

УДК 678.01 : 53

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВЯЗКОСТЬ
ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ**

M. A. Натов, Е. Хр. Джагарова

Существенные изменения в наших представлениях о структуре полимеров возникли в результате разработки теории пачечного строения полимеров, предложенной Каргиным, Китайгородским и Слонимским [1]. Существование агрегатов макромолекул наблюдали непосредственно в блоке [2, 3] или в растворе высокомолекулярных соединений [4]. По всей вероятности, пачечные структуры имеют место и в расплавах полимеров, хотя прямых экспериментальных доказательств пока нет. Однако уже на основании подобного предположения можно объяснить отклонения в поведении полимерных жидкостей при течении [5] от теории Ейринга. Само существование пачек (микропачек по Бартеневу) в расплавах не дает ответа на вопрос о времени «жизни» этих агрегатов. Если бы их существование было весьма непродолжительно, то расплав полимера ничем не отличался бы от низкомолекулярных жидкостей. Если они являются длительно существующими образованиями, то это, несомненно, должно было бы отразиться на некоторых свойствах полимерных расплавов. В этой связи особенно интересной была бы возможность рассмотрения межпачечной (структурной) и внутрипачечной (молекулярной) пластификации полимеров [6] в расплаве.

Используя эти два типа пластификации в расплаве, можно было бы получить некоторую информацию о структуре расплавов полимеров. В самом деле, при молекулярной пластификации, при больших количествах пластификатора в особенности, реологические свойства расплава и прежде всего его вязкость должны были соответствовать свойствам истинных растворов полимеров. В то же время при структурной пластификации с длительно существующими пачечными образованиями в расплаве реологические свойства его должны были бы быть заметно отличными. Выяснению этой задачи и посвящена настоящая работа. Следует предположить, что агрегация макромолекул наиболее полно проявляется у полимерных расплавов, при охлаждении которых легко протекают процессы кристаллизации. Поэтому в качестве полимерного объекта исследования был использован полиэтилен.

Известны работы, в которых сообщается о плавных (без экстремумов) изменениях вязкости полимерных расплавов при введении в них низкомолекулярных веществ [7, 8]. Установлено [7], что при добавлении алифатических спиртов с 10—25 атомами углерода в молекуле к полиолефинам текучесть последних увеличивается. Установлено также [8], что при добавлении диалкиловых сложных эфиров фталевой кислоты к поливиниллацетату его вязкость существенно снижается. Однако в обоих случаях изучаются добавки, которые превышают количества, необходимые для осуществления структурной пластификации. Естественно, что вязкость гомогенных

растворов будет меняться в соответствии с увеличением количества пластификатора более или менее плавно. В данной работе были исследованы реологические свойства расплава полиэтилена в результате введения небольших количеств разных органических веществ.

Объекты исследования

Смеси полиэтилена с низкомолекулярными органическими веществами изготавливали из полиэтилена низкой плотности (Celene DYNH-3, Италия), переосажденного из его раствора в ксиоле, с характеристической вязкостью $0,73 \text{ дL/g}$ при 84° в киполе.

Использовали следующие низкомолекулярные вещества: а) ароматические углеводороды и их фенольные производные: нафталин (т. пл. $79,4^\circ$), антрацен (т. пл. $214,5^\circ$), фенол (т. пл. $38,0^\circ$), β -нафтоль (т. пл. $120,6^\circ$), резорцин (т. пл. $107,5^\circ$); б) алифатические углеводороды: жидкий парафин (показатель преломления $n_{D^{22}} 1,4796$); в) хлорированные алифатические углеводороды: хлорпарафин (сегелор-P60, ФРГ), низкомолекулярная фракция поливинилхлорида с характеристической вязкостью $0,48 \text{ дL/g}$ при 20° в дихлорэтане; г) сложные эфиры: диоктилфталат (показатель преломления $n_{D^{22}} 1,4855$).

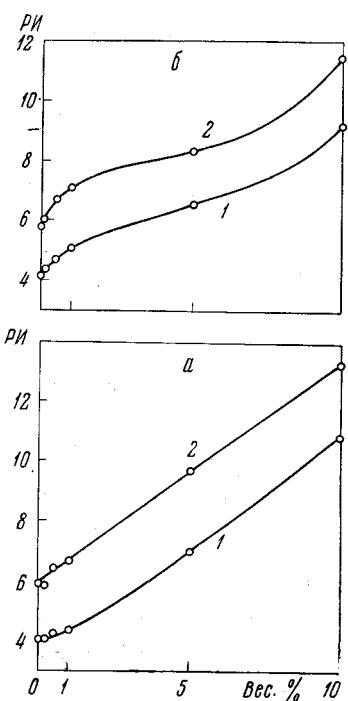


Рис. 1. Зависимость РИ от состава смесей из полиэтилена низкой плотности и жидкого парафина (а) или диоктилфталата (б) при 160° и напряжениях сдвига: 1 — $2,78 \cdot 10^5$, 2 — $3,72 \cdot 10^5 \text{ дин/см}^2$.

хорошо со всеми использованными в данной работе низкомолекулярными компонентами. Поэтому визуально не наблюдали никаких внешних изменений. Оказалось, однако, что эти вещества влияют на текучесть расплава различным образом в зависимости от их природы.

Так, например, добавление жидкого парафина к полиэтилену плавно, почти линейно увеличивает его текучесть, соответственно уменьшая его вязкость (рис. 1, а). Этого результата можно было ожидать, так как жидкий парафин и полиэтилен образуют гомогенный раствор из-за сходства их химического строения. Повышение текучести в этом случае объясняется уменьшением межмолекулярного взаимодействия ввиду равномерного распределения легкоподвижных молекул парафина среди молекул полимера. Последний растворяется в жидком парафине и его вязкость плавно изменяется, как функция концентрации.

Методика работы

Смеси полиэтилена с низкомолекулярными органическими веществами в количествах от 0,1 до 10 вес. % получали смешиванием их растворов в толуоле и выпариванием растворителя при 110 — 120° при атмосферном давлении. Измерения проводили в капиллярном вискозиметре при напряжениях сдвига в интервале $0,94 \cdot 10^5$ — $6,74 \cdot 10^5 \text{ дин/см}^2$ и при температурах в интервале 140 — 180° .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для сравнения текучести смесей в зависимости от их состава используем введенный нами [9] реологический индекс (РИ), который по своему физическому смыслу является скоростью протекания полимера через капилляр со стандартными размерами при разных температурах и напряжениях сдвига и выражается в $\text{г}/10 \text{ мин}$. Реологический индекс обратно пропорционален вязкости ($\text{РИ} = k/\eta$), коэффициент пропорциональности k специфичен для данной смеси и не зависит существенно от соотношения компонентов в смеси.

Расплавленный полиэтилен смешивается

хорошо со всеми использованными в данной работе низкомолекулярными компонентами. Поэтому визуально не наблюдали никаких внешних изменений. Оказалось, однако, что эти вещества влияют на текучесть расплава различным образом в зависимости от их природы.

Так, например, добавление жидкого парафина к полиэтилену плавно, почти линейно увеличивает его текучесть, соответственно уменьшая его вязкость (рис. 1, а). Этого результата можно было ожидать, так как жидкий парафин и полиэтилен образуют гомогенный раствор из-за сходства их химического строения. Повышение текучести в этом случае объясняется уменьшением межмолекулярного взаимодействия ввиду равномерного распределения легкоподвижных молекул парафина среди молекул полимера. Последний растворяется в жидком парафине и его вязкость плавно изменяется, как функция концентрации.

Таким же образом действует диоктилфталат, несмотря на то, что он отличается от полиэтилена своим химическим строением. При добавлении его до 1 вес. % он быстрее увеличивает текучесть полиэтилена, а затем этот эффект замедляется (рис. 1, б).

Для уменьшения растворимости низкомолекулярного вещества в полиэтилене необходимо, чтобы его молекулы содержали полярные группы. Вот почему мы применяли хлорированные алифатические углеводороды: хлорированный парафин и низкомолекулярный поливинилхлорид. Было установлено, что при добавлении хлорпарафина в количестве до 0,5 вес. % к полиэтилену текучесть последнего увеличивается, проходит через максимум, затем снова падает почти до начальной величины и только тогда плавно возрастает (рис. 2, а). Это можно объяснить следующим: сначала молекулы хлорпарафина располагаются только между пачками полимера. При этом, по-видимому, перемещение пачек облегчается, и соответственным образом текучесть рас-

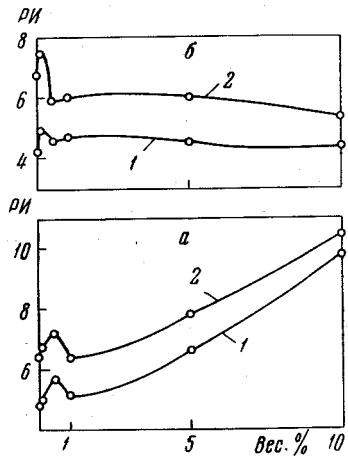


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость РИ от состава смесей из полиэтилена и хлорированного парафина (а) или низкомолекулярного поливинилхлорида (б) при условиях, указанных на рис. 1

Рис. 3. Зависимость РИ от состава смесей из полиэтилена и фенола (а), резорцина (б), нафтилина (в), β -нафтола (г) или антрацена (д) при условиях, указанных на рис. 1

плава растет. При дальнейшем добавлении хлорпарафина его молекулы проникают в пачки полимера, после чего проявляется текучесть гомогенного раствора, т. е. она понижается. Это, по-видимому, связано с тем, что механизм течения изменяется. Вероятность одностороннего перемещения пачек молекул больше, чем вероятность одностороннего перемещения суммы взаимно не связанных макромолекул. Так как хлорпарафин имеет неравномерное статистическое распределение атомов хлора, то его распределение между структурными элементами расплава является статистическим.

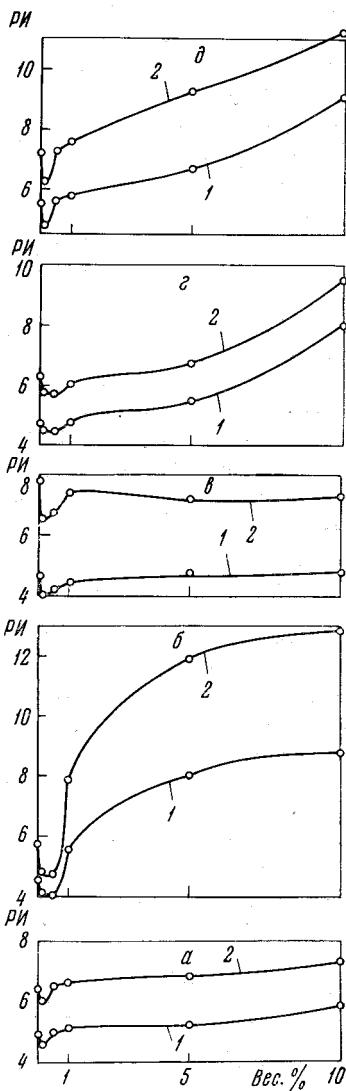


Рис. 3

Поэтому максимум текучести относительно широк. Чтобы яснее проявились различия в структурной молекулярной пластификации, был использован низкомолекулярный поливинилхлорид с более регулярным распределением атомов хлора в цепи по сравнению с хлорированным парафином. При этом, как и ожидалось, почти скачкообразно появляется повышенная текучесть. Максимум текучести (минимум вязкости) соответствует 0,1 вес. % содержания поливинилхлорида в полиэтилене (рис. 2, б).

Межпачечные и, по-видимому, поверхностноактивные вещества должны были бы не только увеличивать текучесть из-за облегчения перемещения кинетически самостоятельных структурных элементов — пачек, но и в некоторых случаях, в зависимости от их химического строения, затруднять взаимное перемещение пачек. Действительно, исследованные нами ароматические вещества, характеризующиеся более жесткой циклической структурой, действуют противоположно. При добавлении фенола (рис. 3, а), резорцина (рис. 3, б), нафталина (рис. 3, в), β-нафттола (рис. 3, г) и, наконец, антрацена (рис. 3, д) наблюдается максимум текучести полимерного расплава. При этом, как и следовало ожидать, углеводороды показывают минимум при сравнительно низких концентрациях ($\sim 0,1$ вес. %). При более высоких концентрациях, ввиду их сравнительно хорошей растворимости в полимере, они уже образуют гомогенные растворы. Фенолы имеют пониженную растворимость в полимерном расплаве из-за наличия полярных групп, поэтому их действие наиболее сильное при больших концентрациях — в пределах 0,1—0,5 вес. %. Концентрации, при которых появляются минимум или максимум текучести расплава, отвечают мольному соотношению от 1 : 2,98 до 1 : 5,32 низкомолекулярного вещества к полимеру.

Рассмотренные зависимости (рис. 1—3) относятся к температуре 160°. Аналогичными являются зависимости и при других температурах и других напряжениях сдвига; при этом экстремальные точки выражены тем яснее, чем выше температура и напряжение сдвига в исследуемых пределах этих величин.

Изменение текучести полимера определяется преимущественно изменением механизма течения, при этом энергия активации вязкого течения существенно не меняется. Например, тангенс угла наклона кривых течения (n) смесей из полиэтилена и резорцина почти не зависит от их состава до 2 вес. % содержания резорцина в смеси и находится в пределах 1,67—1,77. Зависимость n от состава смесей из полиэтилена и резорцина такова:

Количество резорцина в смеси, вес. %	0	0,1	0,35	0,5	1,0	2,0
n	1,77	1,75	1,73	1,67	1,75	1,69

На основании зависимости эффективной вязкости от обратной абсолютной температуры по методу, предложенному Бартеневым [10], была вычислена энергия активации вязкого течения смесей. Значения энергии активации вязкого течения смесей из полиэтилена и резорцина показаны ниже:

Количество резорцина в смеси, вес. %	0	0,1	0,35	0,5	1,0	2,0
Энергия активации вязкого течения смеси, ккал/мол	11,9	11,5	12,6	12,6	13,3	12,8

Видно, что минимум кривой текучесть — состав не соответствует изменению энергии активации расплава. Незначительное изменение энергии активации вязкого течения при содержании резорцина, равном 0,1 вес. %, находится в пределах ошибок и не соответствует значению энергии активации при содержании резорцина, равном 0,35 вес. %. Таких результатов можно было ожидать, так как при добавлении структурных пластификаторов подвижность механических сегментов макромолекул не меняется. Это

подтверждает, по нашему мнению, предположение о существовании в расплавах полимеров кинетически самостоятельных и длительно существующих элементарных надмолекулярных образований (пачек макромолекул).

Выводы

1. Установлено, что при введении низкомолекулярных веществ в расплаве полиэтилена его текучесть меняется. В зависимости от химического состава низкомолекулярных веществ текучесть расплава полимера может либо плавно увеличиваться, либо изменяться с появлением максимума или минимума.

2. Наблюдаемые аномальные отклонения вязкости от ее аддитивного значения хорошо согласуются с предположением о том, что возможно структурное (межпачечное) и молекулярное (внутрипачечное) распределение низкомолекулярных веществ в полимерных расплавах.

3. Сравнение реологических характеристик расплавов полимеров, пластифицированных структурными и молекулярными пластифицирующими веществами с энергией активации вязкого течения в них, позволяет сделать предположение о существовании в расплавах полимеров кинетически самостоятельных и длительно существующих элементарных надмолекулярных образований (пачек макромолекул).

Научно-исследовательский институт
каучуковой и пластмассовой
промышленности,
София

Поступила в редакцию
24 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
3. M. J. Richardson, Nature, 198, 252, 1963.
4. В. А. Каргин, С. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.
5. Г. М. Бартенев, Пласт. массы, 1964, № 12, 20.
6. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
7. R. A. Findlay, Пат. США 3076776, 1958.
8. W. Scheele, Kautschuk und Gummi, 17, 697, 1964.
9. М. А. Натов, Е. Хр. Джагарова, Высокомолек. соед., 8, 1835, 1966.
10. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.

THE EFFEKT ON LOW MOLECULAR SUBSTANCES ON VISCOSITY OF POLYMER MELTS

M. A. Natov, E. Ch. Dzhagarova

Summary

By means of capillary viscosimeter it have been studied rheological behaviour of mixtures of low density polyethylene with low molecular organic substances. In dependence on chemical nature of low molecular additive polymer fluidity could either be monotonously increased or have maximum or minimum. The phenomena are explained with interstructural (interbundle) or molecular (intrabundle) distribution of low molecular substances in polymer melts.