

PACS: 81.20.Sh

Г.С. Баронин<sup>1</sup>, А.М. Столин<sup>2</sup>, Ю.А. Ольхов<sup>3</sup>, К.В. Шапкин<sup>1</sup>,  
Д.В. Пугачев<sup>1</sup>, А.Ю. Крутов<sup>1</sup>, С.А. Иванов<sup>1</sup>, Ю.В. Канищева<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет  
ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН  
г. Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Институт 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;  $\Delta T$  – 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  $T_{\text{yield}}$  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

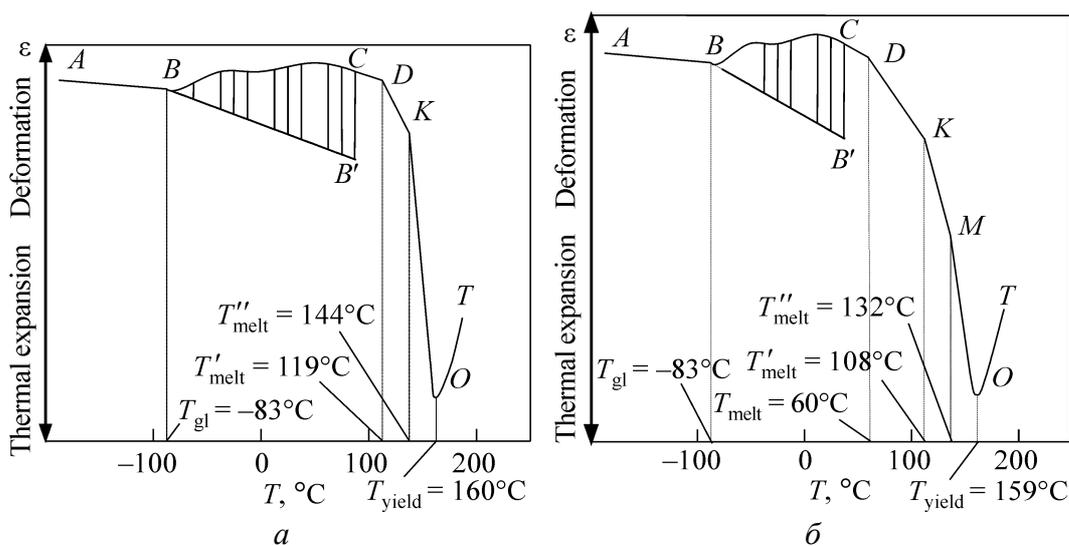


Рис. 1. ТМК АБС-сополимера, полученного ЖФЭ при  $T_{\text{extr}} = 463\text{--}483\text{ К}$  в режимах испытания образца параллельно (а) и перпендикулярно (б) вектору ЖФЭ

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-классеры 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)
$\phi_a$	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  $\phi_{cl} = 0.11–0.13$  в АБС после ЖФЭ до  $\phi_{cl} = 0.72–0.77$  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 ( $\phi_{cl} = 0.77$ ) 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

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

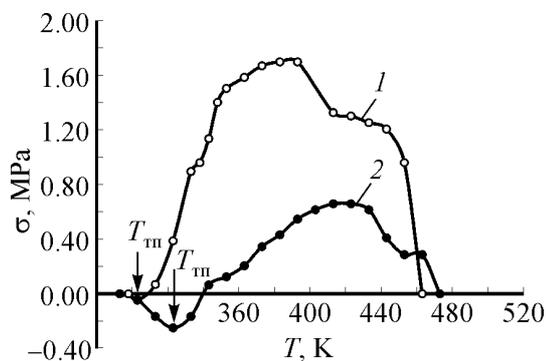
для стеклообразных

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

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  $20^{\circ}\text{C}$  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  $40^{\circ}\text{C}$  снижается  $T_{\text{melt}}$  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)