

УДК 541.64 : 539.3

## ОСОБЕННОСТИ ВЯЗКОЭЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

*Цебренко М. В.*

На основании литературных данных и выполненных исследований отмечен ряд особенностей реологических свойств расплавов смесей полимеров. На примере смесей полиоксиметилена (ПОМ) с сополиамидом рассмотрено влияние степени диспергирования волокнообразующего компонента на вязкость и эластичность расплавов. На основании количественного и качественного анализа показано, что повторные продавливания расплава смеси через капилляр вискозиметра приводят к существенному увеличению доли ультратонких полиоксиметиленовых волокон и уменьшению их диаметра. Повышение степени диспергирования ПОМ обусловливает рост вязкости расплава смеси и усиление разбухания экструдата после отжига.

Анализ литературных данных [1–34], а также выполненные исследования [35–44] позволяют отметить следующие основные особенности реологических свойств расплавов смесей полимеров.

Вязкоэластические свойства расплавов смесей полимеров резко отличаются от свойств расплавов смешиваемых компонентов и неаддитивно изменяются от состава смеси. Это проявляется в том, что кривые вязкость – состав немонотонны, лежат выше или ниже вязкостей  $\eta$  расплавов исходных компонентов и имеют, как правило, несколько экстремальных точек [2, 5, 8, 10, 16, 17, 27, 32, 35–40].

Как показано в работах Кулезнева с сотр. [9, 23, 24, 28], важным условием неаддитивности изменения свойств полимерных композиций (в том числе и вязкоэластических) является именно двухфазность их структуры и взаимное влияние фаз.

Характер кривой вязкость – состав определяется многими факторами: соотношением вязкоупругих свойств исходных компонентов, условиями смешения, степенью диспергирования одного компонента в другом, поверхностным натяжением на границе раздела фаз, процессами структурообразования, происходящими при смешении и особенно при течении расплавов смесей.

Имеющиеся результаты о температурной зависимости вязкости расплавов смесей полимеров [22–24] свидетельствуют, что в общем случае принцип температурно-временной суперпозиции не применим к расплавам смесей полимеров. Так, показано, что энергия активации вязкого течения  $E$  расплавов смесей и режим течения сложным образом изменяются с температурой, причем это наиболее характерно для композиций, отвечающих экстремумам на зависимости вязкость – состав [22]. Подобные результаты были получены нами на смесях полиоксиметилена (ПОМ) с сополиамидом (СПА) [42].

Отличительной особенностью расплавов двухфазных смесей является высокая чувствительность энергии активации вязкого течения к условиям смешения, составу смесей и величине напряжения сдвига  $\tau$  [22–24]. Так, если для расплава исходного ПОМ  $E$  в пределах ошибки опыта не зависит от напряжения сдвига, то для расплавов его смесей с сополиамидом она реакторастет с увеличением  $\tau$ : от 19 до 52 ккал/моль [42].

Для расплавов смесей полимеров также характерно существенное несоответствие величины входовых поправок и разбухания  $B$  экструдата по выходе из формующего отверстия [27, 40, 41]. Потери давления на входе в капилляр относительно невелики даже при высоких градиентах скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , а величины  $B$  могут достигать значения 10 [40, 41].

Характеристики высокоэластичности расплавов смесей полимеров в отличие от вязкостных очень чувствительны к размерам, геометрии капилляров и соотношению диаметров вискозиметрического резервуара  $D_R$  и капилляра  $D_k$ . Так, если кривая течения расплавов смесей ПОМ – СПА инвариантна относительно размеров, геометрии капилляра и отношения

Таблица 1

Распределение волокон в остатках ПОМ, полученных после экстракции сополиамида из экструдата смеси ПОМ + 60% СПА 548

число пробу- сканий	диаметр волокон, мкм										средний диаметр волокон, мкм	общее число волокон	
	0,9	1,9	2,8	3,7	4,7	5,6	6,5	7,4	8,4	9,3			
численная доля волокон определенного диаметра, %													
1	7,3	12,5	14,6	14,9	11,2	6,8	5,7	5,2	3,9	2,1	15,7	6,0	9400
3	20,2	29,7	17,8	11,5	8,7	3,7	1,9	1,5	1,3	0,9	2,8	3,1	56 000

$D_R/D_k$  [40], то для параметров высокоэластичности: разбухания, высокоэластической деформации  $\gamma_e$ , первой разности нормальных напряжений  $(p_{11} - p_{22})$ , модуля сдвига  $G_e$  – инвариантность наблюдается, как правило, только при низких значениях  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  и в относительно узком их диапазоне [41, 43]. Эластические свойства расплава смеси полимеров также более чувствительны к наличию добавки в смеси (например, пластификатора), чем вязкостные [43].

Отмеченные особенности реологических свойств расплавов смесей полимеров, как это свидетельствуют данные литературы [1–44], в первую очередь определяются их дисперсным состоянием и процессами структурообразования, происходящими при смешении и особенно при течении.

Ниже на примере смеси ПОМ – СПА 548, для которых отчетливо выражено явление специфического волокнообразования [40–44], будет проиллюстрирована связь между процессами структурообразования (оценяемого по форме, размерам, характеру распределения ПОМ в сополиамидной матрице) и вязкоэластическими свойствами расплава смеси.

Эластичность оценивали по величине разбухания отожженного экструдата по методике [41]. Характеристики исходных полимеров, методики смешения даны в работе [40]. Изменение структурообразования достигалось путем повторных продавливаний расплавов смесей через капилляр диаметром 0,750 мкм, длиной 7,9 мкм при  $190^\circ$  и  $t=5,35 \cdot 10^3$  дин/см $^2$ . Для этого экструдат, полученный после первого продавливания, измельчали, прессовали в виде таблетки и повторно продавливали в тех же условиях. В данной работе исследование вязкоэластических свойств расплавов смесей ПОМ – СПА 548 проводили при первом, втором и третьем продавливании. Структурообразование анализировали качественно (по микрофотографиям поперечных и продольных срезов) [44] и количественно, оценивая распределение образований ПОМ (по размерам, форме) в экструдате смеси и в остатке, полученном после экстракции матричного полимера из экструдата. Методика микроскопических замеров и обработка результатов описаны в работе [44].

Полученные данные показали, что при переходе от первого к третьему продавливанию существенно растет степень дисперсности ПОМ, образующего в матрице СПА тонкие волокна. Об этом свидетельствует следующее: практически полное исчезновение пленок, уменьшение в 6 раз доли грубых волокон (диаметром  $>10$  мкм), уменьшение в 2 раза среднего диаметра волокон, увеличение в 6 раз общего числа волокон (табл. 1).

К статье Цебренко М. В., к стр. 95

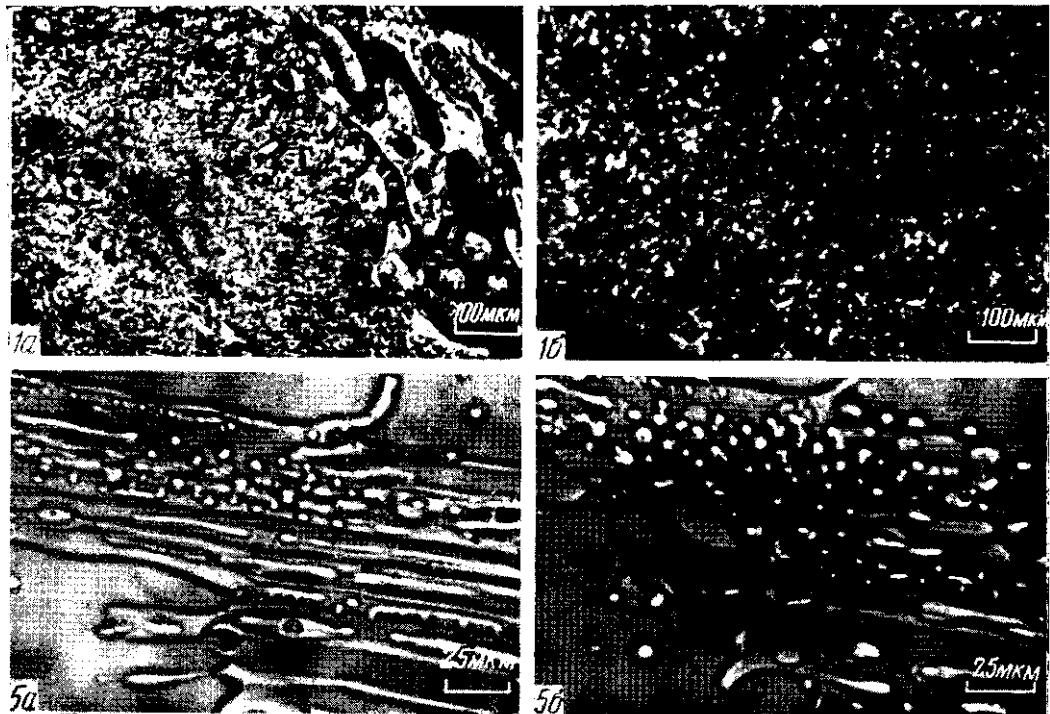


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов смеси ПОМ+70% СПА 548  
после первого (а) и третьего продавливания (б)

Рис. 5. Микрофотографии поперечных срезов экструдата смеси ПОМ+80% СПА 548  
при 165 (а) и 171° (б)

Количественные и качественные данные для экструдатов смесей ПОМ — СПА 548 других составов подтверждают изменение структурообразования ПОМ в результате повторных продавливаний через капилляр в направлении усиления диспергирования ПОМ и более отчетливого проявления специфического волокнообразования (рис. 1, см. вкл. к стр. 85).

Описанные изменения в процессах структурообразования сказываются как на вязкостных, так и на эластических свойствах расплава смесей. Это выражается в том, что при переходе от первого к третьему продавливанию увеличиваются вязкость расплава смеси, разбухание (табл. 2) и значения  $\gamma_e$ ,  $\langle p_{11} - p_{22} \rangle$  (рис. 2).

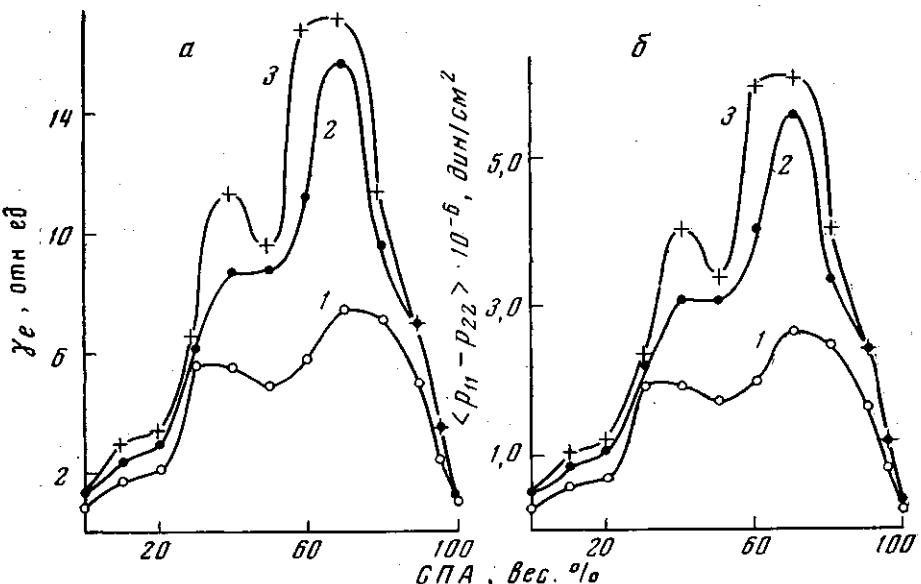


Рис. 2. Зависимость высокозластической деформации (а) и первой разности нормальных напряжений (б) от состава смесей ПОМ—СПА 548 при первом (1), втором (2) и третьем (3) продавливании через капилляр

Таким образом, рост вязкости, существенное усиление разбухания экструдатов при повторных продавливаниях через капилляр связаны с увеличением степени диспергирования ПОМ в СПА в виде ультратонких волокон. По нашему мнению, в принципе зависимость разбухания от степени диспергирования волокнообразующего компонента в смеси имеет вид кривой с максимумом (рис. 3), учитывая, что при предельном (молекулярном) уровне смешения компонентов специфическое волокнообразование может и не наблюдаться, а разбухание не будет отличаться от разбухания смешиваемых полимеров.

Кроме описанных экспериментальных результатов в пользу отмеченной взаимосвязи между реологическими свойствами и структурообразованием при течении свидетельствуют данные по влиянию напряжения сдвига на разбухание (рис. 4) и эластические свойства. С уменьшением  $\tau$  от  $5,35 \cdot 10^5$  до  $1,52 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> ослабляется процесс волокнообразования, ухудшается диспергируемость ПОМ и, как результат, наблюдается существенное уменьшение разбухания.

Для выяснения роли повторных формований в повышении степени дисперсности ПОМ проводили специальные опыты, позволяющие наблюдать за процессом сокращения экструдата смеси во время отжига. Для этого тонкие срезы экструдата помещали на нагревательный столик микроскопа и вели наблюдение с фотографированием при повышении температуры. При температурах на  $10-20^\circ$  ниже температуры плавления ПОМ во-

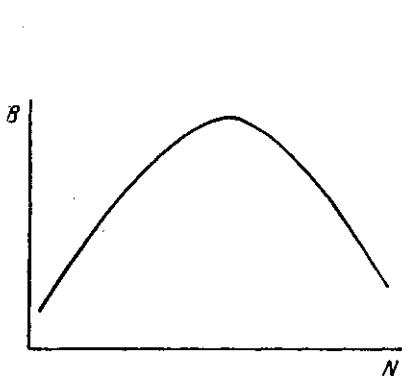


Рис. 3

Рис. 3. Предполагаемая зависимость величины разбухания экструдатов  $B$  от степени дисперсности  $N$  частиц волокнообразующего компонента

Рис. 4. Влияние напряжения сдвига на разбухание смесей ПОМ – СПА 548 при  $\tau = 5,35 \cdot 10^5$  (1) и  $1,52 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> (2)

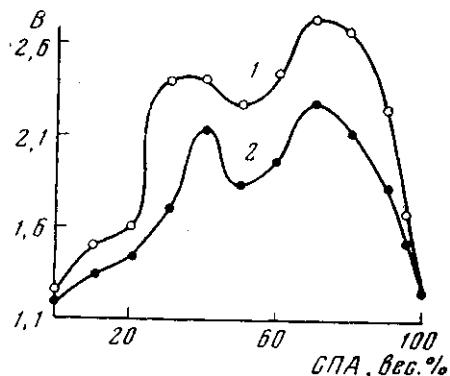


Рис. 4

локна теряли параллельность, извивались, усаживались, намечалось деление на частички. По достижении температуры плавления матрицы видно явное дробление волоконец на шарики (рис. 5). При температуре плавления ПОМ, оцениваемой по моменту исчезновения двулучепреломления, все волоконца в течение долей секунды распадались на кательки, расположенные строго по линиям волокон (рис. 5, б). Эксперименты показали, что в результате отжига образуется более высокодисперсный порошок, чем порошок ПОМ, взятый для смешения, т. е. число частиц, на которое распадается волокно, превышает число частиц, из которых оно образовалось. Это понятию с позиций того, что исходные частицы не просто сливаются, а вытягиваются во входовой зоне.

Из изложенного становится ясной гомогенизирующая роль повторных формований в повышении степени диспергирования волокнообразующего компонента. В результате первого продавливания расплава смеси через

Таблица 2

Влияние повторных продавливаний через капилляр на реологические свойства \* расплава смесей ПОМ – СПА 548

Содержание СПА 548 в смеси, вес. %	Число продавливаний						
	1			2			3
	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , пазы			разбухание			
0	75	76	76	1,27	1,42	1,42	
5	79	82	85	—	—	—	
10	82	87	96	1,50	1,70	1,84	
20	93	95	104	1,60	1,84	1,92	
30	103	109	114	2,41	2,55	2,60	
40	110	130	164	2,41	2,98	3,40	
50	111	138	171	2,27	2,98	3,12	
60	112	143	157	2,44	3,40	4,11	
70	115	133	177	2,74	3,97	4,15	
80	108	153	167	2,69	3,11	3,40	
90	110	113	186	2,26	2,68	2,68	
95	93	104	132	1,69	1,97	1,97	
100	91	92	121	1,27	1,30	1,30	

\*  $\tau = 5,35 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>;  $T = 190^\circ$ .

капилляр образуются тонкие волокна, однако степень диспергирования и однородность невысоки, что уже демонстрировалось. В процессе плавления перед повторным продавливанием волокна распадаются на мельчайшие капельки, из которых опять образуются волоконца, но уже значительно меньшего диаметра с более высокой степенью однородности и в большем количестве.

Полученные косвенные экспериментальные данные подтверждают значительную роль нормальных напряжений и высокоэластических деформаций в разбухании экструдата смеси полимера.

Изложенные результаты (на примере смесей ПОМ – СПА 548) согласуются с теоретическими выкладками и экспериментальными данными работы [15].

Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
28 II 1977

#### Литература

1. M. Horio, T. Fujii, S. Onogi, J. Phys. Chem., 68, 778, 1964.
2. M. A. Натов, Е. Хр. Джагарова, Высокомолек. соед., 8, 1835, 1966.
3. I. K. Fujimura, K. Iwakura, Kobunshi Kagaku, 27, 323, 1970.
4. A. S. Hill, B. Maxwell, Polymer Engng Sci., 10, 289, 1970.
5. C. D. Han, T. C. Yu, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1163, 1971.
6. C. D. Han, T. C. Yu, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 17, 1512, 1971.
7. C. D. Han, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2579, 1971.
8. C. D. Han, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1149, 1971.
9. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 34, 231, 1972.
10. C. D. Han, T. C. Yu, Polymer Engng Sci., 12, 81, 1972.
11. C. D. Han, R. R. Lamonte, Polymer Engng Sci., 12, 77, 1972.
12. W. M. Prest, R. S. Porter, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1639, 1972.
13. J. M. Starita, Trans. Soc. Rheol., 16, 339, 1972.
14. J. L. White, R. C. Ufford, K. C. Dharod, R. L. Price, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1313, 1972.
15. H. Vanoene, J. Colloid Interface Sci., 40, 448, 1972.
16. V. L. Folt, R. W. Smith, Rubber Chem. and Technol., 46, 1193, 1973.
17. C. D. Han, K. U. Kim, J. Parker, N. Siskovic, C. R. Huang, Appl. Polymer Symposium, 1973, № 20, 191.
18. J. L. Work, Polymer Engng Sci., 13, 46, 1973.
19. Z. K. Walczak, J. Appl. Polymer Sci., 17, 169, 1973.
20. Г. С. Конгаров, Г. М. Бартенев, Каучук и резина, 1973, № 4, 17.
21. О. В. Романкевич, А. В. Юдин, С. Е. Забелло, А. Н. Гонкало, Коллоидн. ж., 35, 1083, 1973.
22. Fujimura Toshikazu, Kobunshi Ronbunshu, 31, 617, 655, 1974.
23. Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 36, 473, 1974.
24. О. Л. Мельникова, В. Д. Клыкова, В. Н. Кулезнев, В. Г. Шалганова, В. П. Юдин, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, т. 4, 1974, стр. 184.
25. К. Дитрих, Г. Райнш, Г. Ферзаймер, В. Якоб, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калининград, 1974, № 4, 55.
26. C. D. Han, K. Y. Woo, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2589, 1974.
27. C. D. Han, K. Y. Woo, Trans. Soc. Rheol., 19, 245, 1975.
28. В. Н. Кулезнев, О. Л. Мельникова, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 37, 273, 1975.
29. J. L. White, Trans. Soc. Rheol., 19, 271, 1975.
30. W. Berger, Ch. Michels, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 340, 1975.
31. K. Dietrich, H. Versäumer, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 347, 1975.
32. C. D. Han, K. Y. Woo, J. Appl. Polymer Sci., 19, 2831, 1975.
33. B. L. Lee, J. L. White, Trans. Soc. Rheol., 19, 481, 1975.
34. A. P. Plochocki, Trans. Soc. Rheol., 20, 287, 1976.
35. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Изв. вузов, Технология легкой промышленности, 1968, № 5, 63.
36. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, Химич. волокна, 1970, № 5, 74.
37. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Сб. Химическая технология, «Наукова думка», 1971, № 4, 46.
38. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, А. Ш. Гойхман, А. И. Бензар, Высокомолек. соед., А15, 1790, 1973.
39. М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, А. В. Юдин, В. Е. Вишневский, М. Ю. Кучинка, Пласт. массы, 1973, № 8, 43.
40. Т. И. Аблазова, М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, Б. В. Ярлыков, А. В. Юдин, Высокомолек. соед., А17, 1385, 1975.
41. М. В. Цебренко, Т. И. Аблазова, Г. В. Виноградов, А. В. Юдин, Высокомолек. соед., А18, 420, 1976.

42. М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, А. В. Юдин, Т. И. Аблазова, Коллоидн. ж., 38, 200, 204, 1976.
43. Т. И. Сизевич, Кандидатская диссертация, Киев, Технологический институт легкой промышленности, 1976.
44. M. V. Tsebrenko, M. Yakob, M. Yu. Kuchinka, A. V. Yudin, G. V. Vinogradov, International J. Polymer Mater., 3, 99, 1974.

---

**PECULIARITIES OF VISCOELASTIC PROPERTIES  
OF THE POLYMER BLENDS MELTS**

*Tsebrenko M. V.*

Summary

Some peculiarities of the rheological properties of the polymer blends' melts were considered on the basis of the experimental data and results available in literature. The influence of the degree of dispersion of the fiber forming component on the viscosity and elasticity of the melt was examined for the blends polyoxymethylene-copolylyamide. It was shown that repeated forcing of the blend's melt through the capillary tube viscometer results in the increase of the fraction of superthin polyoxymethylene fibers and in the decrease of the fiber's diameter. The increase of the viscosity of the blend's melt and the growth of the extrudate swelling after the annealing was observed as the result of the increase of the polyoxymethylene dispersion degree.

---