

УДК 678.01 : 53

## О РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

*M. A. Натов, E. Хр. Джагарова*

За последние годы наблюдается постоянно растущий интерес к смесям полимеров. Этот интерес полностью оправдывается тем, что смешение двух или более полимеров — самый простой и самый доступный, а иногда — самый эффективный метод модификации их свойств. Ввиду большого практического применения, которое нашли смеси полимеров, они представляют интересный объект для исследования с реологической точки зрения. Можно ожидать, что при смешении полимеров наряду с другими физико-механическими свойствами изменяются и их реологические свойства. Исследование реологических свойств смесей позволит оценить их поведение при переработке в изделия. Кроме того, реологические свойства смесей характеризуют структуру полимерного расплава, которая представляет несомненный интерес.

Реологические свойства некоторых индивидуальных полимеров, таких как полиэтилен, полизобутилен и др., хорошо изучены [1—4]. В самое последнее время появились также работы, относящиеся к реологическим характеристикам смесей из полиэтилена с различным молекулярным весом [5, 6] и смесей из поливинилхлорида и сополимеров стирола с малеиновым ангидридом [7]. Результаты этих исследований показывают, что с изменением состава смесей их вязкость плавно изменяется от значения вязкости одного компонента до значения вязкости второго компонента при сохранении зависимости

$$\lg \eta_{cm} = W_1 \cdot \lg \eta_1 + W_2 \cdot \lg \eta_2,$$

где  $W_{1,2}$  и  $\eta_{1,2}$  — весовая часть и эффективная вязкость соответствующего полимера,  $\eta_{cm}$  — эффективная вязкость смеси.

### Объекты исследования

Для исследования были подобраны модельные пары полимеров, уже нашедшие широкое практическое применение, состоящие из полиэтилена низкой и высокой плотности с полизобутиленом или с натуральным каучуком.

Использованный полиэтилен низкой плотности (ПЭ<sub>ни</sub>) (Celene DYNH-3, Италия) был переосажден из ксиола для удаления низкомолекулярных примесей, и его характеристическая вязкость в ксиоле при 81° равна 0,73 дL/g.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭ<sub>вы</sub>) был получен нами в лабораторных условиях, фракционирован по методике, описанной в работе [8]. Была использована фракция с характеристической вязкостью 1,05 дL/g при 105° в ксиоле.

Полизобутилен (ПИБ) (Orapol, ФРГ) был фракционирован по методике, описанной в работе [9]. Была использована фракция с характеристической вязкостью 3,0 дL/g при 20° в толуоле.

Натуральный каучук (НК) был пластицирован на вальцах в течение 5 мин. при 105° и после этого подвергнут фракционированию из толуолового раствора с помощью ацетона. Использовали фракцию с характеристической вязкостью 1,90 дL/g при 25° в бензole.

## Методика работы

Смеси из полиэтилена с полизобутиленом или натуральным каучуком получали двумя способами: 1) смешением их ксилольных растворов и испарением растворителя при атмосферном давлении при  $140^\circ$  и 2) смешением их ксилольных растворов и испарением растворителя под вакуумом при  $50$ — $60^\circ$  с последующим плавлением смеси под вакуумом. В обоих случаях реологические свойства расплавов характеризовались идентичными результатами.

Экспериментальные данные были получены при помощи капиллярного вискозиметра стандартных размеров, предназначенного для определения индекса расплава по методике [10].

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Текучесть смесей измеряли при различных температурах и нагрузках. В силу этого сочли необходимым вместо понятия «индекс расплава», относящегося только к стандартным условиям, ввести понятие «реологический индекс» (РИ). Это — количество полимера, в граммах, которое вытекает за 10 мин. из капилляра со стандартными размерами при определенном напряжении сдвига и определенной температуре установившегося процесса течения расплава. Реологический индекс, подобно индексу расплава [11—13], есть условная величина для оценки текучести (соответственно вязкости) полимеров. Он обратно пропорционален вязкости ( $RI = K / \eta$ ), а коэффициент пропорциональности ( $K$ ) специфичен для данной полимерной смеси и несущественно зависит от соотношения компонентов в этой смеси.

На рис. 1 даны зависимости реологического индекса от состава смесей ПЭ<sub>пп</sub> и полизобутилена при различных температурах и напряжениях сдвига. Кривые зависимости РИ от состава смесей отклоняются от аддитивной прямой. Эти результаты интересны для технологии переработки полимеров из их расплавов, так как показывают, что с прибавлением полизобутилена к полиэтилену может существенно повыситься вязкость, что желательно в некоторых случаях при переработке его в изделия, например, при экструзии.

На рис. 2 даны эти же зависимости для смесей из ПЭ<sub>вп</sub> и полизобутилена. Кривые зависимости РИ от состава также отклоняются от аддитивной прямой. При 40%-ном содержании полиэтилена в смеси наблюдается внезапное изменение плавного хода кривых. Это, вероятно, связано с некоторым структурированием в смесях.

Кривые зависимости реологического индекса от состава смесей показывают и разницу между смесями из ПЭ<sub>пп</sub> и ПЭ<sub>вп</sub> в отношении влияния температуры и напряжения сдвига на текучесть. Для смесей из полиэтилена низкой плотности, как и для самого ПЭ<sub>пп</sub>, характерно, что РИ возрастает быстрее с повышением температуры при данном напряжении, чем с увеличением напряжения при данной температуре. Для смесей, содержащих ПЭ<sub>вп</sub>, как и самого полимера, характерно обратное. Этот результат согласуется с выводами Глухова и Клаза [2] о том, что текучесть ПЭ<sub>пп</sub> может увеличиться, если повысится температура, в то время как расплав ПЭ<sub>вп</sub> более чувствителен к изменению давления.

Интереснее зависимость РИ от состава смесей, состоящих из полиэтилена и натурального каучука (рис. 3). Кривые, выражющие РИ как функцию состава, также отклоняются от аддитивной прямой, но имеют более сложный вид. Во всех случаях появляется максимум при 10%-ном содержании каучука. Максимумы выражены тем яснее, чем выше температура и напряжение сдвига в исследуемом интервале. Этот факт может быть использован при переработке полимеров в тех случаях, когда необходима высокая степень текучести расплава, например, при литье под давлением. Плавный ход кривых нарушается, кроме того, при 40%-ном содержании полиэтилена, так же как и в смесях с полизобутиленом.

Подобный ход реологического индекса наблюдается и в смесях ПЭ<sub>вп</sub> с

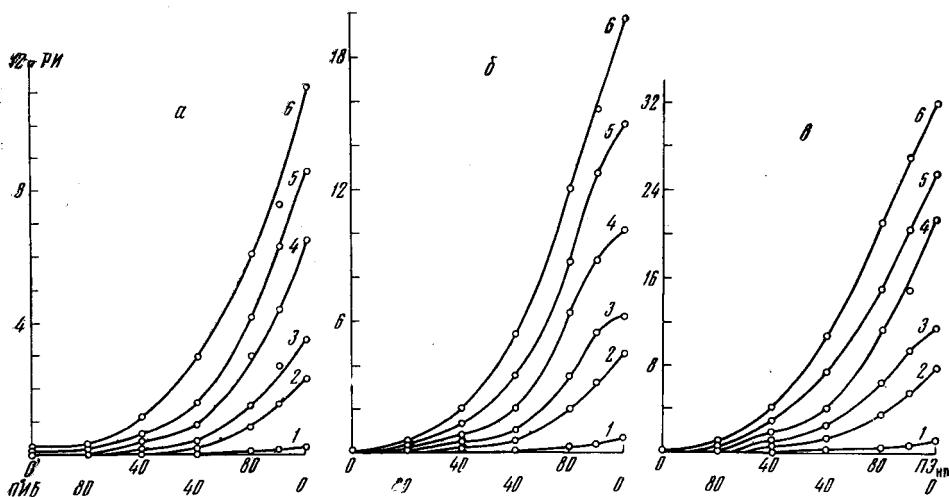


Рис. 1. Зависимость МИ от состава смесей ПЭ<sub>НП</sub> и ПИБ при температурах: а — 140, б — 160, в — 180° и напряжениях сдвига: 1—9,4·10<sup>4</sup>, 2—2,8·10<sup>5</sup>, 3—3,7·10<sup>5</sup>, 4—4,8·10<sup>5</sup>, 5—5,7·10<sup>5</sup> и 6—6,7·10<sup>5</sup> дин/см<sup>2</sup>

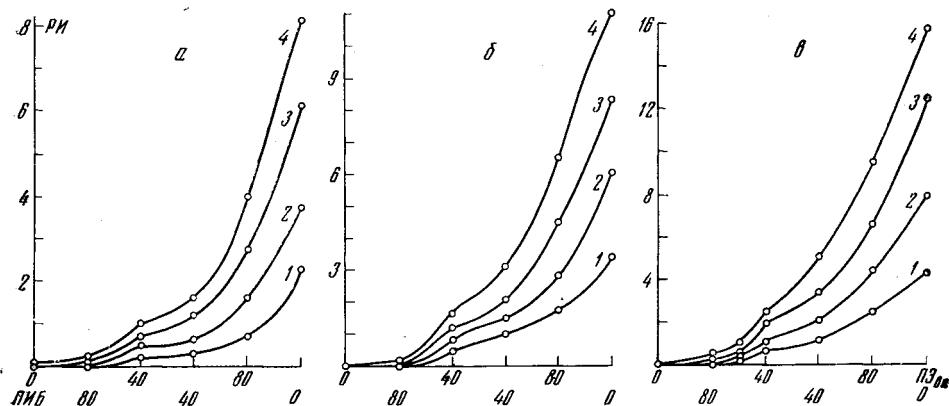


Рис. 2. Зависимость РИ от состава смесей из ПЭ<sub>НП</sub> и ПИБ при температурах: а — 140, б — 160, в — 180° и напряжениях сдвига: 1—2,8·10<sup>5</sup>, 2—3,8·10<sup>5</sup>, 3—4,8·10<sup>5</sup>, 4—5,7·10<sup>5</sup> дин/см<sup>2</sup>

натуральным каучуком (рис. 4). В этом случае максимумы выражены еще яснее.

Из рассмотренных закономерностей изменения вязкости смесей полимеров следует, что во многих случаях реологические свойства их существенно отклоняются от правила аддитивности, установленного ранее [5—7]. С изменением состава смеси ее эффективная вязкость может показывать экстремумы. Для выяснения причин аномального изменения вязкости расплавов полимерных смесей была определена энергия активации вязкого течения. Для этой цели используется закон Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot P \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot l}$$

или

$$P_k \cdot \frac{r}{2l} = \eta \frac{4Q}{\pi \cdot r^3}, \quad (1)$$

где  $P_k$  — давление;  $r$  и  $l$  — радиус и длина капилляра;  $\eta$  — вязкость;  $Q$  — объемная скорость течения. Левая часть уравнения (1) заменяется напряжением  $\tau$  и, учитывая влияние входного эффекта при помощи увелич-

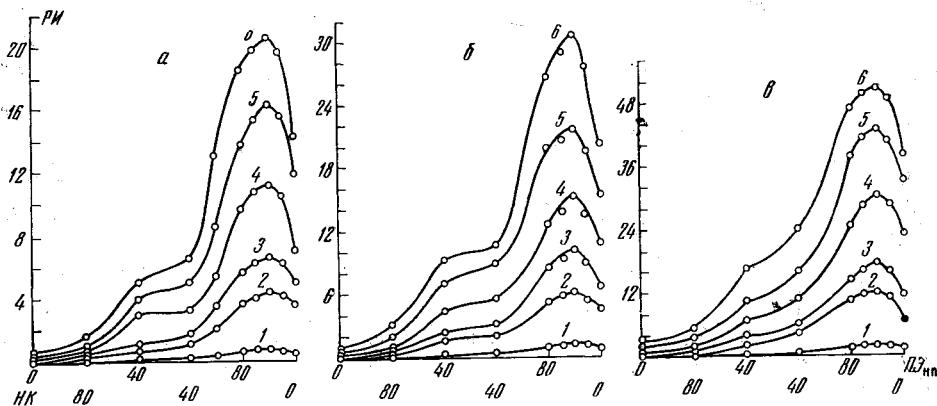


Рис. 3. Зависимость РИ от состава смесей из ПЭ<sub>нн</sub> и НК при температурах и напряжениях сдвига таких же, как на рис. 1

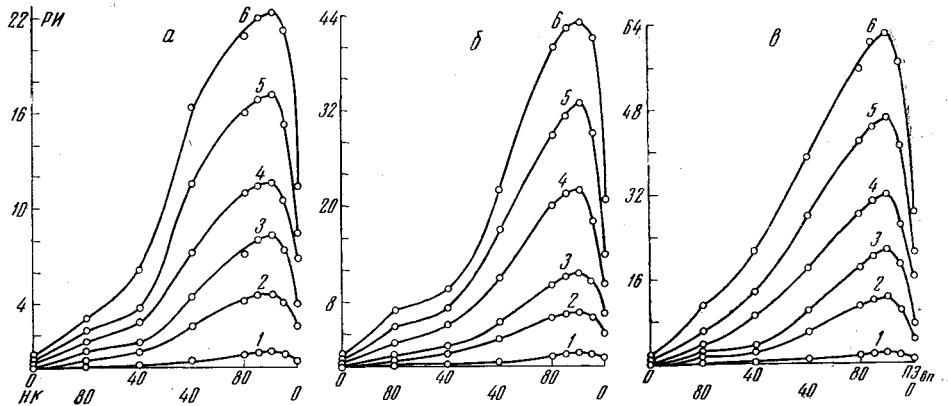


Рис. 4. Зависимость РИ от состава смесей из ПЭ<sub>вп</sub> и НК при температурах и напряжениях сдвига таких же, как на рис. 1

ния рассчитанной длины капилляра, находим напряжение сдвига  $\tau$  ( $\text{дин}/\text{см}^2$ ) из уравнения:

$$\tau = \frac{981 \cdot P \cdot r \cdot 4}{2(l + m \cdot r) \cdot \pi \cdot d_\delta^2}, \quad (2)$$

где  $P$  — сумма весов груза и поршня,  $d_\delta$  — диаметр поршня ( $\text{см}$ ),  $l$  и  $r$  — длина и радиус капилляра ( $\text{см}$ ),  $m$  — поправка входного эффекта (для полиэтилена в среднем она равна 5 [14]). Эту поправку принимаем для всех смесей.

Скорость сдвига около стенки капилляра [15] определяется уравнением:

$$D = (N + 3) \cdot Q / \pi \cdot r^3, \quad (3)$$

где  $D$  — скорость сдвига (скорость деформации) ( $\text{сек}^{-1}$ ),  $N$  — тангенс угла наклона касательной во всякой точке кривой  $\lg \bar{D} = f(\lg \tau)$ , где  $\bar{D}$  — средняя скорость деформации ( $\text{сек}^{-1}$ );

$$\bar{D} = \frac{Q}{\pi \cdot r^3} = \frac{d_\delta^2}{4r^3} \cdot \frac{S}{t}, \quad (4)$$

где  $S$  — перемещение поршня за время  $t$ ,  $\text{сек}/\text{см}$ .

Из вычисленных значений средней скорости деформации и напряжения сдвига были построены в логарифмических координатах кривые  $\lg \bar{D} = f(\lg \tau)$ , из которых рассчитывались кривые течения  $\lg D = F(\lg \tau)$  как  $\lg D = \lg(3 + N) + \lg \bar{D}$ .

Тангенс угла наклона кривых течения для полиэтилена и полизобутилена и для их смесей равен  $\sim 2$ , что согласуется с литературными данными для разветвленного полиэтилена [14]. Эта величина для кривых течения смесей из полиэтилена и натурального каучука увеличивается от 2 до 3 (для самого каучука).

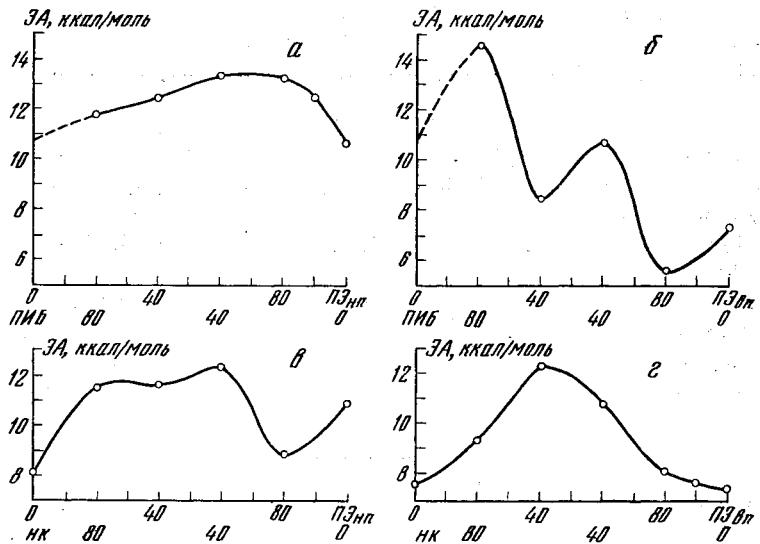


Рис. 5. Зависимость энергии активации вязкого течения от состава смесей из ПЭ<sub>пп</sub> и ПИБ (а), ПЭ<sub>пп</sub> и ПИБ (б), ПЭ<sub>пп</sub> и НК (в), ПЭ<sub>пп</sub> и НК (г)

Из кривых течения могут быть определены эффективные вязкости расплавов, которые отвечают соответствующим напряжениям и скоростям сдвига, если исходить из степенного уравнения [16], описывающего кривые течения

$$\lg \eta_e = \lg \tau - \lg D. \quad (5)$$

Зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры при различных, но постоянных для всякого опыта напряжениях сдвига и состава, выраженная графически, представляет семейство прямых, параллельных одна другой с определенным наклоном к оси абсцисс.

Как показано в работе Бартенева [17], при  $P = \text{const}$ , из наклона экспериментальных прямых можно вычислить энергию активации вязкого течения полимеров. Графическая зависимость значений энергии активации от состава смесей (рис. 5) выражается кривой, которая дает общий ход этой зависимости.

Полученная в данной работе величина энергии активации вязкого течения полиэтилена совпадает с опубликованными данными [16, 17].

Энергия активации вязкого течения самого полизобутилена нами не определялась. По данным Мустафаева и сотр. [4], она равна 14,2 ккал/моль; Бартеневым [17] она определена со значением 10–13 ккал/моль. Вообще, по данным ряда авторов энергия активации вязкого течения полизобутилена определена в широких пределах ее значения от 9,8 до 19 ккал/моль.

Считается установленным [17–19], что энергия активации вязкого течения в определенных пределах не зависит от приложенного напряжения, от молекулярного веса линейного полимера и от содержания активного

наполнителя в нем, а зависит лишь от химического строения и структуры полимера.

Полученные нами результаты показывают, что одной из основных причин значительного отклонения вязкости смесей полимеров от аддитивной вязкости является изменение энергии активации вязкого течения в них. Так как последняя зависит от сегментальной подвижности макромолекул, то можно предположить, что имеет место изменение сегментальной подвижности компонентов расплава.

В то же время можно также предположить, что изменение энергии активации вязкого течения в смесях связано с изменением надмолекулярных образований, возникающих при смешении полимеров в их расплавах, что, естественно, требует своего экспериментального подтверждения.

### Выводы

1. Установлено, что текучесть (соответственно вязкость) смесей из полиэтилена с полиизобутиленом или с натуральным каучуком отклоняется от правила аддитивности.

2. При добавлении натурального каучука к полиэтилену вязкость смеси проходит через минимум.

3. Энергия активации вязкого течения смесей из полимеров является сложной функцией состава расплава.

Научно-исследовательский  
институт каучуковой и пластмассовой  
промышленности,  
София

Поступила в редакцию  
29 IX 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Клаэ, Е. Е. Глухов, Пласт. массы, 1961, № 3, 28.
2. Е. Е. Глухов, С. И. Клаэ, Пласт. массы, 1962, № 5, 30.
3. Р. D. Davidse, H. I. Waterman, J. B. Westerdijk, Brennstoffchemie, 41, 300, 1960.
4. Э. Мустафаев, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 6, 1515, 1964.
5. H. Masao, F. Isuguo, O. Shigeharu, J. Phys. Chem., 68, 778, 1964.
6. A. Plochocki, J. Bojarski, Polymery Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 8, 133, 1964.
7. P. Lebel, C. Job, J. Polymer Sci., C1, 649, 1964.
8. K. Überreiter, H. I. Ortmann, G. Sorgé, Makromolek. Chem., 8, 21, 1952.
9. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 65, 372, 1943.
10. ASTM D 1238-57 T.
11. И. Ф. Канавец, Л. Г. Баталова, Пласт. массы, 1962, № 6, 23.
12. V. L. Folt, R. J. Ettinger, SPE Journ., 17, 350, 1961.
13. A. P. Metzger, C. W. Hamilton, Rubber Age, 87, 635, 1960.
14. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
15. Р. Е. Колвелл, В сб. Переработка полимеров, Изд. «Химия», 1964, стр. 92.
16. А. Б. Метцнер, В сб. Переработка термоэластических материалов, М., 1962, стр. 19.
17. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.
18. И. Ф. Канавец, С. И. Клаэ, Пласт. массы, 1964, № 10, 21.
19. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 134, 88, 1960.

### ABOUT REOLOGICAL BEHAVIOUR OF MIXTURES OF POLYMERS

*M. A. Natov, E. Ch. Dzhagarova*

#### Summary

Reological behaviour of mixtures of polyethylene of low and high density with polyisobutene and natural rubber has been studied by means of capillary viscosimeter at 140–180°C at shear stresses 9.4·10<sup>4</sup>–67·10<sup>4</sup> dn/cm. It have been found anomalous viscosity change with melt composition. Maximum fluidity of mixtures of polyethylene with natural rubber is observed. The main reason of the anomalous behaviour of the melts is the change of the activation energy of viscous flow.