

УДК 541.64:532.77

## ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ОЛИГОМЕРАМИ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

*A. Я. Малкин, Г. Ж. Жангерева, М. П. Забугина*

Изучение изменения вязкости полимеров, пластифицированных олигомерными и низкомолекулярными веществами, выявило существование трех областей соотношений между молекулярными весами компонентов систем, в которых по-разному проявляется эффект пластификации. В области систем из смесей, состоящих из разных фракций одного и того же полимера, эффект пластификации однозначно определяется отношением их молекулярных весов. В области систем из смесей полимера с его олигомерными продуктами эффект пластификации вообще не зависит от молекулярного веса смешиваемых компонентов. Наконец, в области растворов эффект пластификации не зависит от молекулярного веса полимера, но зависит от вязкости растворителя.

При рассмотрении проблемы пластификации полимеров важную роль играют связанные между собой задачи понижения температуры стеклования или вязкости при выбранной температуре. В связи с последним представляет интерес выяснение общих закономерностей изменения вязкости расплава в зависимости от полидисперсности полимера, особенно при введении в полимер низкомолекулярных фракций, олигомеров или растворителей. Исследование этой проблемы на примере модельных систем — смесей полибутиданов с узкими молекулярно-весовыми распределениями (МВР) — составляет содержание данной статьи.

### Экспериментальная часть

В развитие работ [1—3] в качестве объектов исследования были взяты серии полибутиданов (ПБ) с узкими МВР. Компоненты с различными молекулярными весами перемешивали в соотношениях, выбор которых определялся желательностью получения полидисперсных образцов с известными вязкостью и средними значениями молекулярных весов. Смешение осуществляли путем совместного проплавления грубо перемешанной смеси через капилляр вискозиметра. Для ряда образцов однородность смешения контролировали сравнением результатов измерений вязкости смесей, полученных указанным выше методом, со смесями, приготовленными совместным растворением компонент в низкомолекулярном растворителе с последующей его откачкой методом лиофильной сушки.

Вискозиметрические измерения, как и в [1—3], выполняли на серии ротационных и капиллярных вискозиметров, во всех случаях определяя  $\eta_0$  прямыми методами, т. е. проводя измерения вязкости в области столь низких скоростей и напряжений, чтобы при изменении напряжения до 10 раз вязкость оставалась неизменной в пределах точности измерений (ошибка измерений  $\eta_0$  не превышала  $\pm 10\%$ , обычно оставаясь в пределах  $\pm 5\%$ ).

В качестве исходных объектов исследования использовали ПБ с узкими МВР, описанные и изученные в [1]. Оригинальные данные по смесям этих полимеров при обсуждении итоговых экспериментальных результатов дополнили описанными в [2] результатами измерений вязкости концентрированных растворов ПБ в низкомолекулярных растворителях — толуоле, метилнафталине и дигептилфталате.

## Результаты и их обсуждение

Рассмотрим, как влияет на вязкость смеси введение в высокомолекулярный базовый полимер компонентов с меньшим молекулярным весом. Эта проблема сводится к нахождению того, каким моментом МВР определяется вязкость полидисперсного полимера. Согласно [3] для смесей высокомолекулярных ПБ (как и во многих других случаях, описанных в литературе)  $\eta_0$  есть функция средневесового молекулярного веса  $\bar{M}_w$ :

$$\eta_0 = A \bar{M}_w^\alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha=3,7$  и для  $22^\circ$  константа  $A=2 \cdot 10^{-12}$ ; в этом случае вязкость выражается в пазах.

Включение в состав смеси фракций с относительно низкими молекулярными весами ( $M < 10M_c$ , где  $M_c$  — критический молекулярный вес, при котором происходит резкое изменение характера зависимости  $\eta_0$  от  $M$ ) приводит к необходимости модификации формулы (1) с целью учета влияния МВР. Предлагаемая в данной работе модифицированная эмпирическая формула имеет вид

$$\eta_0 = A \bar{M}_w^\alpha (\bar{M}_z / \bar{M}_w)^n, \quad (2)$$

где для ПБ  $n=1,5$ .

Возможность применения этих формул для описания всей совокупности полученных экспериментальных данных по вязкостным свойствам смесей ПБ различного состава показана на рис. 1, где особо выделены точки, приходившиеся в [3]. Из рисунка следует, что при рассмотрении очень широкого диапазона изменения молекулярных весов, отвечающего области значений  $\eta_0$  от  $4,5 \cdot 10^2$  до  $\sim 10^9$  паз, использование формулы (1), т. е.  $\bar{M}_w$  как меры величины  $\eta_0$ , позволяет оценить  $\eta_0$  в большинстве случаев с ошибкой, не выходящей за пределы  $\pm 50\%$ , что при изменении вязкости в  $10^8$  раз полукаличественно удовлетворительно. Основные отклонения от точного выполнения формулы (1) наблюдаются для образцов, содержащих низкомолекулярные фракции, причем экспериментальные значения  $\eta_0$  оказываются систематически выше расчетных, определенных по формуле (1). Переход от формулы (1) к (2) позволяет улучшить сходимость экспериментальных и расчетных значений  $\eta_0$ , так что почти во всех случаях отклонения результатов измерений от вычисленных величин  $\eta_0$  не превышают  $\pm 40\%$  и в большинстве случаев не выходят за пределы  $\pm 20\%$ , что является количественно удовлетворительным совпадением.

Для характеристики пластифицирующего действия вводимых в полимер компонент с меньшими молекулярными весами показательным является сравнение различных систем по интенсивности снижения вязкости эквиконцентрированных систем. В качестве количественной меры этого эффекта можно использовать параметр  $\beta$ , определяемый как

$$\beta = \frac{d \lg \eta_0}{d \lg \varphi_2} \Big|_{\varphi_2 \rightarrow 1}, \quad (3)$$

где  $\varphi_2$  — объемная доля высокомолекулярного компонента смеси. Такое определение  $\beta$  подразумевает, что зависимость вязкости смеси от состава в области больших содержаний полимера описывается степенными формулами. Это отвечает реальной картине, и  $\beta$  является показателем степенной формулы.

Суммарная картина, показывающая общие закономерности изменения  $\beta$  (т. е. пластифицирующего эффекта) во всем возможном диапазоне составов, представлена на рис. 2. Он построен следующим образом. Для каждого из ряда базовых высокомолекулярных образцов, которым отвечают крайние нижние точки каждой кривой, приготовлены смеси с различными компонентами, измерены зависимости  $\eta_0(\varphi_2)$  и определены значения  $\beta$ .

Зависимость  $\beta$  от вязкости (или молекулярного веса) низкомолекулярного компонента для каждого базового полимера разделяется на три участка. В нижней части рис. 2, обозначенной как область I, оба компонента имеют высокие и сопоставимые между собой по величине значения молекулярных весов. В средней части рисунка, в области плато, обозначенной как область II, различие между молекулярными весами смешиваемых компонентов велико, но оба компонента остаются полимерами, т. е. молекулярный вес низкомолекулярного компонента превышает  $M_c$ . Наконец, верхняя часть рисунка (область III) представляет собой растворы полимеров

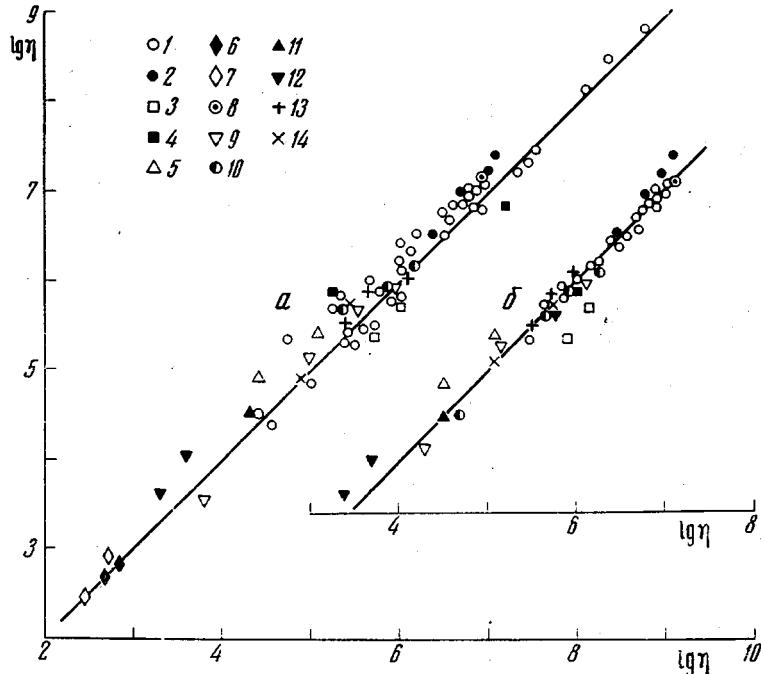


Рис. 1. Сопоставление результатов расчета ( $\alpha$  — по формуле (1),  $\beta$  — по формуле (2)) наибольших ньютоновских вязкостей смесей с экспериментально определенными значениями:

1 — данные работы [3]; 2—14 — смеси ПБ молекулярных весов  $1,41 \cdot 10^5$  и  $3,2 \cdot 10^5$  (2);  $8,0 \cdot 10^4$  и  $3,2 \cdot 10^5$  (3);  $2,0 \cdot 10^4$  и  $3,2 \cdot 10^5$  (4);  $3,8 \cdot 10^4$  и  $8,0 \cdot 10^4$  (5);  $1,4 \cdot 10^4$  и  $2,0 \cdot 10^4$  (6);  $7,1 \cdot 10^3$  и  $2,0 \cdot 10^4$  (7); 15-компонентная смесь с молекулярными весами составляющих от  $8,3 \cdot 10^4$  до  $4,3 \cdot 10^5$  (8);  $2,0 \cdot 10^4$  и  $1,41 \cdot 10^5$  (9);  $2,0 \cdot 10^4$  и  $1,5 \cdot 10^5$  (10);  $2,0 \cdot 10^4$  и  $8,0 \cdot 10^4$  (11);  $2,0 \cdot 10^4$  и  $3,8 \cdot 10^4$  (12);  $8,0 \cdot 10^4$  и  $1,41 \cdot 10^5$  (13);  $4,4 \cdot 10^4$  и  $1,41 \cdot 10^5$  (14)

в низкомолекулярных растворителях или олигомерах (фракциях с молекулярными весами, меньшими  $M_c$ ).

Каждая из этих областей имеет свои специфические особенности. В области I введение компонента с молекулярным весом, меньшим, чем у базового полимера, приводит к невысоким значениям  $\beta$ , возрастающим по мере уменьшения молекулярного веса добавляемого низкомолекулярного полимера  $M_1$ . При этом зависимости  $\beta(M_1)$  для всех базовых полимеров с молекулярными весами  $M_2$  параллельны. Этот результат следует из формулы (1), примененной к смеси двух полимеров. Действительно, для бинарной смеси

$$\eta_0 = [(1 - \varphi_2) M_1^{1/\alpha} + \varphi_2 M_2^{1/\alpha}]^\alpha \quad (4)$$

Дифференцируя по  $\varphi_2$  и вычисляя  $\lim [d \lg \eta_0 / d \lg \varphi_2]$  при  $\varphi_2 = 1$ , получим

$$\beta = \alpha [1 - (\eta_1 / \eta_2)]^{1/\alpha} = \alpha [1 - (M_1 / M_2)], \quad (5)$$

где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — вязкости смешиваемых компонентов. Отсюда видно, что  $\beta$  в области I должно возрастать с уменьшением  $M_1$ , будучи при этом для всех систем однозначной функцией  $(M_1/M_2)$ , как это показано в правой верхней части рис. 2, где точки представляют экспериментальные данные.

В области II, когда  $M_1 \ll M_2$  и  $M_1$  по порядку величины близок к  $M_c$ , оценка  $\beta$  должна проводиться на основании формулы (2). Из нее следует, что для смеси двух компонентов

$$\eta = A [(1 - \varphi_2) M_1 + \varphi_2 M_2]^{\alpha} \left\{ \frac{(1 - \varphi_2) M_1^2 + \varphi_2 M_2^2}{[(1 - \varphi_2) M_1 + \varphi_2 M_2]^2} \right\}^n$$

Отсюда при  $\varphi \rightarrow 1$   $\beta = [\alpha - n] + n(1 - M_1/M_2)(1 - M_1/M_2)$ .

Учитывая, что  $M_1 \ll M_2$ , для области II окончательно имеем

$$\beta = \alpha - n \quad (6)$$

Исходя из этого,  $\beta$  должно быть постоянной величиной, чему отвечает реально существующее плато на рис. 2. При приведенных выше значениях

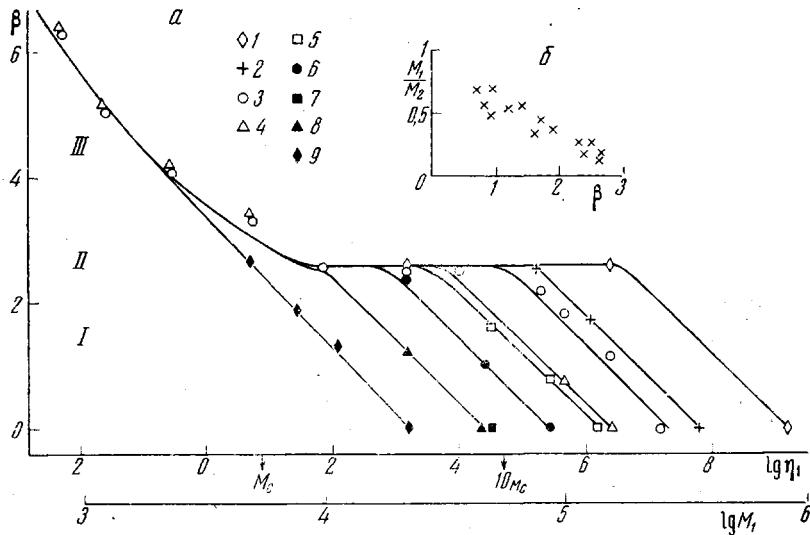


Рис. 2. Зависимости параметра  $\beta$

a — от вязкости  $\eta_1$  низкомолекулярного компонента для смесей с молекулярным весом высокомолекулярного компонента  $5.8 \cdot 10^5$  (1);  $3.2 \cdot 10^5$  (2);  $2.4 \cdot 10^5$  (3);  $1.5 \cdot 10^5$  (4);  $1.41 \cdot 10^5$  (5);  $8.0 \cdot 10^4$  (6);  $4.4 \cdot 10^4$  (7);  $3.8 \cdot 10^4$  (8);  $2.0 \cdot 10^4$  (9)  
б — от отношения молекулярных весов компонентов

$\alpha$  и  $n$  величина  $\beta$  должна равняться  $\sim 2.2$ , что очень близко к экспериментально наблюдаемому значению  $\beta \approx 2.5$ . Таким образом, при введении в полимер фракций с молекулярными весами, существенно меньшими, чем у базового полимера, эффект пластификации не зависит от  $M$  пластифицирующих добавок. Более того, можно ожидать, что при снижении  $M_1$  эффективность пластификации пройдет через максимум. Действительно, если  $M_2 \gg M_1$ , но при этом  $M_1 > 10 M_c$ , то значение  $\beta$  должно рассчитываться по формуле (5), и тогда  $\beta = \alpha$ . Если же  $M_1$  будет снижаться и перейдет в область  $M_c < M_1 < 10 M_c$ , то для оценки вязкости смеси окажется необходимым перейти от формулы (2) к (1) и соответственно  $\beta$  должно будет спазиться от  $\alpha$  до  $(\alpha - n)$  по формуле (6). На практике, конечно, следует ожидать плавного, а не скачкообразного изменения  $\beta$ , поскольку исходные формулы (1) и (2) являются лишь удобными аналитическими аппроксимациями зависимостей  $\eta_0$  от средних молекулярных весов и характеристик МВР.

Что касается области III, то это область типичных полимерных растворов. Общие закономерности изменения вязкости в зависимости от состава для этой области были подробно обсуждены в работах [2, 4, 5]. Для настоящего рассмотрения существен тот факт, что относительная вязкость концентрированных растворов гибкоцепных полимеров, в области высоких концентраций пропорциональна  $\varphi^{\beta}$ . Этот вывод следует из параллельности графиков зависимостей вязкости от  $\varphi_2$  для растворов полимеров разных молекулярных весов в одном растворителе [2]. Однако  $\beta$  зависит от растворителя, причем определяющую роль здесь играет его вязкость, но не термодинамическое «качество», поскольку вязкость концентрированных растворов гибкоцепных полимеров, согласно [6], не зависит от термодинамического качества растворителей. Эти соображения позволили построить область III на рис. 2 в виде единой для базовых полимеров всех молекулярных весов зависимости  $\beta$  от вязкости вводимого низкомолекулярного компонента (в противоположность тому, что происходит в области I, где  $\beta$  зависит от вязкости как низко-, так и высокомолекулярного компонентов).

Как следует из [4], существует следующая связь между  $\beta$ ,  $\alpha$  и показателем степени  $a$  в уравнении Марка – Хувинка для характеристической вязкости

$$\beta = \alpha/a \quad (7)$$

Тогда для  $\alpha=3,7$  и обычного диапазона значений  $a$  от 0,6 до 0,9 следует ожидать величин  $\beta$  в области III в диапазоне от ~4 до ~6, что совпадает с интервалом величин  $\beta$ , реально представленных на рис. 2. Поэтому формула (7), по-видимому, достаточно хорошо передает действительную ситуацию, хотя ее следует рассматривать как эмпирическую, и вопрос о том, определяется ли величина  $\beta$  в области растворов значением  $a$  или собственной вязкостью растворителя, не имеет однозначного ответа.

Авторы выражают глубокую благодарность Г. В. Виноградову за советы, данные при обсуждении работы.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, В. П. Шаталов, В. П. Юдин, Высокомолек. соед., A14, 2425, 1972; J. Polymer Sci., 10, A-2, 1061, 1972.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. К. Блинова, С. И. Сергеенков, М. П. Забугина, Л. В. Титкова, Ю. Г. Яновский, В. П. Шалганова, Европ. Polymer J., 9, 1231, 1973.
3. А. Я. Малкин, Н. К. Блинова, Г. В. Виноградов, М. П. Забугина, О. Ю. Сабсай, В. Г. Шалганова, И. Ю. Кирчевская, В. П. Шаталов, Европ. Polymer J., 445, 1974.
4. В. Е. Древаль, А. Я. Малкин, Г. О. Богвинник, J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 11, 1055, 1973.
5. В. Е. Древаль, А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, А. А. Тагер, Европ. Polymer J., 9, 85, 1973.
6. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Богвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.