

0721770-1

На правах рукописи

КИМЕЛЬБЛАТ ВЛАДИМИР ИЗРАИЛЕВИЧ

**РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК В ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСА
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань-2001

0721770-1

На правах рукописи



КИМЕЛЬБЛАТ ВЛАДИМИР ИЗРАИЛЕВИЧ

**РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК В ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСА
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

**НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ**



0000975602

Казань-2001

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете.

Научный консультант: доктор технических наук,
профессор Вольфсон С.И.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Будтов В.П.

доктор технических наук,
профессор Курлянд С.К.

доктор технических наук,
профессор Стоянов О.В.

Ведущая организация: Институт проблем химической
физики РАН (Черноголовка).

Защита состоится "24" июня 2001 г. в 11³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета

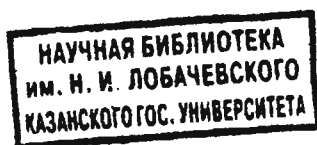
Автореферат разослан "23" мая 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат технических наук



Н.А. Охотина



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Современные тенденции развития структуры потребления полимеров благоприятны для расширения производства полиолефинов. Полиолефины вытесняют традиционные материалы из многих сфер применения благодаря высокой химической стойкости, малой плотности и хорошей технологичности. Безопасность полиолефинов для организма человека, а также простота переработки отходов дают им преимущества в конкуренции с другими полимерами. Преимущества полиолефинов, обусловленные химической природой, могут быть в полной мере реализованы при оптимальной молекулярной и надмолекулярной структурах, которые должны соответствовать назначению изделий. Существующие в настоящее время представления в области связи структуры полиолефинов и свойств полученных из них композиций оказываются недостаточными для решения новых технических задач. Для обеспечения растущих потребностей техники в повышении механических показателей изделий актуально дальнейшее развитие представлений о роли разных фракций макромолекул и сшитых структур в образовании механически активных проходных цепей и формировании комплекса механических свойств полиолефиновых композиций. При этом известные представления качественного характера важно дополнить количественными оценками, позволяющими получать материалы с заданными свойствами и прогнозировать долговечность изделий.

Цель работы. Настоящая работа выполнена с целью оптимизации механических характеристик полиолефиновых композиций и эксплуатационных качеств изделий из них путем молекулярного и композиционного дизайна.

Для достижения сформулированной цели были поставлены следующие задачи:

- разработать новые реологические методы оценки структуры полимеров и их композиций,
- исследовать структурные особенности важных в техническом отношении марок полиэтиленов, сополимеров этилена с высшими олефинами и изменения структуры в процессах переработки,
- установить количественные корреляции структуры полиолефинов со свойствами композиций и разработать, на базе этой информации, композиционные материалы, наиболее полно использующие

возможности полимеров,

-оптимизировать технологию переработки композиций, включая сварку и усовершенствовать сварочную технику.

Научная новизна работы заключается в следующем.

Разработан новый метод изучения подвижности макромолекул полимеров в расплаве, основанный на обработке данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра при нестационарном истечении расплава полимера через капилляр после остановки движения поршня (метод РДР).

Для полиэтиленов низкого давления и этилен-пропиленовых каучуков получены количественные оценки связи средних ММ, полученных методом ГПХ, с соответствующими характерными временами релаксации, рассчитанными из спектров РДР.

Впервые показана возможность, качественно и количественно, описывать изменения молекулярной подвижности полиэтиленов, полиолефиновых каучуков, полимерных компонентов термопластичных эластомерных смесей полиолефинов (ТПЭ) и резиновых смесей при их деструкции и сшивании с помощью спектров РДР и характерных времен релаксации.

Разработан принципиально новый реологический подход к прогнозированию длительной прочности ПНД, основанный на изучении характеристик высокоэластического срыва течения расплава.

Впервые показана возможность многократного увеличения надежности сварных соединений ПЭ труб за счет оптимизации структуры экструзионных марок ПНД.

На основании анализа структурных особенностей разных марок этиленпропиленовых каучуков и полиэтиленов, их влияния на механические свойства ТПЭ, включая свариваемость, и синергических эффектов впервые сформулированы требования к молекулярным характеристикам полимерных компонентов ТПЭ, обеспечивающим оптимальные механические свойства композиций.

Практическая значимость.

Проведенные исследования позволили создать новую, оригинальную, информативную систему контроля молекулярной структуры полиолефинов (полиэтиленов и каучуков), дополняющую

традиционные физико-химические и промышленные методы контроля. Важным практическим преимуществом разработанных методов исследования является возможность использования универсального подхода к исследованию синтезированных (нативных) полимеров, наполненных композиций, сшивающихся материалов, деструктурированных резин, а также материала готовых изделий. Альтернативная система контроля превосходит по оперативности, надежности, чувствительности, точности и воспроизводимости, традиционные методы контроля. Она может быть использована для решения ряда практических задач в области производства и переработки полиолефинов.

Количественные оценки связи характеристик полиолефинов и эксплуатационно важных свойств композиций полиэтиленов низкого давления, этилен-пропиленовых каучуков и термопластичных смесей могут быть использованы для получения изделий с улучшенным комплексом свойств.

Закономерности изменений молекулярной структуры полиолефинов и их смесей при переработке, обнаруженные методом РДР, могут быть использованы при разработке новых стабилизирующих систем.

Реализация основных положений диссертации. Авторские методики использованы при освоении новых марок экструзионных ПНД на ОАО "Оргсинтез" г.Казань, СКЭПТ на НКНХ г.Нижнекамск, при опытно-промышленных работах по освоению новых технологических приемов, испытаниях новых композиций и выявлении причин отклонений качественных показателей серийной продукции от норм.

Результаты исследований использованы при создании серии модификаций рулонного термосвариваемого материала КМ-ТЭП, производство которого освоено на ОАО КШЗ г.Киров, ЗАО КВАРТ г.Казань и других предприятиях.

Установленные закономерности легли в основу серии разработок по применению полиэтиленовых труб. Выданы исходные данные на проектирование типоразмерного ряда самых массовых в России аппаратов для сварки ПЭ труб.

В результате внедрения работ, изложенных в диссертации получен значительный экономический эффект, в том числе получен разовый эффект более 120млн. руб. и годовой эффект свыше 130 млн. руб. в год.

Достоверность результатов

Достоверность экспериментальных данных обеспечивалась совместным использованием стандартизованных испытаний на аттестованных приборах, физико-химических методов (ДСК, электронная микроскопия, ЯМР, рентгеноструктурный анализ, ГПХ), традиционных и специально разработанных методик, реализованных на высокоточном капиллярном вискозиметре МРТ Monsanto и др. Достоверность результатов расчетов гарантируется применением соответствующих методов компьютерной обработки экспериментальных данных и статистических методов. Достоверность полученных результатов подтверждается их сопоставлением с результатами других исследователей.

Автор выносит на защиту:

-новый метод определения структурно-чувствительных характеристик полимеров и их композиций в расплаве по скорости падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра после остановки движения поршня, а также результаты исследований этим методом полимеров и их композиций;

-новые данные о влиянии некоторых основных структурных характеристик экструзионных ПНД на важнейшие эксплуатационные свойства ПЭ труб - долговечность и свариваемость;

-принципиально новый реологический способ оценки качества экструзионных ПНД и прогнозирования показателей его длительной прочности;

-научно обоснованные требования к молекулярным характеристикам полиолефинов, применяемых для получения смесевых ТПЭ и оптимизированные технологические параметры производства ТПЭ.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

Международном Региональном Симпозиуме по реологии, Саратов, 1994г,

Международной конференции по каучуку и резине "Rubber-94 " Москва, 1994г.,

Второй, третьей, четвертой и шестой Российских научно-практических конференциях резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности". Москва, 1995-1999г.,

Ninth International conference on Mechanics of Composite Materials, Riga, 1995г.,

Второй Уральской конференции “Научно-технические полимеры и двойные технологии технической химии” Пермь 1997г.,

Tenth international conference Mechanics of Composite Materials. Riga, 1998г.,

V, VI, VII Всероссийских конференциях “Структура и динамика молекулярных систем”, Йошкар-Ола 1998-2000г.,

Sixth European Symposium on Polymer Blends, Germany, Mainz, 1999,

International conference on Polymer Characterisation. POLYCHAR-7, Denton, USA, 1999г.,

5 Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов “Нефтехимия-99” Нижнекамск, 1999г.,

Международной конференции “Долговечность и защита конструкций от коррозии строительство, реконструкция” Москва 1999г.,

International conference on Strength Durability and Stability of Materials and Structures., Panevezys, Lietuva, 1999г.,

International Conference “Geometrization of Physics IV” Kazan, 1999г.,

Втором Всероссийском Каргинском симпозиуме “Химия и физика полимеров в начале XXI века” Черноголовка 2000г.,

XI International conference Mechanics of Composite Materials, 2000, Riga,

IX Международной конференции “Деструкция и стабилизация полимеров” Москва, 2001г. и других.

По теме диссертации опубликовано 98 научных трудов, важнейшие из которых указаны в конце автореферата.

Личный вклад автора, состоит в постановке цели и задач исследований, выборе методик эксперимента, анализе и обобщении экспериментальных результатов, формулировке научных выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключительной части и приложений, изложенных на 329 страницах, включая 111 рисунков, 78 таблиц и списков цитируемой литературы, приведенных в соответствующих главах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Изучение молекулярной подвижности в расплавах полимеров.

При оценке молекулярной структуры промышленных полиолефинов, и в особенности композиций, растворными методами исследователи встречаются с экспериментальными трудностями, что стимулирует интенсивный поиск альтернативных методов исследований, не предусматривающих растворение. Общей проблемой безрастворных методов оценки ММР является эффект взаимного влияния макромолекул разной длины (сцепления). Впрочем, проблема сцепления не останавливает экспериментаторов и стимулирует активность теоретиков в направлении строгого анализа этого явления.

Нами был предложен новый метод оценки молекулярной подвижности полимеров в расплаве, основанный на обработке данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра при нестационарном истечении полимера через капилляр после остановки движения поршня (метод РДР).

За время выхода на стационарный режим течения, в полимерной матрице накапливается упругая энергия преимущественно энтропийного характера. После остановки движения поршня запасенная энергия становится движущей силой процесса РДР. Этот же физический механизм можно объяснить в терминах свободного объема.

Известно, что в процессе традиционных реологических экспериментов, при стационарном течении, по мере увеличения скорости сдвига, происходит усечение релаксационного спектра со стороны больших времен, а неньютоновская вязкость определяется площадью "уцелевшей" части. Наблюдаемое в процессе РДР замедление скорости падения давления, отражает последовательное вовлечение в процессы течения новых элементов структуры, до этого (на стадии стационарного деформирования) находившихся в усеченной части релаксационного спектра.

Форма кривой падения давления $P(t)$, где t - безразмерное время, (рис 1.1а) оказалась очень чувствительна к ММ и ММР полимеров. Из кривой $P(t)$ различными методами можно рассчитать непрерывный спектр РДР - $H(\tau)$.

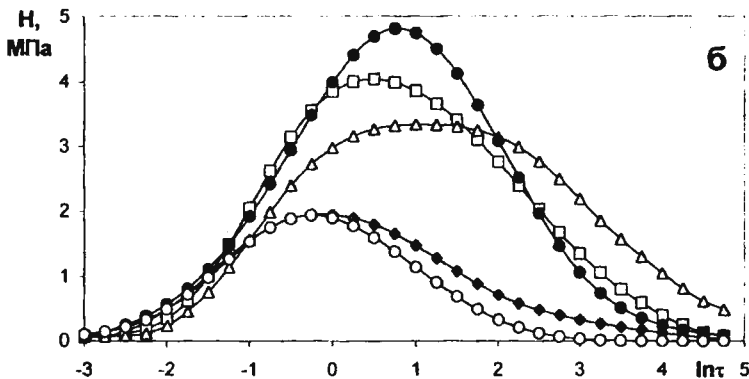
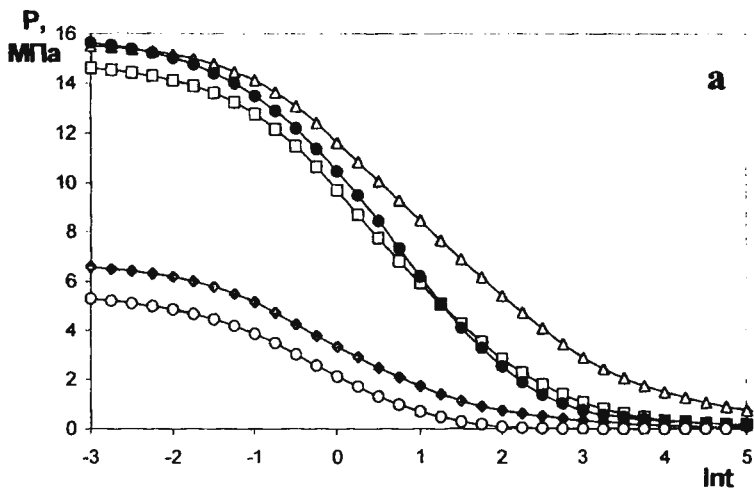


Рис.1.1 а) Кривые падения давления $P(t)$, б) спектры РДР $H(\tau)$ при $F = P(t)$ каучуков ($T=125^{\circ}\text{C}$, капилляр $1.5 \times 30 \text{ мм}$, $\dot{\gamma} = 3.6 \text{ с}^{-1}$)

- - СКЭП $M_n=72000$, $M_w=180000$ г/моль
- - СКЭПТ $M_n=82000$, $M_w=180000$, $M_z=360000$ г/моль
- - СКЭП $M_n=40000$, $M_w=110000$ г/моль
- △ - СКЭПТ $M_n=40000$, $M_w=330000$, $M_z=1400000$ г/моль
- ◆ - СКЭПТ $M_n=51000$, $M_w=195000$, $M_z=560000$ г/моль

В рамках выбранной методики расчета использовалась формула:

$$H(\tau) = - \left. \frac{dF}{d \ln t} \right|_{t=\tau} + \frac{d^2 F}{d(\ln t)^2} \bigg|_{t=2\tau}$$

где $F = P(t)$ или $F = P(t)/P_0$, P_0 – давление в цилиндре до остановки движения поршня.

Спектр РДР не несет новой информации, не заложенной в релаксационной кривой, но является наглядной формой представления данных, удобной для качественного анализа (рис. 1.16). Подобно количественным оценкам ММР - средним молекулярным массам, распределение времен релаксации можно оценивать характерными временами релаксации:

$$\begin{aligned} \tau_n &= (\sum H_i) / (\sum H_i / \tau_i) ; & \tau_w &= (\sum H_i \cdot \tau_i) / (\sum H_i) ; \\ \tau_z &= (\sum H_i \cdot \tau_i^2) / (\sum H_i \cdot \tau_i) ; & \tau_{z+1} &= (\sum H_i \cdot \tau_i^3) / (\sum H_i \cdot \tau_i^2) ; \end{aligned}$$

при $F = P(t)/P_0$.

τ_n , τ_w , τ_z и τ_{z+1} характеризуют долю релаксирующих элементов, имеющих в условиях эксперимента малое, среднее, большое и самое большое время релаксации.

Поскольку время релаксации макромолекул зависит от их размеров, естественна связь характерных времен релаксации линейных ненаполненных полимеров с их молекулярными массами. Ниже корреляция τ_n , τ_w и τ_z с соответствующими средними ММ будет количественно оценена для ПНД и этилен-пропиленовых каучуков.

Известно, что в отличие от растворных методов определения ММР, на результаты исследования расплавов оказывают влияние межмолекулярные взаимодействия и надмолекулярные структуры. В результате, при широких ММР полимеров, возможно увеличение времен релаксации фракций с меньшей массой и уменьшение τ самых крупных макромолекул. Эта особенность результатов безрастворных методов усложняет их сравнение с оценками ММР в растворах.

Однако эффекты взаимодействия макромолекул проявляются и в реальных композициях в условиях переработки и эксплуатации. То есть исследования методом РДР проводятся в тех же условиях, в которых будут использоваться их результаты.

Корреляция спектров РДР и ММР линейных полиэтиленов.

Связь средних ММ ПНД, полученных ГПХ, и характерных времен релаксации, рассчитанных из кривых РДР, может быть аппроксимирована уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg M_n &= 1,14 + 0,147 \lg(\tau_n), & r^2 &= 0,89; \\ \lg M_w &= 1,64 + 0,839 \lg(\tau_w), & r^2 &= 0,96; \\ \lg M_z &= 1,57 + 1,13 \lg(\tau_z), & r^2 &= 0,92; \end{aligned}$$

где r -коэффициент корреляции.

Удовлетворительная корреляция характерных времен релаксации и средних ММ, полученных ГПХ, дает основания использовать данные РДР для приблизительной оценки неизвестных ММ линейных ненаполненных полиэтиленов, ММР которых подобно ММР ПНД марок 277, 276 и 273, использованных для калибровки. При исследовании других полимеров и композиций расчеты истинных ММ, некорректны, но в качестве относительных оценок характерные времена релаксации могут успешно заменить средние ММ в логических построениях исследователей.

Связь спектров РДР и ММР этиленпропиленовых каучуков

По аналогии с полиэтиленами проведена калибровка характерных времен релаксации 12 марок ЭПК по ММ, полученным ГПХ.

Связь средних ММ СКЭП и СКЭПТ с характерными временами релаксации может быть аппроксимирована уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg M_n &= 1,98 + 0,771 \lg(\tau_n), & r^2 &= 0,97; \\ \lg M_w &= 1,90 + 0,560 \lg(\tau_w), & r^2 &= 0,85; \end{aligned}$$

справедливыми для $M_n = 40000 \div 90000$, $M_w = 100000 \div 280000$,
 $M_z = 350000 \div 700000$, $M_w/M_n = 2.5 \div 4$, $M_z/M_w = 2.1 \div 3$.

Хорошая корреляция характерных времен релаксации и средних ММ ЭПК, полученных ГПХ, позволяет рассчитывать ММ промышленных каучуков с типичными ММР по данным РДР. Показано, что ММ каучуков с другими ММР могут быть рассчитаны по уточненным моделям, учитывающим ширину ММР.

2. Полиэтилены и их экструзионные композиции.

Известно, что ПЭ с высокой ММ наиболее стойки к статическим нагрузкам. В то же время высокомолекулярные фракции затрудняют переработку ПЭ. Компромисс достигается подбором оптимального соотношения молекулярной массы и ММР. Производители ПНД получают ММР нативных полимеров, как правило, из данных ГПХ. Однако товарные композиции ПНД в естественном виде (без удаления наполнителя) не могут исследоваться методом ГПХ. Между тем в процессе компаундирования линейные макромолекулы претерпевают настолько серьезные изменения, что сведения о структуре нативного сырья становятся неактуальными. Спектры РДР представляются хорошей заменой спектров ММР для композиций.

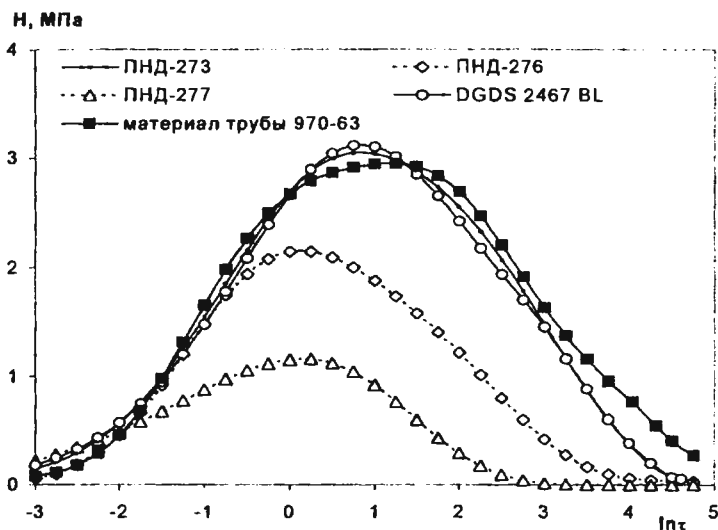


Рисунок.2.1 Спектры РДР полиэтиленов низкого давления $F = P(t)$, ($T=150^{\circ}\text{C}$, капилляр $1 \times 30\text{мм}$, $\dot{\gamma}_w = 12\text{с}^{-1}$)

На рис.2.1 изображены спектры РДР экструзионных композиций и базовых марок ПНД 277, 276 и 273. Известные по данным ГПХ отличия базовых марок отражаются в различиях спектров РДР. В результате анализа спектров РДР базовых марок и их смесей показано,

что по положению, форме спектров и характерным временам релаксации можно надежно оценивать особенности ММР линейных полиэтиленов.

Эта информация необходима, но не достаточна, для полного описания молекулярной структуры ПНД. Плечо на правой ветви экструзионной композиции 273-79 п.970-63 на рисунке 2.1 может отражать как наличие линейной высокомолекулярной фракции, повышающей долговечность, так и нежелательной длинноцепной разветвленности.

Данные о влиянии статической усталости на долговечность полимеров в процессе эксплуатации заставили пересмотреть роль надмолекулярных структур в формировании эксплуатационных показателей изделий и соответственно роль кратковременных испытаний. Прочность, предел текучести и деформируемость экструзионных ПНД в настоящее время используют лишь для оценки стабильности технологических процессов производства и переработки. В связи с расширением сферы применения ПЭ трубопроводов на наиболее ответственные направления, такие как газопроводы и технологические системы, растет актуальность прогнозирования их долговечности.

В мировой практике долговечность экструзионных марок ПНД оценивается по показателям длительной хрупкой прочности (ДХП) в процессе чрезвычайно долгих и трудоемких испытаний труб на стойкость к внутреннему гидростатическому давлению, имитирующих реальные условия эксплуатации, то есть хрупкое разрушение. Поскольку специфика гидроиспытаний делает их неудобными для исследовательских целей и оперативного управления качеством продукции, был разработан реологический подход к прогнозированию долговечности экструзионных ПНД. В основу подхода легли следующие представления.

1. При переработке линейных ПНД происходит деструкция и сшивка макромолекул. Сшивка особенно характерна для ПНД, синтезированных методом газофазной полимеризации. При сшивке образуются длинноцепные разветвления и сшитые структуры.

2. Продукты сшивки являются наиболее опасными дефектами молекулярной структуры, снижающими долговечность изделий из ПНД, которые эксплуатируются под нагрузкой. Негативная роль сшитых стру-

ктур объясняется уменьшением вероятности образования несущих проходных цепей, препятствующих прорастанию хрупких трещин.

3. Скорость сдвига, при которой наблюдается высокоэластический срыв течения расплавов ПЭ, и величина амплитуды автоколебаний давления после срыва зависят от разветвленности.

Нами были найдены условия (температура расплава и размер капилляра), при которых явление срыва хорошо проявляется и обнаружено, что для недолговечных полимеров характерен срыв при низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$

и большая амплитуда автоколебаний напряжения сдвига (A).

Минимальная скорость сдвига, при которой начинается срыв ($\dot{\gamma}_c$), и A хорошо воспроизводятся, надежно фиксируются и могут использоваться для оценки качества ПНД. Это оказывается возможным, поскольку как низкие показатели ДХП труб, так и ранний срыв с большой амплитудой автоколебаний, обусловлены одной причиной: наличием длинноцепных разветвлений и сшитых структур.

Экспериментальные зависимости $\dot{\gamma}_c$ от вязкости расплава (η_{12}) и $A=f(\eta_{12}, D)$, где D - разбухание экструдата для качественных ПНД изображены на рисунках 2.2 и 2.3.

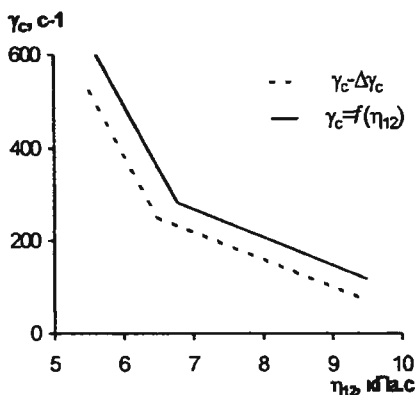


Рисунок 2.2 Зависимость $\dot{\gamma}_c$ от η_{12} с нижним доверительным интервалом

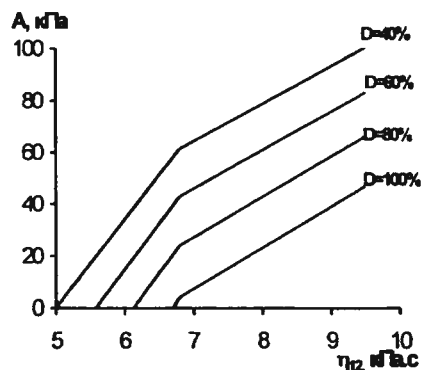


Рисунок 2.3 Зависимость A от η_{12} и D .

Отклонения $\dot{\gamma}_c$ или A от зависимостей типичных для качественных ПНД свидетельствуют о разветвленности и являются признаком для браковки. Для того чтобы сформировать численные критерии качества использовали системы неравенства общего вида:

$$\dot{\gamma}_c \cdot f(\eta_{12}) - \Delta \dot{\gamma}_c; \quad A(f(\eta_{12}, D) + \Delta A;$$

где: η_{12} - вязкость при $\dot{\gamma} = 12 \text{ с}^{-1}$, D - разбухание экструдата при $\dot{\gamma} = 120 \text{ с}^{-1}$, $\Delta \dot{\gamma}_c$ и ΔA - допустимые отклонения экспериментальных значений от расчетных. Знак "-" при $\Delta \dot{\gamma}_c$ означает, что решается занижение скорости срыва, соответственно знак "+" при ΔA - завышение амплитуды A .

Расчетные значения скорости срыва $\dot{\gamma}_c$ и амплитуды автоколебаний A_p могут быть определены по следующим уравнениям:

$$\dot{\gamma}_{cp} = 850,9 - 79,14 \eta_{12};$$

$$-\Delta \dot{\gamma}_c = 28,05 \text{ с}^{-1}, \quad n = 34$$

$$A_p = -14,285 + 15,35 \eta_{12} - 0,8278 D;$$

$$\Delta A = 11,3 \text{ кПа}, \quad n = 28$$

и

$$\dot{\gamma}_{cp} = 2236 - 290,63 \eta_{12};$$

$$-\Delta \dot{\gamma}_c = 114 \text{ с}^{-1}, \quad n = 12$$

$$A_p = -143,85 + 36,48 \eta_{12} - 1,001 D;$$

$$\Delta A = 7,956 \text{ кПа}, \quad n = 8$$

при $\eta_{12} > 6,8 \text{ кПа с}$

при $5,5 < \eta_{12} < 6,8 \text{ кПа с}$,

адекватно описывающим связь $\dot{\gamma}_{cp}$ и A_p , от η_{12} и D , характерную для качественных отечественных и зарубежных экструзионных марок ПНД высокой и средней плотности, модифицированных бутеном. n – число партий труб.

Аппроксимирующие функции зависимости расчетных значений $\dot{\gamma}_{cp} = f(\eta_{12})$ и $A_p = f(\eta_{12}, D)$, а также величины допусков, $\Delta \dot{\gamma}_c$ и ΔA , получались статистической обработкой результатов реологических испытаний качественных (по показателям длительной прочности) партий труб. Поэтому, если хотя бы одно из неравенств не выполняется, ПНД признается некачественным. Реологический подход к прогнозированию долговечности экструзионных ПНД успешно использовался в дальнейших исследованиях и для решения ряда практических задач.

Известно, что показатели длительной прочности гомополимеров этилена непосредственно зависят от их ММ. В результате освоения промышленного производства трубных (экструзионных) марок сополимеров этилена с высшими олефинами многие представления о влиянии структуры на свойства, сформулированные для гомополимеров, потребовали существенных уточнений.

Длительное время большая часть полиэтиленовых труб изготавливалась из ПНД марки 273-79, который на стадии полимеризации модифицировался пропенем (ПНДП). Параллельно выпускались трубы из ПНД с бутеном (ПНДБ).

Представлялось важным сопоставить характеристики ПНД и эксплуатационные показатели труб. В качестве основных, эксплуатационно-важных показателей, были выбраны стойкость труб и их сварных соединений к длительному статическому нагружению, в том числе в средах, ускоряющих растрескивание.

Статистический анализ длительной прочности труб из ПНДП показал, что при норме показателя текучести расплава ПТР₅ = 0.3 ÷ 0.5, требуемую ДХП имеют только ПНДП с относительно высокой ММ, характеризуемой ПТР₅ < 0.4. То есть ПНДП имел заниженный ресурс по показателям долговечности и подобно гомополимеру должен иметь высокую ММ. Сополимеры с бутеном не подчинялись этой закономерности. Их ДХП зависела от наличия дефектов микроструктуры (длинноцепных разветвлений и геля), выявляемых по показателям высокоэластического срыва и от содержания сомономера.

Оценки ММ, ММР и степени кристалличности ПНДБ и ПНДП совпадали, поэтому логичной представлялась гипотеза о более широких

аморфных прослойках в ПНДП. Для уточнения значимости этого фактора для экструзионных полиэтиленов структура ПНДБ и ПНДП была исследована рентгеновским методом. Ширина аморфной зоны в ПНДП оказалась значительно больше, чем у ПНДБ, (6.0 и 4.0÷3.5 нм соответственно). Следовательно, вероятность образования проходных цепей в ПНДП меньше, а различия долговечности ПНДП и ПНДБ закономерны и хорошо объясняются особенностями структуры в рамках представлений о проходных цепях.

Надежность трубопроводных систем в первую очередь определяется долговечностью сварных соединений T_c . Однако, связь структуры ПЭ с этим важнейшим эксплуатационным показателем практически не изучена.

В результате статистической обработки результатов испытаний сварных соединений в режиме ползучести, показана связь долговечности сварных соединений ПНДП с ММ полиэтилена. Долговечность сварных соединений ПНДБ зависит не от ММ, а от содержания сомономера. В условиях чисто хрупкого разрушения (при напряжении менее 4.6 МПа) T_c растет (рис 2.4) с уменьшением степени кристалличности, примерно на порядок, что представляет большой практический интерес. В результате статистической обработки данных получены дополнительные аргументы в подтверждение связи долговечности сварных соединений в условиях чисто хрупкого разрушения с плотностью проходных цепей.

В условиях смешанного (хрупко - пластического разрушения) сварных соединений, при

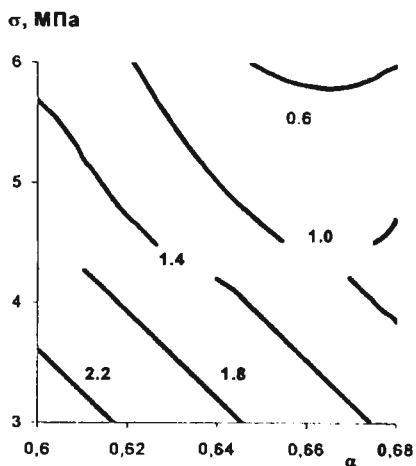


Рисунок 2.4 Зависимость долговечности сварных соединений ($lg T_c$ - линии равного уровня) от степени кристалличности α и осевого напряжения σ

напряжении выше 5 МПа, характер связи долговечности и структуры изменяется. В этой области напряжений, для ПНД с наиболее высокой плотностью, заметна реверсия роли степени кристалличности. Увеличение размеров ветвлений, образованных сомономерами в ряду пропен – бутен – гексен, действует на долговечность сварных соединений аналогично увеличению концентрации бутена.

Анализ зависимости показателей ДХП труб из ПНД и их сварных соединений показал, что при увеличении доли бутена в сополимере может быть получен более долговечный полиэтилен новой градации (полиэтилен средней плотности ПСП, называемый еще полиэтиленом II поколения или ПЭ-80). В процессе технологических экспериментов нативный порошок, гранулы и трубы, в дополнении к стандартизованным методам, контролировались по описанным выше реологическим методикам, что ускорило и повысило точность оценок качества экспериментальных партий ПЭ80.

В последние годы для производства наиболее ответственных трубопроводов разработан полиэтилен III поколения, ПЭ-100 называемый еще бимодальный полиэтилен (БМП). Бимодальная технология синтеза недавно была распространена на получение нового материала: полиэтилена 80 высокой плотности, превосходящего ПСП по ряду технических характеристик и, при этом, более экономичного, чем ПЭ100. Оценка формы ММР БМП актуальна по определению.

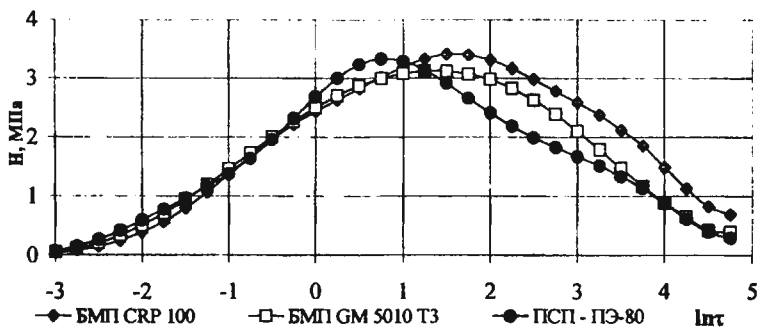


Рисунок.2.5 Спектры РДР бимодальных полиэтиленов высокой плотности и ПСП-ПЭ80. $T=150^{\circ}\text{C}$, капилляр $1 \times 30\text{мм}$, $\dot{\gamma} = 12\text{с}^{-1}$

Рис.2.5 демонстрирует попытку сравнить спектры РДР БМП со спектрами ПЭ 80. Характерная особенность спектров БМП, отличающая их от унимодального ПЭ80, - хорошо заметное плечо в области $\ln t = 2-4$, отражающее присутствие представительной высокомолекулярной фракции. Высокомолекулярное плечо более ярко выражено у БМП градации ПЭ100 (CRP 100) чем у БМП градации 80 (GM 5010 T3).

Сшивка ПЭ необходима для получения теплостойких полиолефинов. Для того чтобы реализовать наиболее экономичный - пероксидный процесс нужны детальные представления об изменениях молекулярных характеристик в процессе переработки. Обычно исследования сшивки проводят после гелеобразования. Исследования начальных стадий сшивки полиэтилена (до начала гелеобразования) достаточно редки.

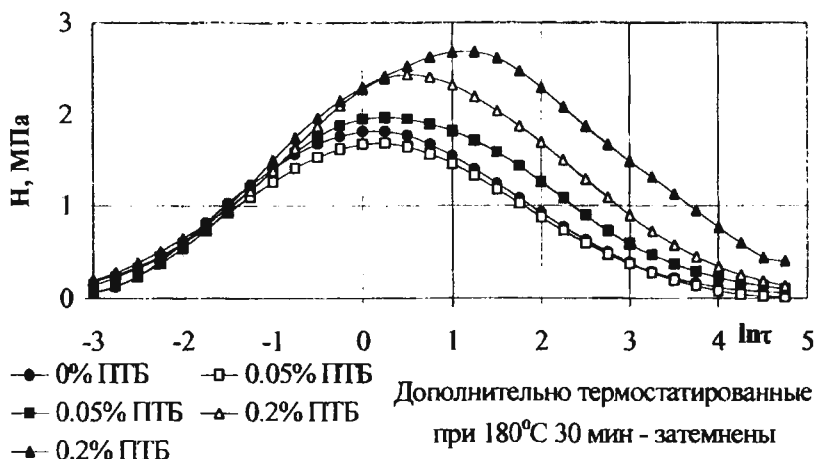


Рисунок 2.6 Спектры РДР ПНД марки 276, сшитого пероксидом третбутила. $T=150^{\circ}\text{C}$, капилляр $1 \times 30 \text{ мм}$, $\dot{\gamma} = 12 \text{ с}^{-1}$

Метод РДР является чувствительным способом контроля изменения молекулярной подвижности на всех стадиях процесса пероксидной сшивки, вплоть до потери текучести (рис 2.6) и, следовательно, может быть использован для исследования сшивки при переработке.

3. Полиолефиновые каучуки и резиновые смеси.

Этиленпропиленовые каучуки (ЭПК) продолжают ряд сополимеров этилена, которые при содержании высших олефинов более 20% представляют собой эластомеры. Молекулярные характеристики полиолефиновых каучуков СКЭП, СКЭПТ и бутилкаучуков (БК) существенно влияют на технологичность композиций и физико-механические свойства изделий. При оценке ММ и ММР сополимеров растворными методами исследователи встречаются с наложением двух типов распределения, обусловленных дисперсией и ММ и состава, проблемами плохой растворимости ЭПК и отделения геля. Спектры РДР представляются удобным методом исследования ЭПК.

С целью формирования представлений о типовых формах спектров РДР высококачественных ЭПК исследованы 13 марок каучуков авторитетных производителей (Enichem и DSM) с различными молекулярными характеристиками, определенными методом ГПХ. После обработки функции падения давления по универсальной методике, использованной в данной работе, спектры N имеют, как правило, гладкую колоколообразную форму (см. рис.1.1) Такая форма спектров свидетельствует об отсутствии макронеоднородностей порядка 30мм^3 (объем капилляра) и дефектов молекулярной структуры в виде сшитых структур.

Ширина спектров $N(\ln t)$ хорошо согласуется с данными M_w/M_n . На положение правой, нисходящей ветви спектра РДР, решающее влияние оказывает M_w , а самые длительные релаксационные процессы отражают населенность самой высокомолекулярной фракции. Скорость самых быстрых релаксационных процессов, наблюдаемых методом РДР, кроме M_n , существенно зависит от M_w . В соответствии с представлениями об эффекте сцепления, изложенными в главе 1, высокомолекулярные фракции замедляют релаксацию относительно низкомолекулярных фракций. Поэтому без контроля ширины ММР нельзя даже качественно анализировать влияние M_n на относительно быстрые релаксационные процессы в расплавах ЭПК. Зато для каучуков с подобными ММР существует тесная связь M_n и τ_n .

Стабильность формы спектров РДР при пластикации подтверждает отсутствие геля и сетки слабых связей в качественных каучуках. Информация о спектрах качественных ЭПК в дальнейшем используется в качестве базовой.

В производстве резиновых изделий, камер и шин полиолефиновые каучуки очень редко используют в чистом виде. При переработке молекулярная структура каучуков естественно меняется, причем наряду с деструкцией и структурированием на молекулярную подвижность в резиновых смесях очевидно должны влиять ингредиенты. Показано, что обширная информация о молекулярной подвижности каучуков и ее изменениях при введении ингредиентов и на начальных стадиях вулканизации, представляющая большой интерес для исследователей и технологов, может быть получена методом РДР.

Развитие процессов сшивки на ранних стадиях вулканизации удобно наблюдать на спектрах РДР (рис. 3.1) по увеличению высоты спектра и равномерному сдвигу вправо нисходящей ветви, а также по закономерному увеличению характерных времен релаксации.

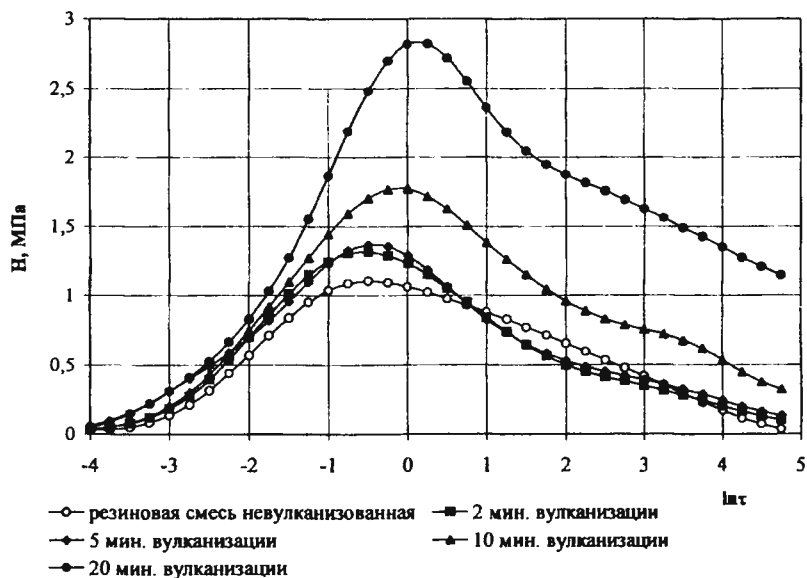


Рисунок 3.1 Изменение спектров РДР в процессе смоляной вулканизации диафрагменной резиновой смеси при 180°C Условия испытаний: капилляр 2x32мм, T = 100°C, $\dot{\gamma}_n = 1.5c^{-1}$.

Проблема квалифицированной утилизации резин окончательно не решена, несмотря на значительные успехи в деструкции вулканизатов. Одна из причин затрудняющих применение деструктатов - недостаток информации об их структуре. Анализ спектров РДР деструктатов смоляных вулканизатов показал, что под действием β -облучения образуется значительная фракция олигомеров, пластифицирующих деструктат. Молекулярная подвижность высокомолекулярных полимерных компонентов деструктата мало изменяются с увеличением дозы облучения, но их доля падает. В механически деструктурированных резинах в большей мере сохраняются крупные, эластически активные молекулы и образуется меньше низкомолекулярной фракции, чем в радиационных деструктатах. Механические деструктаты стабильнее при переработке (рис. 3.2).

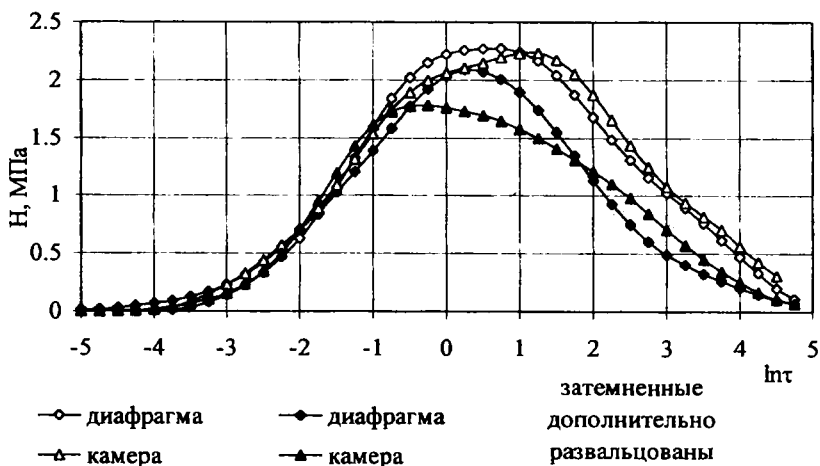


Рисунок 3.2 Спектры РДР механически деструктурированных диафрагм и варочных камер. Условия испытаний: капилляр 2x32мм, $T = 100^{\circ}\text{C}$, $\dot{\gamma}_n = 1,5\text{c}^{-1}$.

Особенности структуры вторичных резиновых смесей, полученных механическим и радиационным способом, определяют технологию и наиболее рациональные направления их применения: конструкционные изделия и мастики, соответственно.

4. Структура и свойства эластичных смесей полиолефинов.

Эластичные композиции полиолефинов представляются наиболее перспективным классом смесей, поскольку могут эффективно заменить обычные гидроизоляционные материалы, линолеум и резины. Традиционным способом достижения желаемых свойств смесей является подбор компонентов композиции и их оптимальных соотношений. В связи с освоением промышленного производства широкого ассортимента полиолефинов становится реальным целенаправленный дизайн термопластичных эластомеров (ТПЭ) из полимерных компонентов нужной структуры.

В результате статистического анализа были выявлены значимые факторы и получены математические модели зависимости механических свойств наполненных смесей от актуальных молекулярных характеристик полимеров и соотношения этилен/пропилен в каучуках. Для упрощения практического применения изученных закономерностей получены также математические модели, в которых в качестве оценок ММ использовали вязкость расплавов полиолефинов.

В исследованном диапазоне варьирования структуры полимеров лучшие механические характеристики имеют наполненные композиции, полученные из полиолефинов с высокими значениями M_n и M_w . При этом заметно негативное влияние на прочность ТПЭ самых высокомолекулярных фракций каучука, характеризуемых M_z . Возможно этот эффект объясняется проблемами диспергирования и растворения каучуков, содержащих наиболее высокомолекулярные фракции в полиэтилене. Ухудшением условий диспергирования полимеров можно объяснить и заметное ослабление зависимости упруго-прочностных свойств ТПЭ от ММ и вязкости полимеров в области их больших значений. Максимальные значения ММ (вязкости) каучука или полиэтилена, выше которых начинается ухудшение свойств ТПЭ, были вычислены дифференцированием соответствующих уравнений, связывающих характеристики структуры и упруго - прочностные показатели.

Принято считать, что лучшие свойства имеют композиции, полученные из полимеров с близкой вязкостью. Показано, что для достижения наиболее высоких значений упруго-прочностных показателей исследованных ТПЭ, оптимальная вязкость каучуков должна значительно превышать вязкость пластиков, измеренную в изотермических

условиях. Эти закономерности понятны, если предположить, что фазовая структура ТПЭ формируется в период, когда плавление ПЭ не завершилось и его эффективная вязкость остается выше изотермической.

Хорошо заметное влияние соотношения сомономеров в каучуках на свойства композиций естественно объяснить улучшением взаимной растворимости каучука и полиэтилена при увеличении содержания этилена в макромолекулах каучуков. Прослеживается также совместное влияние увеличения ММ и содержания этилена. Увеличение содержания этилена в каучуках сравнительно малой молекулярной массы неэффективно.

Уровень прочности композиций, естественно, задается кристалличностью исходных полиолефинов, поэтому прочность композиций с ПНД выше, чем с ПВД. Этот эффект в значительной мере компенсируется лучшей совместимостью ПВП с каучуками, что повышает конкурентоспособность более технологичных композиций на основе ПВД. С помощью математических моделей может быть проведен выбор оптимальных пар каучуков и пластиков, сочетающих технологичность с высокими упруго-прочностными показателями.

Влияние характеристик ПНД на прочность сварных соединений оказалось статистически незначимым. В отличие от упруго-прочностных показателей, свариваемость теснее связана с вязкостью каучука, чем с его молекулярными массами.

Прочность сварных соединений смесей ЭПК с ПВД существенно ниже, чем ТПЭ на основе ПНД. Поскольку величины ММ ПНД неактуальны, преимущества ПНД заключаются исключительно в более высокой кристалличности.

Определяя кратковременные свойства можно быстро получить оценки совместимости, что удобно для исследований. В практическом отношении, более важны показатели долговечности ТПЭ (τ_p). В условиях эксплуатации листовых ТПЭ разрушения носят хрупкий характер, поэтому для исследования подбирали условия, ускоряющие хрупкое разрушение и, вместе с тем, исключают пластическое течение материала. В первом приближении, универсальными (подходящими для всех исследованных композиций) условиями, оказались: напряжение 0,4МПа и температура 70°C.

В таблице 4.1 сведены результаты испытаний наполненных смесей полиэтиленов со СКЭПТ-50

Таблица 4.1

Влияние свойств полиэтилена на долговечность ТПЭ.

Марки полиэтиленов	Свойства полиэтиленов		Долговечность τ_p
	Плотность, кг/м ³	Вязкость, кПа·с	
ПНД 273-79	958	18,92	> 12000
ПНД 276	960	8,44	3200
ПНД 277	961	2,41	2000
ПВД 15803-020	920	5,45	400

Вязкость η_n определяли при скорости сдвига $3,6\text{с}^{-1}$ при 150°C .

Большая кристалличность ПНД придает композициям на его основе высокую стойкость к длительному воздействию растягивающих напряжений. В ряду марок ПНД очевидны преимущества наиболее высокомолекулярной марки 273. Следует отметить, что если для кратковременных свойств ТПЭ и их свариваемости различия молекулярной структуры ПНД 273 и ПНД 276 были малоактуальны, то долговечность ТПЭ оказалась весьма чувствительна к различиям в населенности наиболее высокомолекулярных фракций этих полиэтиленов. Очевидно, только наиболее высокомолекулярные фракции ПНД марки 273 способны играть роль механически активных проходных цепей в условиях длительного нагружения, когда время наблюдения оказывается больше времени релаксации менее крупных макромолекул.

Композиции СКЭПТ-50 с ПВД многократно уступают композициям на основе ПНД по долговечности. Рассмотрим возможность улучшения этого важнейшего эксплуатационного показателя ТПЭ в результате подбора оптимальной структуры каучука. Корреляционный анализ показал, что в отличие от кратковременных свойств, долговечность ТПЭ, как и свариваемость, теснее связана с вязкостью каучука, чем с ММ.

Максимальная долговечность ТПЭ в условиях хрупкого растрескивания достигается при соотношении вязкостей каучука и ПВД примерно 5:1 и содержании этиленовых звеньев в каучуке (Et) более 0,6 (рис.4.1).

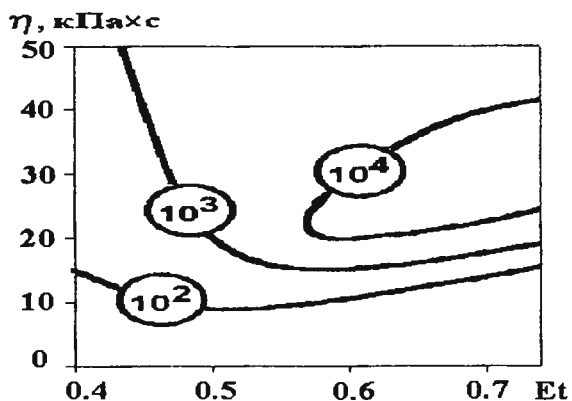


Рисунок.4.1
Зависимость τ_r (линии равного уровня) ПЭ на основе ПВД от вязкости ЭПК η и содержания этилена Et.

Особый интерес вызывают синергические эффекты - превышения величин механических показателей смесей аддитивных значений. Случайно выбранные смеси обычно проявляют антагонизм. Полученные результаты наводят на мысль о том, что антагонизм ПЭ и ЭПК не является общей закономерностью для смесей этих классов полимеров. Показано, что целенаправленно выбирая исходные компоненты с соответствующими молекулярными характеристиками, можно управлять синергическими эффектами. Специально выбранные для изучения синергизма каучуки располагались в противоположных концах ряда промышленных этилен-пропиленовых каучуков (по M_n и соотношению мономеров) и являлись характерными представителями своих подгрупп каучуков.

Увеличение содержания ПНД в смеси приводит к повышению прочности композиции (рис. 4.2). Но для композиций на основе относительно низкомолекулярного СКЭП Dutral 043 прочность и относительное удлинение при разрыве значительно ниже аддитивного значения во всем диапазоне изменения концентраций полимеров. Максимальное отклонение наблюдается при соотношении полимеров 50:50.

Напротив, прочность композиций на основе СКЭПТ Keltan 5508 при всех соотношениях компонентов превышает аддитивные значения. Наиболее сильный относительный синергический эффект наблюдается при равных концентрациях полимеров.

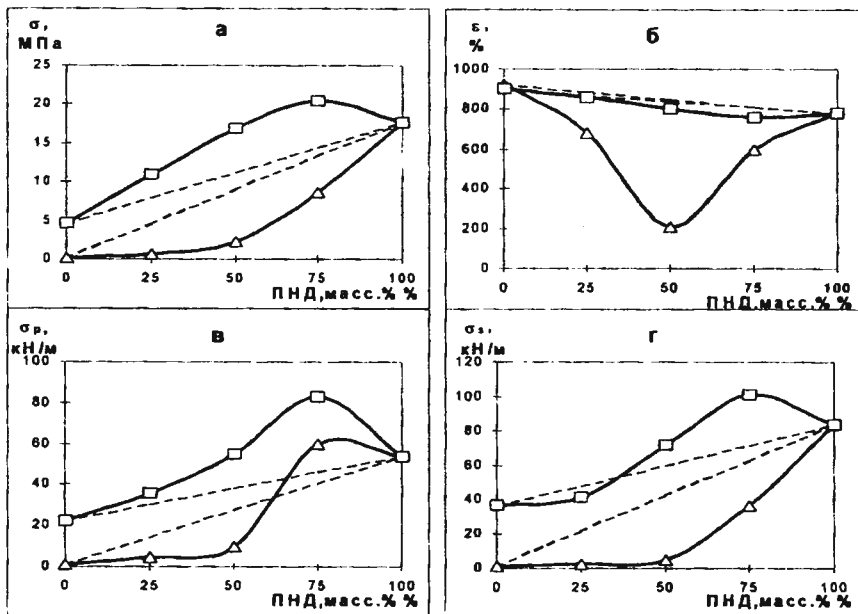


Рисунок.4.2 Влияние концентрации ПНД 273-79 в смеси со СКЭПТ Keltan 5508 ($M_n=82 \times 10^3$ $M_w=180 \times 10^3$ $M_z=360 \times 10^3$) - (□) или СКЭП Dutral 043 ($M_n=40 \times 10^3$ $M_w=110 \times 10^3$ $M_z=175 \times 10^3$) - (Δ) на свойства композиций смесей, наполненных 30 м.ч. каолина, а) σ - предел прочности при разрыве, МПа; б) ϵ , - относительное удлинение при разрыве, %; в) σ_r - сопротивление раздиру, кН/м; г) σ_c , - прочность при расслоении сварного шва кН/м.

Зависимости сопротивления раздиру основного материала и расслаивания сварных соединений ТПЭ при увеличении содержания ПНД изменяется подобно прочности при разрыве, но зависимость приобретает S-образную форму и экстремальный характер зависимости более выражен. При достижении максимума, при соотношении Keltan 5508: ПНД = 25:75, фактическое сопротивление раздиру вдвое превышает расчетные, аддитивные значения.

В результате наполнения ПНД смесью технического углерода и каолина, механические свойства композиции ухудшаются настолько значительно, что наполненный ПНД в значительной мере теряет

техническую ценность. Фактические значения механических показателей смесей ПНД со СКЭПТ Keltan 5508 улучшаются при наполнении и значительно превышают аддитивные значения. Свойства ненаполненных смесей ПНД близки к аддитивным.

Проявления синергизма отмечены как в ненаполненных смесях ПВД, так и в композициях, наполненных техническим углеродом и каолином. Максимум прочности в наполненных ТПЭ смещается в сторону больших концентраций каучука (50 м.ч.) по сравнению с ненаполненными. Лучшие прочность на раздир и свариваемость наблюдаются при соотношении ПВД : СКЭПТ = 75:25.

Значительные синергические эффекты оптимальной пары полиолефинов достигаются суммированием нескольких физических эффектов. По данным электронной микроскопии синергические смеси отличаются от антагонистических более высокой дисперсностью. ДСК показала, что СКЭП Dutral 043 угнетает кристаллизацию полиэтилена, напротив, в смеси со СКЭПТ Keltan 5508, степень кристалличности увеличивается. Данные ЯМР свидетельствуют в пользу высокой взаимной растворимости полимерных компонентов синергических смесей.

Синергические смеси по прочности сравнимы с резинами. Таким образом, целенаправленный подбор исходных полимеров с оптимальными молекулярными характеристиками позволяет значительно расширить сферу применения смесевых ТПЭ.

Достоинства полимерных композиций в полной мере реализуются при оптимальной технологии их переработки. В процессах переработки смесей, в зависимости от условий возможны значительные изменения молекулярных характеристик, которые следует оценивать не менее детально, чем для нативных полимеров. Показано, что спектр РДР смеси ПЭ и ЭПК расположен между спектрами составляющих, вклад которых близок к аддитивному. В результате введения наполнителей спектры закономерно смещаются в сторону больших времен релаксации, причем эффект активного наполнителя – технического углерода, значительно сильнее, чем неактивного каолина. Влияние смеси наполнителей на релаксацию в полимерной матрице суммируется. Положение максимума и нисходящих ветвей спектров смесей относительно оси времен релаксации обусловлено ММР каучука и ПЭ.

Поскольку спектральная функция N , при постоянном составе смеси, зависит от молекулярных характеристик исходных компонентов, логично, на основании анализа спектров РДР, судить о процессах деструкции и сшивки в наполненных смесях.

Кривые зависимости физико-механических показателей смесей СКЭПТ 50 и ПНД от работы смещения имеют экстремальный характер с оптимумом удельной работы в области 3-5 кДж/г.

Оптимум зависимости прочности при разрыве смеси СКЭПТ 50 с ПВД наблюдается при удельной энергии смещения около 7 кДж/г. Относительное удлинение при разрыве постоянно увеличивается с ростом работы смещения в исследованном диапазоне условий переработки.

Свойства ТПЭ, полученных из компонентов с недостаточной молекулярной массой могут быть существенно улучшены путем подшивки каучука (создания редких поперечных связей, не образующих непрерывную сетку). Оптимальные дозировки сшивающих агентов или радиационная сшивка позволяют улучшить упруго-прочностные свойства ТПЭ за счет увеличения эффективной ММ каучука.

При получении динамических термоэластопластов (ДТЭП), каучуковая фаза вулканизуется в термопластичной среде в процессе смещения компонентов. В соответствии с выбранной стратегией оптимизации изучено влияние вязкости термопласта на упруго-прочностные свойства ДТЭП, полученных вулканизацией СКЭПТ или бутадиен-нитрильного каучука в среде полиэтилена. Показано, что сравнительно низковязкие ПВД представляют собой неблагоприятную среду для динамической вулканизации, а свойства ДТЭП, вулканизованных в среде разных марок ПНД, улучшаются с ростом вязкости полиэтилена.

Каучуки - самые дорогие компоненты ТПЭ, поэтому естественно стремление заменить первичные каучуки на деструктаты резин; при этом важен и экологический аспект утилизации отслуживших резин. Лучшие свойства имеют композиции из деструктатов, полученных механической обработкой или облучением малыми дозами и содержащих наибольшие концентрации высокомолекулярной полимерной фракции. Эта тенденция совпадает с закономерностями, отмеченными для смесей первичных материалов.

5. Термомеханодеструкция и стабилизация композиций полиолефинов.

Известно, что при переработке, в условиях недостатка кислорода, ПНД сшивается, причем главную роль в процессах сшивки играют алкильные радикалы. Разветвленные макромолекулы и сшитые структуры негативно влияют на показатели длительной прочности полиэтилена. Тем не менее, акцепторы алкильных радикалов не включены в состав традиционных промышленных стабилизирующих систем экструзионных полиэтиленов.

Переработка композиций проводилась в специально подобранных условиях, позволяющих выявлять различия эффективности стабилизирующих систем, которая оценивалась сравнением спектров РДР. Спектр исходного полиэтилена базовой марки 273 имел правильную колоколообразную форму, которая в результате переработки без стабилизаторов значительно искажается: левая ветвь смещается в область малых времен релаксации в результате деструкции, а на правой ветви появляется внушительное плечо обусловленное интенсивной сшивкой. Добавление традиционных индивидуальных антиоксидантов и смесей ловушек пероксидных радикалов с разрушителями гидроперекисей приводит к уменьшению интенсивности процессов деструкции и сшивания, но не устраняет сшивку полностью. В результате введения в стабилизирующую систему акцептора алкильных радикалов был достигнут желаемый эффект: судя по спектрам РДР реакции сшивки при переработке экструзионного ПНД оказались подавлены.

В тех же условиях переработки происходит значительная деструкция нестабилизированного СКЭПТ, хорошо заметная по уменьшению высоты спектра РДР и смещению правой ветви влево. Признаков сшивки при этом не наблюдается. Роль стабилизирующих систем в каучуке сводится к замедлению деструктивных процессов. Существенных различий между эффективностью использованных стабилизаторов не обнаруживается.

Форма спектра РДР смеси ПВД со СКЭПТ слабо зависит от режимов смешения и экструзии. По мере ужесточения режима переработки смеси ПНД со СКЭПТ деструкция преобладает в области средних молекулярных масс, а сшивка увеличивает долю самых высокомолекулярных фракций. За этот интегральный результат основную ответственность несет ПНД.

6. Применение разработанных методик и результатов исследований.

С применением описанных выше оперативных и точных авторских методик проводилась серия промышленных технологических экспериментов. При этом исследовалось влияние режима компаундирования ПНД и экструзии труб из него, и осуществлялся альтернативный контроль ПНД при выпуске экспериментальных композиций.

Результаты исследований долговечности ПНД и сварных соединений из различных марок ПНД использованы в ОКР, при организации производства емкостей и контейнеров, и строительстве ПЭ нефтепромысловых трубопроводов. Установленные закономерности легли в основу нормативных документов. Наиболее важные из них: “Руководство по технологии монтажа трубопроводов из полиэтиленовых труб на нефтегазопромыслах” ВНИИСПТнефть. Уфа.1986г. и “Сварные стыковые соединения полиэтиленовых труб, технические требования, правила приемки, методы испытаний” РТМ 0203534-22-1-90 НПО “Пластик” Москва, 1990г. Выданы исходные данные на проектирование ряда аппаратов для сварки ПЭ труб и соединительных деталей. Разработан и внедрен комплект НТД по производству узлов и соединительных деталей трубопроводов. Разработана специальная технология сварки гофрированных труб, литых и выдувных деталей при изготовлении термоконтэйнеров.

Спектры РДР и их анализ использованы Нижнекамским НХК в комплексе НИР и ОКР, выполненном с целью повышения качества СКЭПТ.

Разработана серия рецептур, технология производства и применения термопластичного гидроизоляционного материала (КМ-ТЭП) на основе смесей полиолефинов.

7. Объекты, методы исследований и расчеты.

Приведены актуальные характеристики использованных веществ и методики их препарации. Описаны новые методы исследований и сделаны ссылки на стандартные методики. Представлены алгоритмы и примеры расчетов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получены новые решения в области оптимизации комплекса механических свойств технически важных полиолефиновых композиций. В основе использованного подхода лежит **выявление** тех компонентов молекулярной структуры полиолефинов, которые оказываются механически пассивными в условиях эксплуатации изделий, и последующая **оптимизация** концентрации механически активных макромолекул.

Разработаны направления реализации установленных закономерностей, основными из которых являются: целенаправленное снижение концентрации механически пассивных макромолекул, увеличение ММ компонентов с недостаточной ММ, научно обоснованная технология переработки композиций в присутствии стабилизирующих систем, сохраняющих механически активные макромолекулы.

2. Дизайн структуры материалов выполнен на основании реологических характеристик, полученных авторскими методами, данных физико-химических методов анализа (преимущественно ГПХ) и стандартизованных показателей (ПТР, вязкость по Муни, плотность, соотношение мономеров и т.п.)

3. Создана новая реологическая система оценки молекулярной структуры полиолефинов, дополняющая традиционные физико-химические и промышленные методы контроля.

Разработан новый метод исследования расплавов полимерных материалов (метод РДР). Метод основан на обработке данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра после остановки движения поршня. Установлена и количественно охарактеризована корреляция средних ММ полиолефинов со временами релаксации, полученными методом РДР. Данные, полученные методом РДР, использованы в качестве универсального источника информации о структуре полиолефинов, их смесей и наполненных композиций.

Разработана специальная методика прогнозирования долговечности ПНД по показателям высокоэластического срыва течения расплава.

4. Впервые установлена связь долговечности сварных соединений с характеристиками ПНД. Показано, что оптимизация молекулярной структуры ПНД, проведенная на основании сбалансированных данных авторских и традиционных методов исследования, позволяет многократно увеличить надежность полиэтиленовых труб и их сварных соединений в условиях длительного воздействия напряжения, характерных для их эксплуатации.

5. В смесях полиолефинов оптимальной структуры обнаружены сверхаддитивные эффекты. Прочность синергических смесей значительно (на десятки процентов) превышает аддитивные значения. Установлены молекулярные характеристики каучуков и пластиков, обеспечивающие высокий уровень упруго-прочностных свойств их смесей. Основные требования к структуре этилен-пропиленового каучука - максимальные M_n (более 80000) и узкое ММР при концентрации этиленовых звеньев в каучуке около 70%. Фракции каучука, характеризующиеся $M_n < 70000$ - механически пассивны. Высокую длительную прочность смесей обеспечивают только самые высокомолекулярные фракции ПНД и каучука, которые способны выполнять функции механически активных проходных цепей при длительном нагружении.

6. Показано, что научно-обоснованная оптимизация технологических параметров переработки смесей, опирающаяся на данные РДР, является реальным способом улучшения упруго-прочностных свойств смесей полиолефинов. Подшивка смесей уменьшенными дозировками вулканизирующих агентов или β - излучением, увеличивающая концентрацию механически активных компонентов молекулярной структуры, позволяет повысить упруго-прочностные показатели композиций.

7. Методом РДР оценена эффективность стабилизирующих систем при переработке полиолефинов. Показано, что традиционные антиоксиданты и их смеси недостаточны для ингибирования сшивки ПНД, которая надежно блокируется стабилизирующими системами, включающими акцепторы алкильных радикалов (например, лактон НР).

8. Принципы дизайна композиций полиолефинов, с применением авторских методик, изложенных в настоящей работе, использованы при разработке и освоении производства новых композиций экструзионных ПНД (ПЭ63, ПЭ80 и ПЭ100), полиэтиленовых труб и соединительных деталей из них, при совершенствовании технологии производства СКЭПТ, а также при разработке эластичных композиций.

9. Установленные закономерности легли в основу серии разработок НТД на применение полиэтиленовых труб при сооружении трубопроводных систем, изготовлении емкостей, контейнеров, узлов трубопроводов. На основании разработок и с целью их внедрения организовано производство установок для сварки ПЭ труб.

10. В результате внедрения работ, изложенных в диссертации, получен значительный экономический эффект, в том числе получен разовый эффект более 120 млн. руб. и годовой эффект свыше 130 млн. руб. в год.

Условные обозначения и сокращения

- БК – бутилкаучук,
БМП – бимодальный полиэтилен высокой плотности,
ГПХ – гелепроникающая хроматография,
ДТЭП – динамические термоэластопласты,
ДЦПД – дициклопентадиен
ДХП – длительная хрупкая прочность,
ММ_z – средние молекулярные массы, М_n, М_w, М_z, М_{z+1} (г/моль)
ММР – молекулярно-массовое распределение,
ПТР₅ – показатель текучести расплава при 190°C и нагрузке 5кг,
ПЭ, ПВД, ПНД, ПНДП, ПНДБ – полиэтилен, полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, ПНД – сополимер этилена с пропиленом, ПНД – сополимер этилена с бутиленом,
РДР – ”релаксация давления расплава”, условное название метода изучения молекулярной подвижности в расплавах полимеров,
СКЭП – синтетический каучук этилен-пропиленовый,
СКЭПТ – синтетический каучук этилен-пропилен-диеновый,
ТПЭ – термопластичные эластомеры,
ТЭП – термоэластопласты,
ЭПК – этиленпропиленовые каучуки: СКЭП и СКЭПТ,
А – амплитуда автоколебаний напряжения сдвига (кПа),
А_p – расчетные значения, $A_p = f(\eta_{12}, D)$,
ΔА – допустимые отклонения экспериментальных значений А от расчетных А_p,
D – разбухание экструдата при $\dot{\gamma} = 120 \text{ с}^{-1}$ (%),
Et – концентрация этиленовых звеньев в ЭПК,
F – функция падения давления (МПа), если F = P(t), и безразмерная величина, если F = P(t)/ P₀,
H, H(τ) – спектр РДР, (МПа), если F = P(t), и безразмерная величина, если F = P(t)/ P₀,
P, P(t), P₀ – давление, текущее давление, давление в цилиндре до остановки движения поршня (МПа),
T – температура, (°C)
t – безразмерное время, полученное делением текущего времени наблюдения, измеренного в секундах, на t₀=60 сек,
α – степень кристалличности,

$\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}_0$, $\dot{\gamma}_c$ – скорость сдвига, скорость сдвига начальная, в момент остановки движения поршня, скорость сдвига при начале высокоэластического срыва, (c^{-1})

$\dot{\gamma}_{ср.}$ – значения $\dot{\gamma}_c$, рассчитанные по уравнению $\dot{\gamma}_{ср.} = f(\eta_{12})$, (c^{-1}),

$\Delta \dot{\gamma}_c$ – допустимые отклонения экспериментальных значений $\dot{\gamma}_c$ от расчетных $\dot{\gamma}_{ср.}$ (c^{-1}),

η , η_{12} – вязкость, вязкость при $\dot{\gamma} = 12c^{-1}$, (кПа с)

τ – время релаксации, (подобно t , безразмерное),

$\tau_0, \tau_w, \tau_z, \tau_{z+1}$ – характерные времена релаксации, (безразмерные),

τ_p – долговечность образцов под нагрузкой, безразмерное время, полученное делением долговечности, измеренной в секундах, на $\tau_0=60$ сек,

τ_c – долговечность сварных соединений под нагрузкой, безразмерное время, полученное делением долговечности, измеренной в секундах, на $\tau_0 = 3600$ сек,

σ – напряжение (МПа).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Серебренникова Т.А., Кимельблат В.И., Лялина Н.А., Юденков И.М. Исследование методом ЯМР диффузии нефтепродуктов в стенку ПЭ трубы //Пласт. массы. № 2.-1988.- С.27,28.
2. Кимельблат В.И., Серебренникова Т.А., Черезов С.В., Юденков И.М. Стойкость труб из ПЭНД к действию агрессивных сред //Пласт. массы.- № 2.-1988.-С.49-52.
3. Кимельблат В.И., Серебренникова Т.А., Черезов С.В., Юденков И.М. Влияние качества сырья на эксплуатационные свойства ПЭ труб //Пласт. массы.-№2.-1988.-С.45,46.
4. А.с.№1778624 СССР. Способ оценки качества трубных марок полиэтилена низкого давления / Карп М.Г., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Евсеева Т.П. от 1.08.92г.

5. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г. Реологический подход к исследованию полиэтилена// Тезисы докл. Международного регионального симпозиума по реологии.-Саратов.-1994.-С.42.
6. Попова Г.Г., Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Габдрашидов Р.Р. Получение и свойства маслобензостойкого термоэластопласта на основе нитрильного каучука и полиэтилена методом динамической вулканизации//Тезисы докл. 2 Российская научно - практическая конференция резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности" –Москва.- 1995.-С.56.
7. Kimelblat V., Volfson S., Chebotareva I. Method for estimating the stabiliser effectiveness by melt pressure relaxation. // Book of abstracts Ninth International conference on mechanics of composite materials, Riga, 1995, p78.
8. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Малышева Т.В. Шмакова О.П. Влияние характеристик исходных полиолефинов на технологичность и свойства смесевых термоэластопластов.//Тезисы. докл. 3 Российская научно - практическая конференция резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности". - Москва.-1996.- С.191.
9. Хусаинов А.Д., Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Структура смесевых и динамических термоэластопластов. //там же С.189,190.
- 10.Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г., Черезова Е.Н., Мукменева Н.А., Хакимов М.Г. Сравнительная оценка эффективности стабилизаторов этиленпропиленового каучука в условиях термомеханодеструкции. //3 Российская научно - практическая конференция резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности". Новые каучуки. Сборник докладов. М.: НИИШП.-1996.-С.79-83.
- 11.Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г. Применение спектров релаксации давления для решения практических задач технологии переработки полимеров// Тезисы докл..18-й Симпозиум по реологии.-Москва.-1996.-С.32.
- 12.Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г. Прогнозирование эксплуатационных качеств экструзионного полиэтилена низкого давления по реологическим характеристикам// Механика композитных материалов №4.-1996.-С.558-563.
- 13.Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Малышева Т.В., Миннегалеев Р.Р.

- Термосвариваемый кровельный материал //Тезисы докл. Международной научно-технической конференции «Современные проблемы строительного материаловедения».- Казань.-1996.-С.48-50.
- 14.Попова Г.Г., Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Габдрашидов Р.Р. Получение и свойства динамического термоэластопласта на основе бутадиеннитрильного каучука и полиэтилена// Каучук и резина.- №2.-1996.-С.34-36.
 - 15.Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г., Хакимов М.Г. Исследование этилен-пропиленовых каучуков методом релаксации давления расплавов. //Тезисы. докл. 4 Российской научно - практическая конференция резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности".-Москва.-1997.-С.76.
 - 16.Кимельблат В.И., Малышева Т.В., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г., Гарипов Р.З. Структура деструктатов смоляных вулканизатов и ее влияние на свойства ТЭП на их основе. //там же С.253.
 - 17.Кимельблат В.И., Малышева Т.В., Вольфсон С.И., Рофман М.Е., Влияние технологических и структурных факторов на прочность сварных соединений смесевых полиолефиновых термоэластопластов. //там же С.42,43.
 - 18.Кимельблат В.И., Черезов С.В., Юденков И.М., Лялина Н.А. Влияние свойств полиэтилена низкого давления на долговечность сварных соединений //Механика композитных материалов.- №6.-1996.- С.842-847.
 - 19.Kimelblat V.I., Volfson S.I., Chebotareva I.G. Estimation of molecular characteristics of polymers by SPTR method and study of their influence on properties of compositions.// Book of abstracts Tenth international conference mechanics of composite materials.- Riga.- 1998.-P.37
 - 20.Kimelblat V., Volfson S.I., Rofman M.E., Malysheva T.V. Influence of structure of polyolefines on mechanical properties of thermoplastic elastomers and strength of their welded joints.// Book of abstracts Tenth international conference mechanics of composite materials. – Riga.- 1998.-P.38
 - 21.Volfson S.I. Kimelblat V. Malysheva T.V. The use of thermoplastic polymer compositions for producing sheet waterproof roof materials.// Book of abstracts Tenth international conference mechanics of composite materials.- Riga.-1998.-P.212.

22. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г. Влияние структуры полимеров на релаксацию давления расплавов и свойства полимерных композиций. // Структура и динамика молекулярных систем.- Сборник статей.- Часть 1.- Йошкар-Ола.: -МГТУ.- 1998.- С.116-120.
23. Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г., Хакимов М.Г. Спектры времен релаксации давления расплавов полимеров, блоксополимеров и их практическое применение. // Механика композитных материалов.- №4.-1998.-С.531-538.
24. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г., Мальшева Т.В. Получение оценок молекулярных характеристик полимеров методом спектров времен релаксации давления и изучение их влияния на свойства композиций. // Механика композитных материалов.- №5.-1998.-С.691-698.
25. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г., Хакимов М.Г. Исследование этилен-пропиленовых каучуков методом релаксации давления расплавов. // Каучук и резина.- №2.- 1998.-С.16-18.
26. Volfson S.I., Kimelblat V.I., Chebotareva I.G., Khakimov V.G. Spectra of pressure relaxation times of polymer and copolymer melts and their practical use // Mechanics of Composite Materials.- V.34, №.4.-1998.- P.387-392.
27. Kimelblat V.I., Volfson S.I. Chebotareva I.G. Malysheva T.V Estimation of the molecular characteristics of polymers by the SPRT method and study of their influence on the properties of compositions. // Mechanics of Composite Materials.- V.34, №.5.-1998.-P.495-500.
28. Volfson S.I., Kimelblat V.I., Nabiullin R.R., Musin I.N. Relation of Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Composition and Vulcanizates with Molecular and Rheological Properties of Polymers // Abstracts. Sixth European Symposium on Polymer Blends.- Germany.- Mainz.-1999.-P.77,78.
29. Мусин И.Н., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И. Структура, реологические свойства полимеров и характеристики полученных из них смесей. // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей.- Вып. 6. Казань. : КГУ.- 1999.-С. 111-114.
30. Мусин И.Н., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И. Влияние наполнителей на свариваемость полиолефиновых ТЭП. // Тезисы докл. 5 Международная конференция по интенсификации нефтехимических

- процессов "Нефнехимия-99".- Нижнекамск 1999.- Т.1.-С.150,151.
31. Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г. Вольфсон С.И. Исследование падения давления в расплавах наполненных полимерных композиций на основе насыщенных каучуков.// Там же.- С. 156.
 32. Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г. Вольфсон С.И. Курочкин Л.М. Расчеты молекулярных масс СКЭПТ по результатам реологических испытаний.//Там же.-С. 136.
 33. Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г. Вольфсон С.И. Влияние ингредиентов на релаксацию давления расплавов наполненных композиций на основе полиолефинов. //Тезисы докл. Шестая Российская научно-практическая конференция резинщиков. «Сырье и материалы резиновой промышленности».- Москва 1999.-С.87-89.
 34. Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г. Вольфсон С.И. Черезов С.В. Влияние структуры полиолефинов на долговечность изготовленных из них труб и их сварных соединений.// Материалы международной конференции "Долговечность и защита конструкций от коррозии строительство, реконструкция".-Москва.-1999.-с.332-339.
 35. Kimelblat V.I., Volfson S.I., Chebotareva I.G, Musin I.N. Estimates of polymer molecules size and studies of their influence on mechanical properties of thermoplastic elastomers. //Collection of papers. International Conference "Geometrization of Physics IV".- Kazan.-1999.- P.163-165.
 36. Волков И.В., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Мусин И.Н. Влияние технологических параметров получения ТПЭ на их структуру и свойства// Тезисы докладов 2 Всероссийской конференции молодых ученых. «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии».-Саратов.-1999.-С.180.
 37. Kimelblat V.I., Volfson S.I., Chebotareva I.G. Study of polymers and compositions using pressure relaxation of the melts.// Proceedings. International conferences on Strength durability and stability of materials and structures.- Panevezys.- Lietuva.- 1999.- P.264-269.
 38. Volfson S.I., Kimelblat V.I., Nabiullin R.R., Musin I.N., Structure-properties relation of polymeric compounds and dynamic thermoplastic elastomers.// Proceedings. International conferences on Strength durability and stability of materials and structures.- Panevezys.- Lietuva.- 1999.-P.270-275.

39. Kimelblat V.I., Volfson S.I., Musin I.N., Cheresov S.V. Longevity of the HDPE pipes welded joints and welding strength of compositions of polyethylenes.// Proceedings. International conferences on Strength durability and stability of materials and structures. - Panevezys.- Lietuva.- 1999.-P.162-166.
40. Volkov I.V., Kimelblat V.I., Volfson S.I. The influence of the work, extended on mixing and extrusion on properties of thermoplastic elastomer compounds.// Book abstracts XI International conference Mechanics of Composite Materials.- Riga.- 2000.- P.139.
41. Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г., Вольфсон С.И. Спектры времен релаксации давления расплавов наполненных эластомеров и термопластов// Тезисы докл. Второй Всероссийский Каргинский симпозиум "Химия и физика полимеров в начале XXI века".- Черноголовка.- 2000.- Часть 1.-С.42-43.
42. Мусин И.Н., Кимельблат В.И., Суханов П.П., Вольфсон С.И., Корреляция данных, полученных импульсным методом ЯМР и результатов механических испытаний смесевых термопластичных эластомеров.// Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей.- Вып. 7.- М.: ИФХ РАН,- 2000.-С.252-255.
43. Волков И.В., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И. Влияние типа стабилизирующей системы на изменение молекулярной структуры ПЭНД в процессе его термомеханодеструкции.// Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей.- Вып. 7.- М.: ИФХ РАН- 2000.-С.455-458.
44. Волков И.В., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Мусин И.Н. Влияние затраченной энергии смешения и экструзии на свойства термопластичных эластомерных композиций// Механика композитных материалов.-2000.- Т.36, N5.-С.679-690.
45. Кимельблат В.И., Хакимуллин Ю.Н., Мурузина Е.В., Чеботарева И.Г., Мурафа А.В., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Свойства нефтяных битумов, модифицированных термоэластопластами //Механика композитных материалов.-2000.- Т.36, N5.-С.691-700.

Соискатель



В.И. Кимельблат

Заказ 157

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

2-00