаксационных характеристик установлены температурные интервалы трех основных состояний полимера – стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего, необходимых для выбора оптимальных температурных режимов ТФЭ, а также обнаружено наличие кристаллической фазы двух-трех модификаций в зависимости от направления испытания.

Методом ТМС в работе определены молекулярные массы всех межузельных гомологов M_i , подсчитаны среднечисленные $M_{av,n}$ и средневесовые $M_{av,w}$ молекулярные массы аморфного блок-матрицы, кластерного блок-узла разветвления (таблица) АБС-сополимера после ЖФЭ и ТФЭ при различных скоростях выдавливания. Отношением $M_{av,w}/M_{av,n}$ определены коэффициенты полидисперсности K в каждом отдельном блоке полимера. Анализ термомеханического поведения АБС-сополимера в области температур $T_{gl} - T_{yield}$ дает основание однозначно утверждать, что данный высокотемпературный блок полимера имеет ПС-строение, в котором основную объемную долю полимера составляют межузельные цепи ($\phi_a = 0.58-0.59$) ЖФЭ-АБС. Каркасными узлами в структуре блока являются наиболее прочные с точки зрения межцепного взаимодействия ПС-клас-теры или кристаллические структуры различного строения и модификации.

Таблица
Молекулярно-релаксационные и количественные характеристики сополимера АБС после ЖФЭ и ТФЭ для направлений испытаний параллельно (перпендикулярно) ориентации векторов*

Характеристики АБС	АБС после ЖФЭ	АБС после ТФЭ	
		Скорость выдавливания, mm/min	
		2	100
Аморфный блок-матрица			
$T_{gl}, ^\circ\text{C}$	-83(-83)	-60(-86)	0(-88)
$M_{av,n} \cdot 10^{-3}$	64.5(73.9)	143.2(21.4)	297.9(40.5)
$M_{av,w} \cdot 10^{-3}$	113.6(120.2)	214.1(35.0)	390.0(69.6)
K	1.76(1.63)	1.50(1.63)	1.31(1.72)
ϕ_a	0.69(0.79)	0.23(0.08)	0.47(0.16)
Кристаллический блок-1			
$T_{melt}, ^\circ\text{C}$	119(108)	-(53)	-(66)
$M_{cr}(M_{cl}) \cdot 10^{-3}$	35.5(31.6)	-(10.0)	-(12.6)
$\phi_{cr}(\phi_{cl})$	0.11(0.10)	0.0(0.15)	0.0(0.12)
Кристаллический блок-2			
$T_{cl}(T_{melt}), ^\circ\text{C}$	144(132)	63(82)	75(92)
$M_{cl}(M_{1cl}) \cdot 10^{-3}$	63.1(63.1)	70.8(100.0)	35.4(63.1)
$\phi_{cr}(\phi_{1cl})$	0.20(0.11)	0.77(0.77)	0.53(0.72)
Усредненная по блокам масса АБС			
$M_n \cdot 10^{-3}$	58.9(64.1)	80.1(37.8)	60.4(40.2)
$M_w \cdot 10^{-3}$	94.9(105.0)	103.8(81.3)	202.0(58.1)
K	1.6(1.6)	1.3(2.2)	3.4(1.4)

* В скобках приведены обозначения характеристик и их величины для направления испытания перпендикулярно ориентации векторов.

Результаты исследований молекулярно-топологических, релаксационных и структурных характеристик АБС-сополимера после ТФЭ при различных скоростях выдавливания показали, что ТФЭ полимера приводит к полной трансформации структуры из изотропной в анизотропную с коренным изменением ММР ЖФЭ АБС, его степени кристалличности и других количественных характеристик структуры. Из таблицы следует, что величина средневесовой молекулярной массы аморфного блока резко возрастает со скоростью ТФЭ при испытании образца вдоль ориентации и так же сильно уменьшается при взаимно перпендикулярном направлении векторов ТМА и выдавливания в режиме ТФЭ. Это свидетельствует о существенной ориентации полимера вдоль направления ТФЭ. При этом снижение коэффициента полидисперсности K аморфного блока при ТМА в обоих направлениях говорит о том, что наиболее подвижные низкомолекулярные фрагменты цепей покидают зону аморфного состояния, переходя в кристаллическую область структуры. Последнее подтверждается еще и тем фактом, что T_{gl} сополимера АБС заметно повышается с увеличением скорости выдавливания при соосной ориентации векторов ТМА и ТФЭ, в отличие от случая ТМА при перпендикулярном направлении соответствующих векторов.

В итоге степень кристалличности АБС-сополимера возрастает с 20–30 wt.% после ЖФЭ до 84–92 wt.% после ТФЭ. При этом заметно уменьшается плотность упаковки цепей в обеих кристаллических модификациях (блоках), снижаются температура начала плавления T_{melt} и T'_{melt} (более чем на 40°C) и скорость плавления, хотя молекулярная масса закристаллизованных цепей не претерпевает существенных изменений.

Увеличение доли кластерного блок-узла разветвления и кристаллического блока-2 с $\varphi_{cl} = 0.11–0.13$ в АБС после ЖФЭ до $\varphi_{cl} = 0.72–0.77$ в полимере после ТФЭ за счет механодеструкции высокомолекулярных фрагментов и перехода наиболее подвижных молекулярных цепей аморфного блока в кристаллический блок свидетельствует о процессах ориентационной кристаллизации при обработке полимера в твердой фазе.

Важно подчеркнуть, что указанные процессы трансформации топологической и, по-видимому, надмолекулярной структур полимера зависят от скорости деформирования материала в режиме ТФЭ, т.е. имеют релаксационную природу. Невысокая (2 mm/min) скорость выдавливания материала при ТФЭ за счет уменьшения доли аморфного блока обеспечивает развитие процессов ориентационной кристаллизации ($\varphi_{cl} = 0.77$) на большую глубину в сравнении с процессами, протекающими при $V = 100$ mm/min. С повышением скорости ТФЭ отмечено проявление процессов механодеструкции, приводящих к увеличению молекулярной массы полимера. Отмеченные закономерности должны учитываться при выборе скоростей приложения нагрузки в режиме ТФЭ и в других технологических процессах обработки АБС давлением в твердой фазе.

При освоении новой твердофазной технологии получения полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками важнейшим технологическим параметром, наряду со скоростью приложения нагрузки, является температура переработки материала в твердой фазе, в случае ТФЭ – T_{extr} .

В работах [1,2] оптимальная температура переработки в твердой фазе полимеров находится из соотношения Бойера [7]:

для аморфно-кристаллических полимеров

$$T_{extr} = (0.75 \pm 0.15)T_{melt}; \quad (2)$$

для стеклообразных

$$T_{extr} = (0.75 \pm 0.15)T_{gl}. \quad (3)$$

В случае АБС-сополимера такой оптимальной температурой является $T_{extr} = 358\text{--}359$ К. Для сравнения процесс ТФЭ проводили и при температуре окружающей среды $T_{extr} = 295$ К.

При оценке физико-механических показателей в условиях напряжений среза образцов АБС-сополимера после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФЭ, наблюдается резкое (в 2–2.5 раза) повышение прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ, которое связано с изменением молекулярно-топологической структуры и структурных характеристик АБС-сополимера после обработки в твердой фазе.

Из полученных экспериментальных данных следует, что наибольшее повышение прочности в условиях среза наблюдается после ТФЭ при оптимальной $T_{extr} = 359$ К по сравнению с ТФЭ при $T_{extr} = 295$ К. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что процессы трансформации структуры и ориентационной кристаллизации АБС-сополимера при ТФЭ протекают наиболее эффективно и на большую глубину при $T_{extr} = 359$ К.

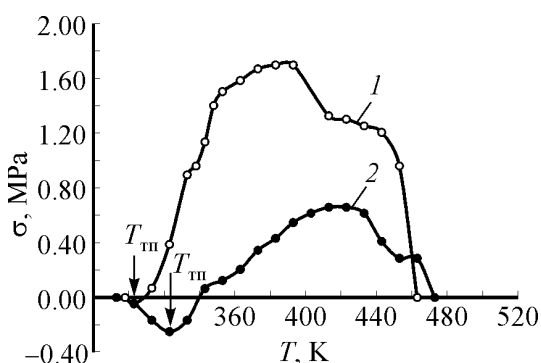


Рис. 2. Диаграммы изометрического нагрева образцов АБС-сополимера после ТФЭ при $\lambda_{extr} = 2.07$ и температурах $T_{extr} = 295$ (1) и 359 К (2)

Аналогичные качественные закономерности отмечены при изучении усадочных явлений в АБС-сополимере при оценке уровня внутренних остаточных напряжений и величины деформационной теплостойкости материала после ТФЭ (рис. 2). Из рис. 2 следует, что при ТФЭ и $T_{extr} = 359$ К уровень остаточных напряжений в образцах АБС-сополимера снижается более чем в 2.5 раза, а температура деформационной теплостойкости материала

ла $T_{\text{тп}}$ повышается на 20°C по сравнению с образцами, полученными ТФЭ при $T_{\text{extr}} = 295 \text{ K}$.

Выводы

1. Методом ТМС проведено сравнительное исследование молекулярно-топологического строения АБС-сополимера после ЖФЭ и ТФЭ с различной скоростью приложения нагрузки на материал в режиме капиллярной экструзии. В обоих способах переработки АБС-сополимера в материале обнаружена топологически трехблочная аморфно-кристаллическая структура ПС-строения. В каждом блоке определены их молекулярно-релаксационные и структурные количественные характеристики.

2. Показано, что изотропный характер молекулярно-топологического строения сополимера с двумя кристаллическими модификациями после его ЖФЭ трансформируется в анизотропную после ТФЭ.

3. Независимо от скорости ТФЭ в сополимере резко возрастает степень кристалличности (от 20–30 wt.% после ЖФЭ до 84–92 wt.% после ТФЭ), более чем на 40°C снижается T_{melt} за счет снижения плотности упаковки кристаллического блока при неизменной молекулярной массе кристаллического блока.

4. С повышением скорости ТФЭ проявляются процессы механодеструкции с последующей рекомбинацией макрорадикалов, приводящей к увеличению молекулярной массы.

5. С позиций ТМС проанализированы структурно-механические свойства АБС-сополимера после ЖФЭ и ТФЭ. Показано существенное (в 2–2.5 раза) повышение прочности АБС-сополимера в условиях срезающих напряжений в зависимости от температуры ТФЭ.

6. Проанализирована важнейшая роль температуры получения полимерных материалов и изделий из них с позиций решения фундаментальной задачи твердофазной технологии – получения полимерных материалов и изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Из соотношения Бойера предложена оптимальная температура переработки АБС-сополимера в режиме ТФЭ.

7. Экспериментальными исследованиями структурно-механических свойств АБС-композитов показано, что переработкой сополимера при оптимальной температуре $T_{\text{extr}} = 359 \text{ K}$ в режиме ТФЭ достигаются минимальный уровень остаточных напряжений, достаточная теплостойкость и повышенные прочностные показатели по сравнению с АБС после ТФЭ при $T_{\text{extr}} = 295 \text{ K}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» 2006–2008 гг. Код проекта: РНП 2.2.1.1.5355.

1. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько, Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы, Машиностроение, Москва (2002).
2. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, П.С. Беляев, Переработка полимеров в твердой фазе: Учебное пособие, Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов (2005).
3. Ю.А. Ольхов, С.Р. Аллаяров, Термомеханическая спектроскопия – новая комплексная диагностика молекулярно-топологического строения политетрафторэтилена, Изд-во ИПХФ РАН, Черноголовка (2002).
4. Л.С. Стельмах, А.М. Столин, в кн.: Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса, А.П. Мержанов (ред.), Территория, Черноголовка (2003).
5. Ю.М. Радько, Ю.В. Минкин, М.Л. Кербер, М.С. Акутин, Заводская лаборатория № 7, 669 (1980).
6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Иностранная литература, Москва (1963).
7. Переходы и релаксационные явления в полимерах, А.Я. Малкина (ред.), Мир, Москва (1968).

G.S. Baronin, A.M. Stolin, Yu.A. Olkhov, K.V. Shapkin, D.V. Pugachev, A.Yu. Krutov, S.A. Ivanov, Y.V. Kanitsheva

MOLECULAR-RELAXATIONAL AND STRUCTURAL-MECHANICAL COMPARISON CHARACTERISTICS FOR ABS-COPOLYMER OBTAINED THROUGH LIQUID- AND SOLID-PHASE EXTRUSION

General rules for the formation of molecular-topological structure and properties of amorphous-crystalline polymer with pseudogrid (PG) structure resulted from the solid phase processing have been put forward. The research is based upon the comparison studies of molecular-relaxational, structural as well as physical and mechanical characteristics of ABS-copolymer, obtained in the course of liquid-solid phase extrusion (LPE) and solid-phase extrusion (SPE). The experimental data thus obtained can be interpreted in the context of thermomechanical spectroscopy and are confirmed in the processing investigation of SPE of ABS copolymer.

Fig. 1. Thermomechanical curves of ABS-copolymer obtained through liquid-phase extrusion at $T_{\text{extr}} = 463\text{--}483$ K in test direction parallel (*a*) and perpendicular (*b*) to LPE vector

Fig. 2. Diagrams of isometrical heating of ABS-copolymer samples after SPE for $\lambda_{\text{extr}} = 2.07$ and $T_{\text{extr}} = 295$ K (1) and 359 K (2)