

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1977

УДК 541.64 : 539.55

О ПРИРОДЕ АНОМАЛИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ХОДА ВЯЗКОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ НАПОЛНЕНИЙ

*В. В. Прокопенко, О. К. Титова, Н. С. Фесик,
Ю. М. Малинский, Н. Ф. Бакеев*

Изучено аномальное падение вязкости расплавов полимеров при введении малых количеств наполнителей. Наблюдаемое падение вязкости объясняно возникновением дополнительного свободного объема на границе раздела полимер — твердая поверхность наполнителя.

В последние годы обнаружен эффект аномального снижения вязкости расплавов полимеров при введении небольших количеств наполнителей [1–15]. Наблюдаемый эффект объясняли действием наполнителя на вторичные структуры [2], в результате чего появлялся «эффект течения структур» [5], химическим взаимодействием наполнителей с полимером — образованием хелатных соединений [14], раздвиганием глобулярных структурных образований [15]; в некоторых работах вообще не приводится объяснений этого интересного явления. Мы связали обсуждаемый эффект с увеличением свободного объема системы при введении наполнителя [16, 17].

Задача данной работы — систематическое изучение явления аномального понижения вязкости расплава и выяснение некоторых закономерностей действия малых добавок наполнителей на вязкостные свойства полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры, различающиеся как гибкостью макромолекулярных цепей, так и способностью к структурообразованию: блочный атактический ПС с $M_w = 200\,000$, бутадиен-стирольный каучук СКС-50, полизобутилен П-85, бутадиеновый стереорегулярный каучук СКД, а также изотактический ПП. В качестве наполнителей применяли различные минеральные и органические вещества: стеклянный порошок различной дисперсности, гидрофобизованный стеклянный порошок, стекловолокно, аэросил-175, каолин, окись алюминия, белую сажу БС-30, корунд, двуокись титана (в рутильной форме и в форме «усов»), барит, индиго, тиомочевину, фторопласт-4 (ФП-4), сажи различной дисперсности и активности.

Сuspензии наполнителя в бензольном растворе полимера после тщательного размешивания замораживали в колбе с помощью жидкого азота (при таком способе сохраняется наиболее равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице) и подвергали лиофильной сушке в течение 4–5 час. В случае ПС смеси подвергали досушиванию до постоянного веса в вакууме при 10^{-2} – 10^{-3} tor, повышая температуру от 120 до 160° в течение 12 час. В случае ПП смеси готовили супензионным смешением порошков полимера и наполнителя в спирте. Затем смеси сушили при 80° в течение 3 час.

Полученные полимерные смеси использовали для реологических испытаний. Предварительно из смесей ПС и ПП формовали таблетки при давлении 50 кГ/см² и температурах 160 и 175° соответственно.

Измерение вязкости расплавов полимеров и их смесей с наполнителями проводили на капиллярном вискозиметре МВ-2. Методика измерения описана в [17]. Значения эффективной вязкости определяли всегда при одном и том же напряжении сдвига: $6,8 \cdot 10^4$ для ПС и $2 \cdot 10^5$ дин/см² для каучуков.

Плотности исследуемых полимеров и их смесей с наполнителями определяли пикнометрически при 25°.

В результате проведенных экспериментов оказалось, что в большинстве случаев наблюдается аномальное снижение вязкости расплава ПС в присутствии небольших количеств наполнителей. Типичная кривая зависимости вязкости от содержания наполнителя приведена на рис. 1.

В табл. 1 приведены характеристики экстремальных точек кривых зависимости вязкости расплава ПС от объемного содержания различных наполнителей (φ_{\min} — соответствующее минимуму вязкости содержание

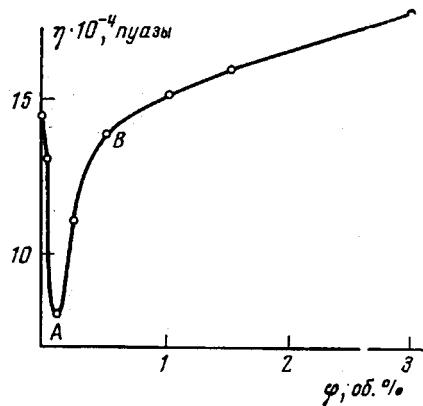


Рис. 1

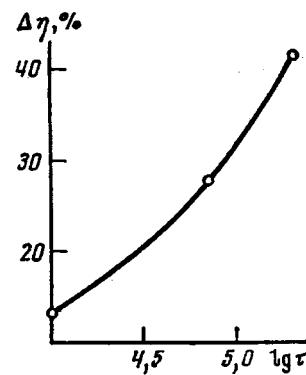


Рис. 2

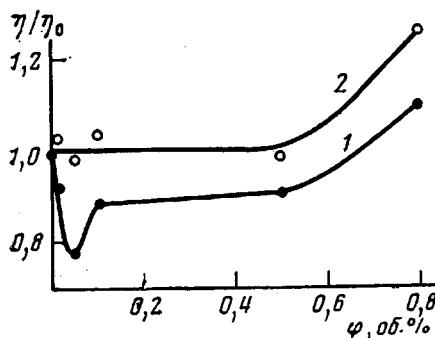


Рис. 3

наполнителя; $\Delta\eta = [(\eta_0 - \eta_{\min}) / \eta_0] \cdot 100$, где η_0 — эффективная вязкость ненаполненного полимера, а η_{\min} — эффективная вязкость в минимуме, d — средний размер частиц).

Из всех примененных наполнителей только в случае двуокиси титана не было отмечено снижения вязкости расплава ПС (при 178°).

Из табл. 1 видно, что при одинаковой химической природе наполнителей (стеклянный порошок, белая сажа и аэросил) с увеличением размера частиц вводимого наполнителя величина $\Delta\eta$ изменяется немонотонно — имеется некоторый размер частиц, при котором наблюдается наибольшее $\Delta\eta$ (в данном случае 2 мкм), а при увеличении или уменьшении размера частиц минимум на кривой вязкость — содержание наполнителей проявляет тенденцию к вырождению.

Исследуя зависимость вязкости ПС от содержания барита при различных напряжениях сдвига, мы обнаружили, что напряжение сдвига влияет на $\Delta\eta$ (рис. 2). Для смеси ПП с ФП-4 оказалось, что увеличение напряжения сдвига τ с $2,5 \cdot 10^4$ до $1,6 \cdot 10^5$ дин/см² привело к исчезновению минимума вязкости (рис. 3). В работе [3] также отмечается влияние напряжения (скорости) сдвига на проявление эффекта аномального понижения вязкости расплава полимера.

Для выяснения характера изменения указанного эффекта с изменением температуры были проведены вискозиметрические измерения при различных температурах для смесей ПС со стеклянным порошком ($\bar{d} = 1,5 \text{ мкм}$), белой сажей, а также для ПС, пластифицированного 20% дигидрофталата, в смеси со стеклянным порошком ($\bar{d} = 2 \text{ мкм}$).

Оказалось (рис. 4), что во всех случаях с повышением температуры $\Delta\eta$ уменьшается вплоть до полного исчезновения эффекта, причем, сравнивая наполнители приблизительно одинаковой химической природы (стеклянный порошок и белая сажа), можно заметить, что частицы белой

Таблица 1

Понижение вязкости расплава ПС при введении наполнителей

Наполнитель	$\bar{d}, \text{мкм}$	$\varphi_{\min. \text{ об. \%}}$	$ \Delta\eta , \%$	$T, ^\circ\text{C}$
Аэросил-175	0,02	0,05	25	188
Белая сажа БС-30	0,12	0,25	31	172
Стеклянный порошок	2,0	0,10	46	188
То же	35,0	0,30	24	188
»	180	0,35	16	188
Стеклянный порошок гидрофобизованный	2,0	0,25	40	188
Стекловолокно	10×100	0,40	28	188
То же	10×200	0,10	18	188
Каолин	1,0	0,10	34	188
Индиго	1,0	0,10	33	188
Оксись алюминия	3,5	0,50	29	188
Корунд	8,0	0,10	23	175
Барит	1,5	0,05	15	189
Тиомочевина	2,0	0,10	31	168
ФП-4	<1,0	0,01	44	178

* Средняя величина из 4—10 измерений.

сажи ($0,12 \text{ мкм}$) вызывают понижение вязкости до 200° , в то время как более крупные частицы стекла ($1,5 \text{ мкм}$) уже при 190° не снижают вязкости расплава ПС.

Значения кажущейся энергии активации вязкого течения чистого ПС и его наполненных смесей, имеющих минимальную и повышенную вязкость, практически одинаковы ($27\text{--}28 \text{ ккал/моль}$) и близки к опубликованным данным [18]. Этот результат свидетельствует о том, что механизм течения смесей с повышенной текучестью остается тем же (сегментальным), что и для ненаполненного полимера.

Для объяснения эффекта аномального снижения вязкости мы использовали положения теории свободного объема Вильямса — Ланделла — Ферри (ВЛФ) [19]. Известно, что при температурах, не превышающих $T^* = T_c + 120^\circ$, где T_c — температура стеклования, вязкость сильно зависит от величины свободного объема, уменьшаясь с его увеличением в системе. В то же время известно, что находящиеся вблизи границы раздела слои полимера по ряду свойств отличаются от остальной массы полимера. Одним из характерных отличий является обеднение конформационного набора и изменение плотности упаковки макромолекулярных цепей вблизи твердой поверхности.

В литературе отмечается как уплотнение [20—22], так и разрыхление [23—26] пристенных слоев по сравнению с плотностью полимера в объеме.

Мы оценили плотности смесей ПС со стеклянным порошком и TiO_2 . Оказалось, что плотность ПС, наполненного 3 об. % стеклянного порошка (размером 2 мкм), на 0,15% ниже, а наполненного 3 об. % TiO_2 на 0,6% выше плотностей этих образцов, рассчитанных по правилу аддитивности.

Как уже отмечалось, вязкость ПС падала при введении стеклянного порошка и росла при введении TiO_2 . Таким образом, обсуждаемый эффект наблюдается, вероятно, только в том случае, если суммарное изменение плотности упаковки в полимерных слоях на границе с твердой поверхностью приводит к возрастанию свободного объема.

Этот вывод подтверждается еще одним экспериментом. Мы измеряли вязкость смесей ПС с тиомочевиной. В течение всего процесса приготовления смесей и прессования таблеток наполнитель был в кристаллическом состоянии. При 168° , когда тиомочевина находится еще в твердом

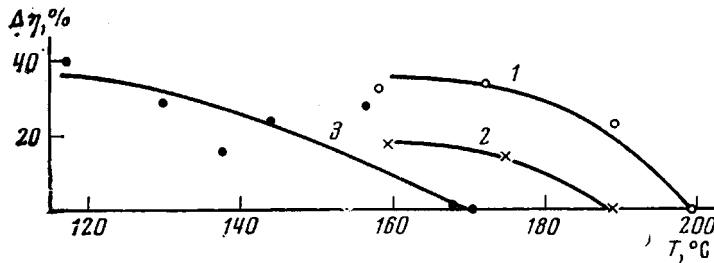


Рис. 4. Температурная зависимость эффекта снижения вязкости:

1 — ПС — белая сажа БС-30 ($0,12 \text{ мкм}$); 2 — ПС — стеклянный порошок ($1,5 \text{ мкм}$); 3 — ПС+20% дибутилфталата — стеклянный порошок (2 мкм)

составии (ее т. пл. 177°), зависимость вязкости расплава ПС от концентрации наполнителя проходит через минимум при его содержании 0,1% (рис. 5). При 188° , когда тиомочевина находится в жидкое состояни***, вязкость расплава смеси практически не изменяется при увеличении содержания наполнителя вплоть до 3 об.%. Таким образом, переход наполнителя из твердого в жидкое состояние лишает его способности аномально снижать вязкость смеси.

Известно, что изменение агрегатного состояния вещества мало сказывается на его свободной поверхностной энергии. Следовательно, плавление тиомочевины не могло привести к существенному изменению ее энергетического взаимодействия с ПС. Переход же наполнителя в жидкое агрегатное состояние с вязкостью, меньшей, чем вязкость окружающего полимерного расплава, привел к тому, что граница раздела уже не препятствует свободному изменению пространственного положения макромолекул ПС, и плотность их упаковки вблизи поверхности жидкой тиомочевины не отличается от плотности в объеме.

Для более подробного рассмотрения наблюдаемой экстремальной зависимости вязкости от содержания наполнителя, в частности для объяснения резкого повышения вязкости после достижения минимальной точки и последующего замедления ее роста, необходимо привлечение модели строения граничного слоя полимера. Мы предлагаем использовать модель граничной области полимера, состоящей из двух подслоев, различающихся плотностью упаковки. В литературе есть указания на физическую реальность подобной модели [27—35]. Во всех этих работах отмечается, что в непосредственной близости от границы раздела находится довольно плотный слой полимера (толщиной от сотен ангстрем до нескольких микрометров), а за ним следует более рыхлый, более протяженный (до нескольких десятков микрометров) полимерный слой. На толщину слоев в каждом конкретном случае влияет природа полимера и

* Исследования под микроскопом показали, что в этих условиях тиомочевина не только не совмещается с ПС, но и не коалесцирует.

наполнителя, а также ряд других факторов. Схема предложенной модели представлена на рис. 6.

Частица наполнителя, попадая в расплав полимера, образует вокруг себя двойную оболочку — внутреннюю, плотную *a* и внешнюю — объемистую и более рыхлую *b*. При приложении к системе сдвиговых напряжений течение происходит преимущественно по разрыхленным слоям *b*, имеющим больший свободный объем. В результате наблюдается снижение вязкости расплава. Однако это снижение продолжается только до определенного содержания наполнителя, а именно до той его концентрации, когда будет выбран весь объем *c*, т. е. весь полимер будет вовлечен в гра-

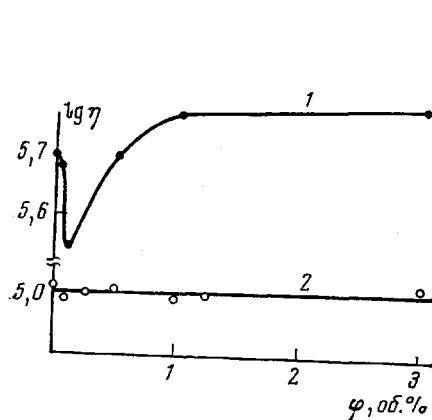


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость вязкости расплава ПС от содержания тиомочевины при 168° (1) и 188° (2)

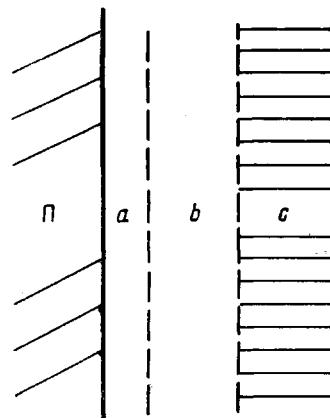


Рис. 6

Рис. 6. Схема строения граничного слоя:

П — твердая поверхность; *a* — плотный подслой; *b* — рыхлый подслой; *c* — объем полимера с неизменной плотностью

ничный слой, а подслои *b* соседних частиц придут в соприкосновение. Это состояние и будет соответствовать расплаву с минимальной вязкостью (точка *A*, рис. 1).

С дальнейшим увеличением содержания наполнителя часть полимера, находящегося в разрыхленном подслое *b*, расходуется на формирование оболочки вокруг новых частиц и, таким образом, переходит в состояние *a* с повышенной плотностью. Такое перераспределение массы полимера между подслоями с различной плотностью приводит к сильному возрастанию вязкости в системе (ветвь *AB* на рис. 1). Точка *B* соответствует значительному уменьшению доли рыхлой структуры *b*, рост вязкости на этом участке (за точкой *B*) определяется в основном обычными гидродинамическими факторами.

Основываясь на описанной модели и экспериментальных данных по оптимальным концентрациям наполнителей, можно приблизительно оценить толщину граничных слоев. Согласно предложенной модели, в точке минимума *A* удвоенная толщина граничного слоя (т. е. $2a+2b$) равна расстоянию между поверхностями частиц наполнителя. Зная средний диаметр частиц, предполагая их шарообразность и равномерное распределение, можно рассчитать это по формуле [32]

$$r = R \left(\sqrt{\frac{5,92}{\varphi}} - 2 \right),$$

где *r* — расстояние между поверхностями соседних частиц наполнителя; *R* — средний радиус частиц; φ — объемная доля наполнителя.

В табл. 2 приводятся результаты расчетов толщин подслоев для ряда исследованных систем.

Из анализа даже этих весьма ориентировочных данных (так как наполнители не строго монодисперсы по размеру) можно сделать заключение о том, что толщины граничных слоев находятся в определенной соразмерности с величиной частиц наполнителя. Эти данные подтверждают предположение, высказанное в работе [33], о прямой зависимости толщины слоя от диаметра частицы. Из табл. 2 видно, что толщина подслоя b во многих случаях меньше, чем подслоя a . Это, на первый взгляд, противоречит приведенным выше литературным данным о большой протяженности рыхлого слоя (b) по сравнению с плотным (a). Однако следует учитывать, что получаемые различными экспериментаторами толщи-

Таблица 2

Расчетные значения толщин подслоев полимера на границе с частицами наполнителя

Система	\bar{d} , мкм	Толщина подслоя, мкм		T , °C
		a	b	
ПС – аэросил	0,02	0,08	0,02	188
ПС – белая сажа	0,12	0,27	0,07	172
ПС – стеклянный порошок	2,0	4,3	3,70	188
ПС – стеклянный порошок гидрофобизованный	2,0	3,1	1,09	188
ПС – каолин	1,0	5,19	4,05	161
То же	1,0	2,14	1,88	188
ПС – тиомочевина	2,0	4,6	3,40	168
То же	2,0	3,5	4,50	176

ны граничных слоев являются эффективными величинами, зависящими от применяемого метода исследования; кроме того, даже при меньшей толщине подслоя b общий объем этой оболочки оказывается в несколько раз большим, чем подслоя a .

Ранее уже упоминалось, что не во всех исследованных системах и не при любых условиях удалось наблюдать эффект аномального снижения вязкости полимерного расплава. Возможно, это объясняется тем, что общая толщина граничного слоя и подслоев в отдельности существенно зависит как от природы полимера (в первую очередь) и наполнителя, так и от внешних условий (температура, напряжение сдвига и др.). В частности, с повышением температуры и напряжения сдвига толщина слоев несколько уменьшается [34, 35].

Однако это незначительное уменьшение не может объяснить наблюдаемую зависимость эффекта снижения вязкости от температуры (рис. 4). Полученные зависимости можно понять с позиции теории свободного объема, если учесть, что с повышением температуры постепенно возрастает свободный объем в системе и поэтому все менее заметной будет доля дополнительного свободного объема, возникающего при внесении твердой добавки. При некоторой температуре эта доля станет пренебрежимо малой. В рассматриваемом случае эти температуры составляют ~ 190 и 200° для стекла (1,5 мкм) и белой сажи (0,12 мкм) соответственно. Как видно, эти температуры исчезновения эффекта близки к температуре $T^* = T_c + (100–120^\circ)$, даваемой теорией ВЛФ, что подтверждает правомерность применения концепции свободного объема к объяснению описываемого явления.

Мы не наблюдали падения вязкости расплавов каучуков при наполнении. Возможно, это объясняется тем, что измерения проводили при температурах $T_c + (150–200^\circ)$, т. е. значительно выше температуры T^* . Экспе-

риментальные трудности не позволили измерить их вязкость при более низкой температуре, в температурном интервале между T_c и T^* .

Таким образом, в работе показано, что введение малых количеств наполнителей (десятые доли объемных процентов) в полимеры при определенных условиях может приводить к аномальному падению вязкости их расплавов. Природа поверхности наполнителя мало сказывается на проявлении этого эффекта (по крайней мере для такого неполярного полимера, как ПС). Переход наполнителя из твердого в жидкое состояние лишиает его способности аномально снижать вязкость расплава наполненной смеси. Наблюдаемое падение вязкости объяснено возникновением дополнительного свободного объема на границе раздела полимер — наполнитель.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, Т. А. Кусницина, Высокомолек. соед., 3, 37, 1961.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 4, 601, 1962.
3. З. Г. Поварова, Диссертация, 1965.
4. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Н. Кузнецов, В. Ф. Ларионов, Коллоидн. ж., 28, 809, 1966.
5. М. С. Акутин, Б. В. Андрианов, М. В. Котрелев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 2053, 1966.
6. В. А. Каргин, Б. П. Пашинин, М. В. Котрелев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 8, 2097, 1966.
7. М. С. Акутин, Г. М. Озеров, Пласт. массы, 1966, № 11, 49.
8. М. А. Натов, Е. Х. Джагарова, Пласт. массы, 1967, № 4, 15.
9. М. Natov, E. Djagarova, Angew. Makromolek. Chem., 2, 180, 1968.
10. Ю. М. Будницкий, В. И. Аксенов, М. С. Акутин, Л. А. Родишилова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, № 66, 245.
11. В. П. Соломко, Диссертация, 1971.
12. А. А. Арутюнов, Диссертация, 1971.
13. Ю. Г. Тарасенко, М. В. Венедиктов, В. П. Дущенко, Б. С. Колупаев, Высокомолек. соед., A13, 1539, 1971.
14. В. А. Воротникова, Диссертация, 1972.
15. В. В. Гузеев, М. Н. Рафиков, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., A17, 804, 1975.
16. В. В. Прокопенко, Ю. М. Малинский, О. К. Петкевич, 18 Конференция по высокомолекулярным соединениям. Программа-тезисы, «Наука», 1973, стр. 213; V. V. Prokopenko, O. K. Petkewitch, Yu. M. Malinsky, N. Ph. Bakeev, JUPAC, International Symposium on Macromolecules, Aberdeen, 1973, p. 91; В. В. Прокопенко, О. К. Петкевич, Ю. М. Малинский, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 214, 389, 1974.
17. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
18. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Вязкотекущее состояние полимеров, «Энциклопедия полимеров», т. 1, 1972, стр. 583.
19. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
20. T. K. Kwei, Ch. A. Kumins. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1483, 1964.
21. H. Westlining. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 211, 76, 1966.
22. Э. М. Натансон, В. Б. Черногоренко, Ю. И. Химченко, Г. А. Анастратенко, Коллоидн. ж., 27, 412, 1965.
23. Ch. A. Kumins, J. Roteman, C. J. Kolle. J. Polymer Sci., A1, 541, 1963.
24. R. M. Barrer, J. A. Barrie, M. G. Rogers, J. Polymer Sci., A1, 2565, 1963.
25. T. K. Kwei, W. M. Arnheim. J. Polymer Sci., C10, 103, 1965.
26. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., A9, 222, 1967.
27. П. В. Ковалев, Б. Н. Коростылев, Ж. физ. химии, 31, 653, 1975.
28. В. В. Лаврентьев, М. М. Горшков, В. Л. Вакула, Докл. АН СССР, 214, 352, 1974.
29. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A15, 2601, 1973.
30. Г. М. Семенович, Диссертация, 1975.
31. J. S. Lipatov, E. G. Moisya, Polymer, 16, 582, 1975.
32. В. В. Прокопенко, Диссертация, 1965.
33. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
34. В. М. Цветков, М. А. Соколова, Л. Д. Фролова, Пласт. массы, 1966, № 6, 56.
35. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Л. И. Иванова, Г. В. Виноградов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1886, 1966; В. В. Гузеев, М. Н. Рафиков, Ю. М. Малинский, Пласт. массы, 1970, № 3, 25.