

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1978

УДК 541.64:539.55

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Росовичкий В. Ф.

Методом динамической механической релаксации исследованы вязкоупругие свойства полимерных смесевых систем на поверхности неорганического наполнителя в широком диапазоне концентраций смеси. Была предпринята попытка описания вязкоупругих свойств исследуемой системы с помощью метода Вильямса — Ланделла — Ферри и механической модели Такаянаги. Установлена неприменимость указанных методов для описания наполненных бинарных смесей полимеров. Полученные результаты указывают на немонотонность изменения физико-механических характеристик в широком диапазоне концентраций смеси. Исследования вязкоупругих свойств позволяют определить область увеличения прочностных характеристик бинарных смесей полимеров.

В настоящее время полимерные смеси представляются одним из наиболее перспективных видов композиционных материалов с улучшенными свойствами [1, 2].

В данной работе исследованы вязкоупругие свойства бинарной смеси поливинилхлорида (ПВХ) и сополимера стирола с метилметакрилатом (ММА) и акрилонитрилом (АН) в широком диапазоне составов смеси, а также при введении в смесь минерального наполнителя (аэросила).

Исследовали смесь ПВХ ($M=1, 4 \cdot 10^5$) и сополимера стирола с MMA и AN (соотношение компонентов 0,4:0,565:0,035; $M=2,0 \cdot 10^5$). Указанные полимеры очищали от низкомолекулярных примесей переосаждением, сушили на воздухе с последующей сушкой в вакууме. Смешение компонентов проводили механическим способом из мелкодисперсных порошков полимеров. В качестве наполнителя использовали аэросил А-300. Содержание наполнителя в системе составляло 10%. После охлаждения в вакууме образцы, на которых в дальнейшем проводили измерения, прессовали. Размеры пленок составляли $5 \times 50 \times 5 \cdot 10^{-3}$ м. Исследования проводили на частотном релаксометре [3] в режиме вынужденной синусоидальной деформации сдвига в температурном диапазоне 293–413° К, охватывающем области стеклования обоих компонентов смеси. Экспериментальным путем получали частотные и температурные зависимости комплексного модуля сдвига G^* и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$. На основании этих результатов были предприняты попытки обработать экспериментальные кривые $\lg G' = f(w)$ с помощью принципа температурно-временной суперпозиции (уравнение Вильямса — Ланделла — Ферри) [4], а также описать динамические свойства смесей, используя механическую модель Такаянаги для бинарных систем [5].

Тот факт, что каждый из компонентов смеси проявляет самостоятельный релаксационный переход, как это видно из рис. 1, свидетельствует о несовместимости компонентов, а положение переходов — об изменении молекулярной подвижности каждого компонента в смеси (максимум тангенса угла механических потерь ПВХ и сополимера смешается в сторону высоких температур). Это можно объяснить взаимным влиянием компонентов смеси на межфазной границе. При введении аэросила (кривая 4) можно проследить эффект селективного влияния наполнителя на молекулярную подвижность компонентов смеси, который выражается в смещении максимума ПВХ в сторону высоких температур, а максимума сополимера в сторону низких температур по сравнению с ненаполненной смесью. Описан-

ный эффект коррелирует с результатами диэлектрических измерений этой же системы [6].

В то же время при изучении зависимости $\lg G' = f(T)$ рассматриваемой смеси при избытке одного из полимерных компонентов (рис. 2) наблюдается единственный релаксационный переход. По-видимому, это связано с небольшой разницей в температурах переходов ($20-25^\circ$) и с избытком одного из компонентов в смеси. Вместе с тем из рисунка прослеживается немонотонное изменение положения кривых $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ и $\lg G' = f(T)$ с изменением состава смеси.

Для детального рассмотрения характера изменения вязкоупругих свойств смеси результаты измерений были перестроены в виде концентрационных зависимостей $\lg G' = f(\varphi)$ и $T \operatorname{tg} \delta_{\max} = f(\varphi)$, которые представле-

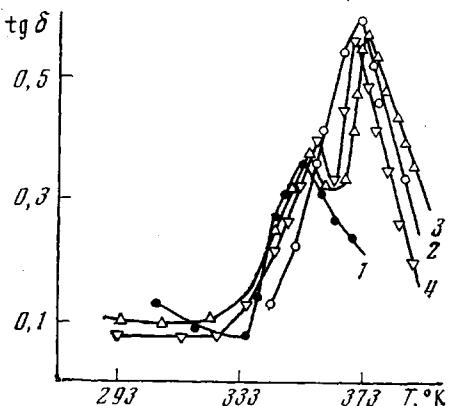


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ для ПВХ (1), сополимера (2), их смеси в соотношении 1:1 (3) и той же смеси, содержащей 10% аэросила (4)

ны на рис. 3. Как видно из рисунка, на концентрационной зависимости температуры максимума тангенса угла механических потерь (кривая 1) наблюдается максимум в области 17%-ного содержания сополимера в смеси, который к тому же соответствует максимуму на кривой зависимости прочности от состава (кривая 2). Появление максимума в области небольших содержаний одного из полимерных компонентов подтверждается ранее проведенными исследованиями [7, 8] и может быть объяснено следующим образом: компонент, взятый в избытке ПВХ, образует дисперсионную среду, а низкомолекулярные фракции этого компонента в процессе формирования смеси мигрируют на границу раздела с дисперсной полимерной фазой. Таким образом, в дисперсионной среде смеси возрастает средняя молекулярная масса, что ведет к увеличению температуры перехода и к улучшению прочностных свойств [9]. В этой же области концентраций на кривой $\lg G' = f(\varphi)$ (кривая 3) также наблюдается увеличение абсолютного значения $\lg G'$, хотя экстремум не столь явно выражен. С увеличением концентрации сополимера происходит разрушение пространственной сетки физических связей между частицами ПВХ, и в области 75%-ного содержания сополимера наблюдается резкое падение действительной части комплексного модуля сдвига $\lg G'$. Дальнейшее увеличение модуля в области 90–95%-ного содержания сополимера, очевидно, объясняется указанным ранее эффектом миграции низкомолекулярных фракций дисперсионной среды на границу раздела фаз. Отсутствие в этой области экстремума на концентрационной зависимости температуры максимума тангенса угла механических потерь вполне понятно, так как разрушение сетки физических связей ПВХ практически не влияет на положение перехода, который в основном определяется избыточным содержанием сополимера в смеси.

Определенный интерес представляет концентрационная зависимость действительной части комплексного модуля сдвига $\lg G'$ при 373° К (рис. 3, кривая 5), при которой описанные эффекты выражены более четко в силу резкого изменения релаксационных свойств в этой области температур.

Таким образом, вязкоупругие характеристики рассматриваемой смеси изменяются немонотонно с изменением состава смеси, что связано, по крайней мере, с двумя процессами: миграцией низкомолекулярных фракций компонента, взятого в избытке, на границу раздела фаз и образованием пространственной сетки физических связей одного из компонентов.

Исходя из экспериментальных кривых $\lg G' = f(w)$ для чистых компонентов и всех составов смеси, была предпринята попытка описать вязкоупругое поведение исследуемых объектов с помощью принципа температурно-временной суперпозиции. Оказалось, что при построении обобщен-

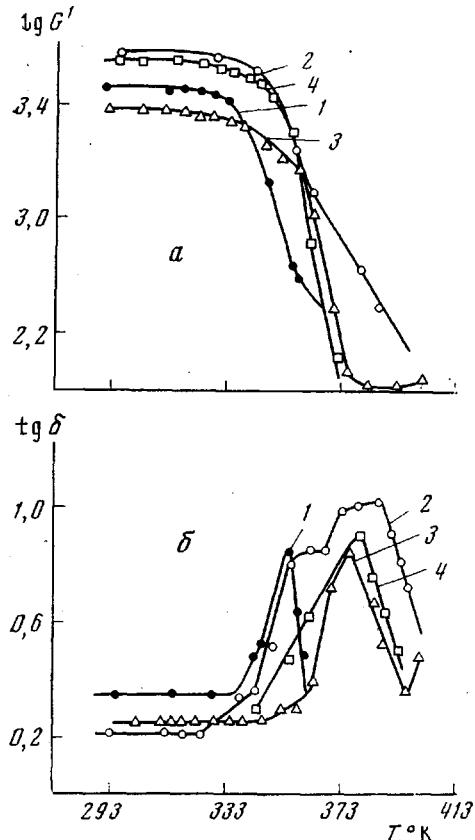


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость действительной части комплексного модуля сдвига $\lg G'$ (а) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (б) для ПВХ (1), смеси ПВХ-сополимер, содержащей 17 (2), 85% сополимера (3) и чистого сополимера (4)

Рис. 3. Зависимость положения температуры максимума механических потерь (1), прочности на разрыв (2) и действительной части комплексного модуля сдвига (3–5) при 293 (3), 353 (4) и 373 К (5) от состава смеси ПВХ – сополимер

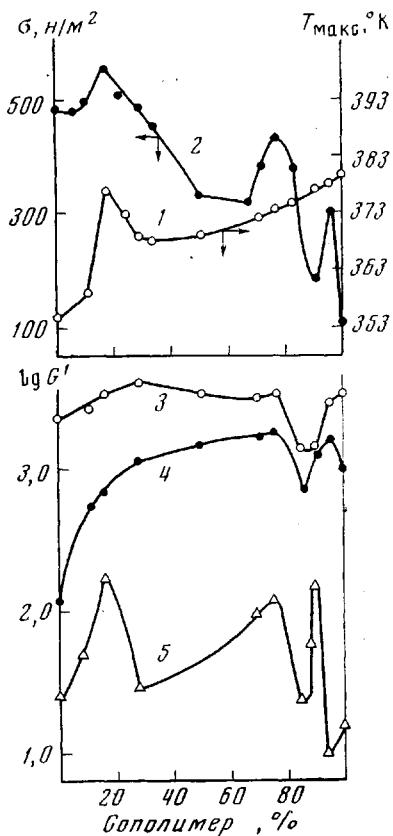


Рис. 3

ных зависимостей $\lg G' = f(\lg w_{at})$ для чистых компонентов может быть успешно использовано уравнение Вильямса – Ланделла – Ферри. В то же время зависимости $\lg a_t = f(T)$ для всех составов смеси не могут быть описаны указанным уравнением, так как в исследуемой системе существуют два самостоятельных релаксационных процесса, каждый из которых характеризуется собственным спектром времен релаксации. Построение обобщенных зависимостей $\lg G' = f(\lg w_{at})$ в случае смесей ПВХ с сополимером проводили путем эмпирического сдвига кривых $\lg G' = f(w)$ как по горизонтальной оси частот, так и по вертикальной оси модулей. Полученные результаты приведены на рис. 4. Анализ температурных зависимостей

$\lg a_T = f(\Delta T)$, полученных путем эмпирического сшивания кривых, для исследованной смеси указывает на большие трудности в подборе аналитической функции для описания графических зависимостей.

Таким образом, обработка экспериментальных результатов с помощью принципа температурно-временного приведения указывает на невозможность количественного описания вязкоупругого поведения исследованной смеси в терминах теории Вильямса — Ланделла — Ферри.

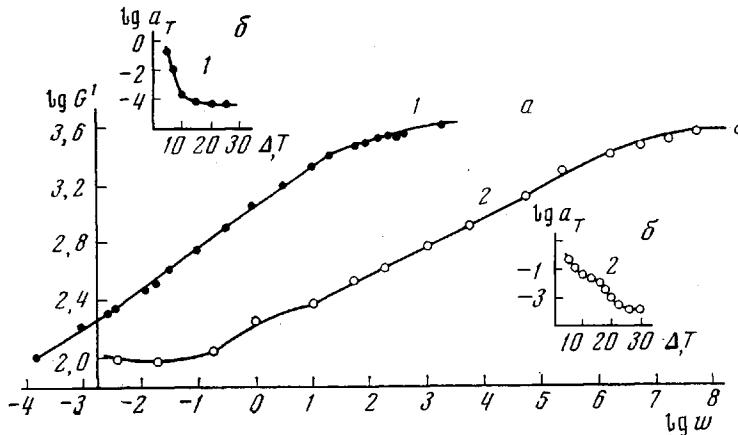


Рис. 4. Обобщенные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига $\lg G'$ (а) и температурная зависимость фактора сдвига $\lg a_T$ (б) для смеси, содержащей 17 (1) и 85% сополимера (2)

Известно, что для описания механического поведения смесей полимеров используют различного рода механические модели (модель Такаянаги, изотропные модели [10] и др.). Для исследуемой смеси использована модель Такаянаги, математическое выражение комплексного модуля для которой имеет вид

$$E = \left[\frac{\varphi}{(1-\lambda)E_1 + \lambda E_2} + \frac{1-\varphi}{E_2} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где λ и φ — коэффициенты, отражающие характер смешения (их произведение равно объемной доле диспергированной фазы); E_1 и E_2 — комплексные модули компонентов. Параметры λ и φ определяются из выражений

$$\lambda = (2+3V_2)/5; \quad \varphi = 5V_2/(2+3V_2), \quad (2)$$

где V_2 — объем дисперсной фазы.

По уравнению (1) приведены вычисления комплексного модуля сдвига для некоторых из исследованных составов смеси, температурные зависимости которых приведены на рис. 5. Вычисления проводили как для случая $\lambda=\varphi$, так и для $\lambda\neq\varphi$. Однако полученные результаты плохо согласуются с экспериментальными данными для обоих случаев. Общеизвестно, что все механические модели представляют собой феноменологический способ описания экспериментальных данных и преимущество той или иной модели может быть доказано лишь при сопоставлении теоретических расчетов с экспериментальными данными. Также известно, что механические модели во многом зависят от эмпирического комбинирования их элементов. Несмотря на ценность информации, получаемой с помощью механических моделей, ясно, что они не учитывают взаимодействия компонентов на границе раздела фаз (миграцию низкомолекулярных фракций на границу раздела, селективного взаимодействия высокоэнергетического наполнителя с компонентами смеси и др.).

На рис. 6 представлены температурные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига, рассчитанного с помощью модели Такаянаги, для четырех концентраций смеси, содержащей 10% аэросила. Расчет коэффициентов, характеризующих смешение, проводили следующим образом. В значение объема дисперсной фазы V_2 (формула (2)) вводили поправку на содержание аэросила в смеси. Как видно из рис. 6, результаты вычислений комплексного модуля сдвига также плохо согласуются с экспериментальными данными.

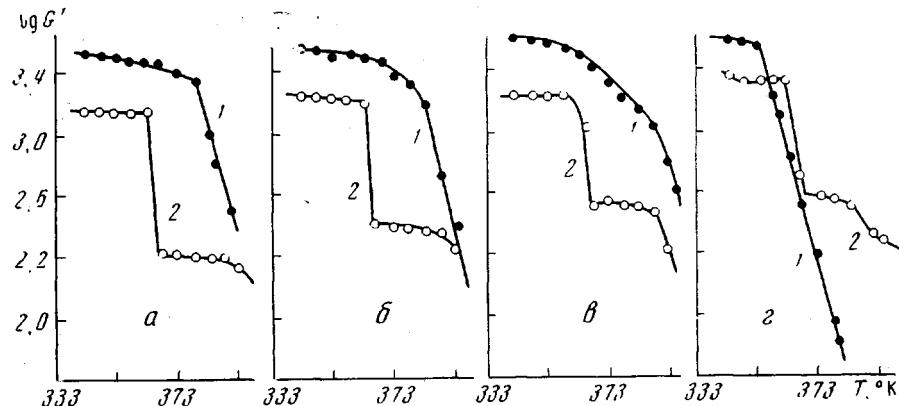


Рис. 5. Температурные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига, полученные экспериментально (1) и рассчитанные по модели Такаянаги (2) для четырех составов смеси ПВХ - сополимер, содержащих 5 (а), 10 (б), 17 (γ), и 30% ПВХ (ε) при $\lambda \neq \varphi$ (а, γ), $\lambda = \varphi$ (б, ε)

ются с экспериментальными данными, как и в случае ненаполненной смеси. Из хода кривых на рис. 5 и 6 видно, что в области стеклообразного состояния значения модуля практически не изменяются и хорошо согласуются с экспериментальными данными. В области переходного состояния компонентов смеси теоретические расчеты не отражают характера изменения вязкоупругих свойств исследованных смесей.

На основании уравнения Такаянаги нами был рассчитан эмпирический коэффициент K , позволяющий согласовать теоретические расчеты с экспериментальными данными для данной смеси. Коэффициент K вычисляли следующим образом. Из уравнения Такаянаги находили φ экспериментальное, которое рассчитывали по формуле

$$\varphi = \frac{-(2E_2E - 2E_1E - E_1E_2 - E_2^2) \pm \sqrt{(2E_2E - 2E_1E - E_1E_2 - E_2^2)^2 - 4[(E_1E - EE_2)(E_1E - E_1E_2)]}}{2(E_1E - E_1E_2)}, \quad (3)$$

где E_1 , E_2 и E – комплексные модули исходных компонентов и их смеси, полученные экспериментальным путем, φ теоретически рассчитывали по формуле (3). Коэффициент K определяли как отношение φ экспериментального к φ теоретическому

$$K = \varphi_{\text{эксп}} / \varphi_{\text{теор}} \quad (4)$$

По нашему мнению, коэффициент K является характеристикой межфазного взаимодействия в переходной области для смеси двух несовместимых компонентов. Это показывает, что, несмотря на несовместимость, систему нельзя рассматривать как состоящую из двух независимых фаз. Величина K мала в стеклообразном состоянии и значительно возрастает в области релаксационного перехода (таблица). Это связано с тем, что K яв-

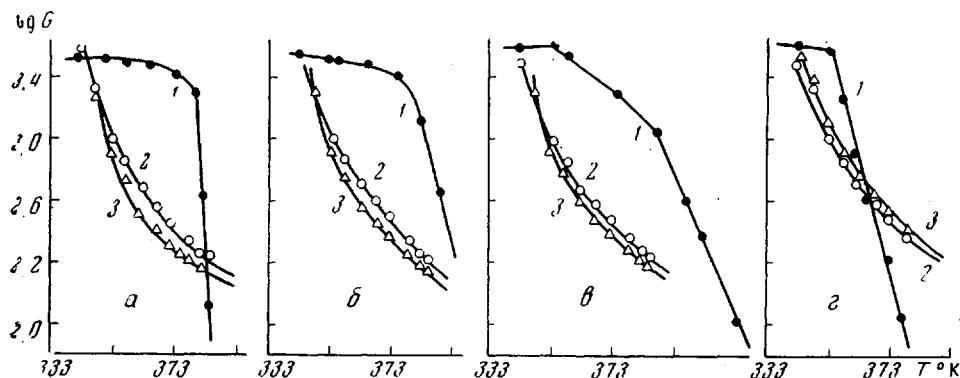


Рис. 6. Температурные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига, полученные экспериментально (1) и рассчитанные с помощью модели Такаянаги при $\lambda = \phi$ (2) и $\lambda \neq \phi$ (3) для четырех составов смеси в присутствии 10% аэросила, содержащих 5 (а), 10 (б), 17 (в) и 30% ПВХ (г)

ляется характеристикой взаимодействия, отражающейся на вязкоупругих свойствах. Как известно, модель Такаянаги рассматривает смеси полимеров, в которых компоненты ведут себя независимо друг от друга, т. е. она не учитывает взаимодействия между компонентами смеси на границе раздела фаз. Однако нам все же удалось согласовать теоретические и экспериментальные значения модулей сдвига с помощью эмпирического коэффициента K . Следовательно, величина K учитывает взаимодействие компонентов смеси на межфазной границе. Совершенно очевидно, что для каждой полимерной смеси коэффициент K будет изменяться в зависимости от характера взаимодействия компонентов на межфазной границе, и его расчет может быть произведен только при наличии экспериментальных результатов.

Значение эмпирического коэффициента K для трех составов при различных температурах

Temperatura, °C	ПВХ, %			Temperatura, °C	ПВХ, %		
	17	10	5		17	10	5
70	0,122	0,10	0,20	102	1,860	1,90	4,62
75	0,101	0,08	0,20	105	1,865	1,90	4,62
80	0,118	0,09	0,19	108	1,870	1,90	4,65
85	0,126	0,10	0,17	110	1,875	1,90	4,55
90	0,127	0,32	0,30	117	1,865	0,08	—
95	1,880	1,90	4,62	120	0,074	0,41	—
100	1,870	1,90	4,68	122	0,220	—	—
101	1,870	1,90	4,62				

Таким образом, исследования вязкоупругих характеристик бинарных смесей полимеров в присутствии аэросила и без него показали, что существующие методы описания вязкоупругих свойств (метод Вильямса — Ланделла — Ферни и модель Такаянаги) неприемлемы для исследованной системы. Полученные результаты указывают на немонотонность изменения физико-механических характеристик в широком диапазоне концентраций смеси. Исследования вязкоупругих свойств позволяют определить область увеличения прочностных характеристик бинарных смесей полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, М. С. Акутин, Д. Я. Цванкин, М. Л. Кербер, Б. Г. Муджири, А. Ш. Чедабаев, Высокомолек. соед., А17, 2505, 1975.
 2. В. Н. Кулезинев, Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974.
 3. Ю. С. Липатов, В. Ф. Розовицкий, В. Ф. Бабич, Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975.
 4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
 5. M. Takayanagi, S. Uemura, S. Minami, J. Polymer Sci., C 5, 113, 1964.
 6. Ю. С. Липатов, В. В. Шифрин, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., А18, 767, 1976.
 7. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, А. В. Аногин, Докл. АН СССР, 231, 1976.
 8. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А20, № 1, 1978.
 9. P. I. Vincent, Polymer, 1, 425, 1960.
 10. Г. Краус, К. В. Ролман, Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 93.
-

STUDY OF VISCOELASTIC CHARACTERISTICS OF BINARY POLYMER BLENDS

Lipatov Yu. S., Shifrin V. V., Rosovitzkii V. F.

Summary

Viscoelastic properties of polymer blends on the surface of an inorganic filler in the wide range of blend concentrations have been investigated using the dynamic mechanical relaxation technique. It has been shown, that viscoelastic properties of the loaded binary polymer blends cannot be described with the aid of Willyams — Landall — Ferry method and mechanical model of Takayanaga. The results obtained indicate the nonmonotonic change of the physico — mechanical parameters in the wide range of blend concentrations. The study of viscoelastic properties permit to establish the domain of increase of strength characteristics of binary polymer blends.
