

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 9

УДК 541.64:532.135

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ СМЕСИ ПОЛИАМИДА С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛОНИТРИЛА И СТИРОЛА

*Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Гетманчук И. П.*

Во всем диапазоне состава при различных температурах исследованы реологические свойства смесей сополимера акрилонитрила со стиролом и полиамида П-6. Показано, что при введении в указанный сополимер небольших количеств твердых частиц П-6 происходит аномальное снижение вязкости, причем заметнее уменьшается наибольшая ньютоновская вязкость системы. Эксперимент свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз двухкомпонентной полимерной смеси. Ни одна из известных теоретических зависимостей не описывает экспериментальный ход кривой вязкость – состав во всем диапазоне концентраций.

Ранее нами были исследованы реологические свойства смесей олигомеров [1], а также смесей таких кристаллизующихся полимеров как полиэтилены высокой и низкой плотности, полиоксиметилен, изотактический полипропилен и ацетобутират целлюлозы [2–5]. На примере смесей кристаллизующихся полимеров с различными температурами плавления  $T_{пл}$  было показано, что проявление вязкоупругих свойств таких смесей при различных режимах деформирования в области температур ниже  $T_{пл}$  высокоплавкого компонента аналогично проявлению таковых для обычных наполненных полимеров. Данная работа посвящена исследованию реологических свойств пары полимеров, один из которых является аморфным (сополимер акрилонитрила со стиролом), а другой – кристаллическим (полиамид).

Важно отметить, что выбранные полимеры, имеющие примерно одинаковые величины поверхностного натяжения (в пределах 45–50 дин/см)\*, способны образовывать в смеси устойчивую дисперсную систему [6].

Объектами исследования служили промышленный сополимер АБС – сополимер акрилонитрила (20,7%) со стиролом (63%), полученный в присутствии бутилкаучука, и полиамид П-6 с  $T_{пл}=225^\circ$ . Бинарные смеси исходных компонентов готовили на литьевой машине. Содержание полиамида в смеси составляло 1, 2, 5, 10, 20, 50, 80, 90, 98, 99 и 100 вес. %. Вязкость смесей измеряли на капиллярном микровизкометре в области температур 190–270° при напряжениях сдвига (2,29–15,5) · 10<sup>4</sup> дин/см<sup>2</sup>. Использовали капилляр диаметром 0,85 и длиной 8,3 мм. В связи с тем, что АБС и полиамид склонны к термодеструкции, измерение вязкости в указанной области температур проводили в атмосфере азота. Критерием отсутствия термодеструкции АБС и полиамида являлось неизменное значение вязкости при  $\tau=\text{const}$  в течение 30 мин. [2].

В исследованной области температур были получены логарифмические зависимости напряжения  $\tau$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  для АБС, полиамида и их смесей. Эти результаты показывают, что для АБС характерны зависимости  $\lg \tau (\lg \dot{\gamma})$ , представляющие собой структурные ветви кривых течения. Вяз-

\* Измерения проведены Л. Н. Вологиной.

кость АБС довольно сильно зависит от напряжения (скорости) сдвига. В то же время капрон в области температур выше  $T_{пл}$  представляет собой ньютоновскую жидкость, т. е. его вязкость не зависит от режима деформирования. На рис. 1 показана зависимость показателя степени уравнения  $\dot{\gamma} = k\tau^n$ , которым могут быть описаны кривые течения для АБС и его смесей с полиамидом в интервале изменения  $\tau = (4,9-15,5) \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup>, от состава. Из рисунка видно, что такая зависимость для исследованной смеси проходит через максимум при содержании полиамида 20%, так что  $n_{cm} > n_{ABC}$  при концентрации полиамида до 30%. Дальнейшее увеличение содержания полиамида приводит к резкому падению показателя степени, однако при

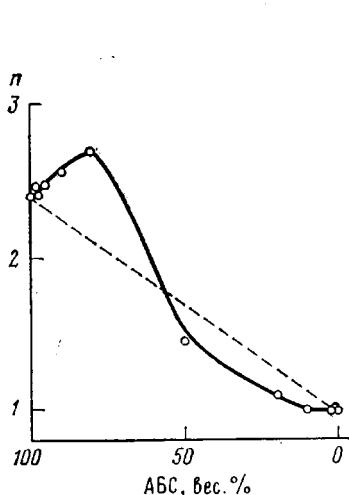


Рис. 1

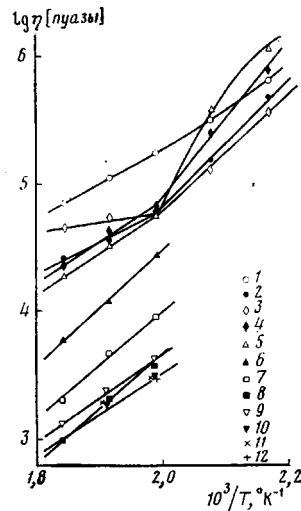


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость режима течения смеси АБС с полиамидом от состава при  $\tau = 1,02 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> ( $T = 270^\circ$ )

Рис. 2. Температурная зависимость вязкости для АБС, полиамида и их смесей при  $\tau = 1,02 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>. Содержание полиамида в смеси: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5), 20 (6), 50 (7), 80 (8), 90 (9), 98 (10), 99 (11) и 100 вес.% (12)

концентрации полиамида более 50% температура падения  $n_{cm}$  замедляется и при 90% и выше  $n_{cm} = n_{полиамид}$ . Таким образом, введение в расплав полиамида до 10% АБС не изменяет режим течения такой смеси, он по-прежнему остается ньютоновским. Увеличение показателя степенного уравнения, т. е. увеличение темпа падения вязкости в узкой области напряжений сдвига, для системы АБС – полиамид в области концентраций до 30% содержания полиамида, вероятнее всего, связано с усилением взаимодействия, т. е. возникновением новых связей типа полимер – полимер, между макромолекулами полиамида и АБС. В этом смысле исследованная смесь аналогична наполненным полимерам или полимерам с узким ММР, для которых характерно резкое падение вязкости при незначительном увеличении напряжения сдвига (см., например, работы [7, 8]). Существует мнение о том, что в смесях несовместимых полимеров имеется ослабленный переходной слой, на котором осуществляется взаимодействие между компонентами [9]. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что если такой слой в исследованной нами смеси и существует, то взаимодействие на нем между компонентами не ослаблено, а, наоборот, усилено. О других результатах, подтверждающих этот тезис, будет сказано несколько ниже.

Из температурной зависимости вязкости смеси АБС – полиамид, представленной на рис. 2, вытекают следующие выводы: 1) в области  $T_{пл}$  по-

лиамида резко изменяется ход зависимости  $\lg \eta(1/T)$ , причем наблюдается ее нелинейность при 10%-ном содержании полиамида в смеси, 2) происходит увеличение угла наклона этой зависимости при  $T < T_{\text{пл}}$  полиамида с ростом его концентрации, т. е. увеличение энергии активации вязкого течения смеси в присутствии твердых частиц полиамида. Последний вывод мы связываем, по аналогии с работами [2–4], с существованием в исследованной системе в области температур ниже  $T_{\text{пл}}$  полиамида коагуляционной структуры частиц полиамида в среде АБС. Таким образом, твердые частицы полиамида являются «активным» полимерным наполнителем для АБС.

На рис. 3 показана зависимость вязкости смеси от весовой концентрации частиц полиамида при различных напряжениях сдвига. Видно, что

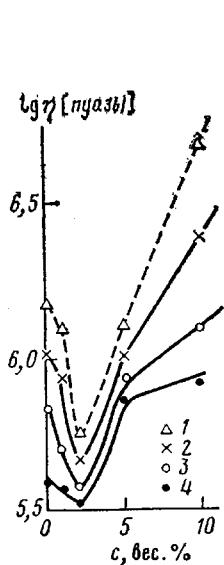


Рис. 3

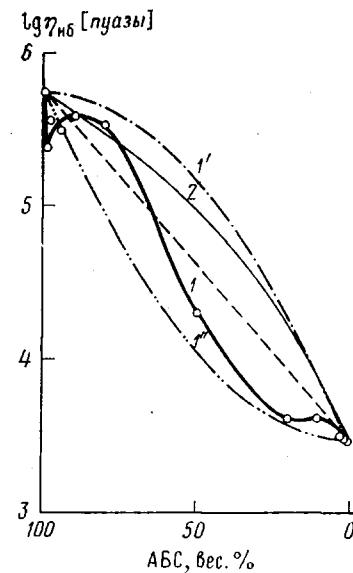


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости АБС от содержания частиц полиамида с при 190° и значениях  $\tau \cdot 10^{-5}$ , равных 0 (1), 0,49 (2), 1,02 (3) и 1,55 дин/см<sup>2</sup> (4)

Рис. 4. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости и теоретические зависимости вязкости смеси АБС – полиамида от состава при 230°

1 — экспериментальная кривая, кривые 1' и 1'' рассчитаны согласно работе [12] в предположении дисперсии полиамида в АБС (1') и дисперсии АБС в расплаве полиамида (1''), кривая 2 рассчитана согласно работе [13]

введение в АБС малых количеств твердых частиц полиамида приводит к аномальному падению вязкости и только при концентрациях, больших 2%, вязкость смеси начинает закономерно возрастать. Переход наполнителя (полиамида) из твердого в жидкое состояние при  $T > T_{\text{пл}}$  не лишает его способности снижать вязкость смеси. Это хорошо видно из рис. 4, на котором представлены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости смеси АБС и расплава полиамида от состава во всем исследованном диапазоне концентраций. Аномальное снижение вязкости АБС в присутствии небольших количеств твердых частиц полиамида, а затем ее рост (рис. 3) при дальнейшем увеличении концентрации мы объясняем [2] возникновением при микрорасследии системы дополнительного свободного объема, локализующегося в межфазных областях [10] и гидродинамическим эффектом присутствия твердых частиц полиамида и образования связей типа полимер – полимер. Новым здесь является зависимость глубины падения вязкости от приложенного напряжения сдвига. Так, если при  $\tau = 1,55 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> вязкость АБС при концентрации полиамида 2% уменьшилась всего

на 15%, то при  $\tau \rightarrow 0$  вязкость (наибольшая ньютоновская \*) изменилась на 62%. Наибольшее падение вязкости наблюдается тогда, когда структурные сетки, образуемые частицами полимерного наполнителя и макромолекулами связующего, не разрушены (в этом случае система характеризуется наибольшей ньютоновской вязкостью). С ростом напряжения сдвига происходит деформирование структурной сетки наполнителя и ее разрушение, так что дополнительный свободный объем перераспределяется между фрагментами сетки наполнителя и дисперсионной средой таким образом,

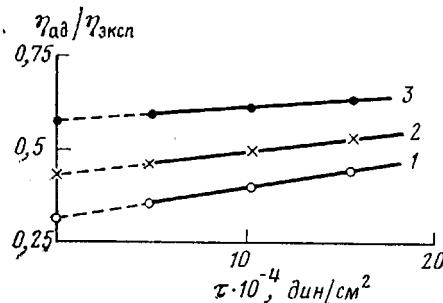


Рис. 5

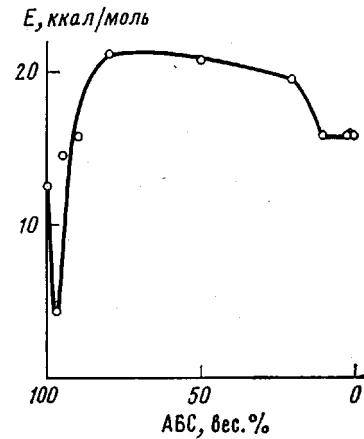


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость логарифма отношения  $\eta_{\text{ад}}/\eta_{\text{эксп}}$  от напряжения сдвига при 230 (1), 250 (2) и 270° (3)

Рис. 6. Зависимость энергии активации вязкого течения от состава для смеси АБС и расплава полиамида при  $\tau = 1,02 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>

что диссипативный вклад в течение такой системы становится преобладающим уже при небольших содержаниях частиц полиамида. В этом случае наблюдается незначительное снижение вязкости смеси.

Таким образом, проведенные исследования показали, что аномального снижения вязкости расплава полимера в результате введения в него полимерного наполнителя следует ожидать для пар полимеров, вязкости которых значительно отличаются друг от друга.

Возвращаясь к рис. 4, отметим, что введение в расплав полиамида до 10% АБС приводит к росту вязкости, причем вязкость смеси соответствует значениям, рассчитанным по правилу логарифмической аддитивности. Следовательно, можно предположить наличие совместимости в расплаве компонентов смеси АБС – полиамид указанной области состава. Заметим, что в области концентрации до 10% содержания АБС смесь характеризуется ньютоновским режимом течения. При дальнейшем увеличении содержания АБС происходит разделение смеси на две фазы, так что непрерывной средой является расплав полиамида. При этом вязкость смеси с ростом концентрации АБС от 10 до 20% стабилизируется или несколько падает. При концентрации АБС больше 20% происходит довольно значительное увеличение вязкости системы, что можно связать с явлением обращения фаз, которое, однако, сильно затянуто по шкале состава. При содержании АБС больше 90% смесь уже представляет собой дисперсию полиамида в среде АБС. Вязкость такой дисперсии незначительно отличается от вязкости АБС. Уменьшение вязкости смеси АБС и расплава полиамида, а затем ее

\* Наибольшую ньютоновскую вязкость АБС и его смесей с полиамилом в том случае, когда ее нельзя было определить экспериментально, получали экстраполяцией логарифма отношения  $\tau/\dot{\gamma}$  к  $\tau \rightarrow 0$ .

рост в области малых концентраций полиамида можно объяснить наличием выраженной несовместимости компонентов смеси [5], оцениваемой термодинамическими методами.

Экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, показывают увеличение отклонения измеренных значений вязкости смеси от ее аддитивного значения с ростом температуры и напряжения сдвига. Следовательно, можно говорить об интенсификации фазового расслоения в смеси расплавов полимеров в механическом и температурном полях. Это проиллюстрировано рис. 5, на котором представлена зависимость логарифма отношения  $\eta_{ад}/\eta_{аксп}$  от напряжения сдвига и температуры при сравнимых концентрациях компонентов смеси расплавов АБС и полиамида. Пунктирным линиям на этом рисунке соответствуют области экстраполяции при определении значений наибольшей ньютоновской вязкости. На облегчение фазового расслоения некоторых смесей с ростом температуры указывалось ранее в работах [1, 11].

С описанным ходом изменения вязкости смеси АБС и расплава полиамида коррелирует и изменение энергии активации вязкого течения в зависимости от состава (рис. 6). Из этого рисунка видно, что энергия активации в области малых количеств полиамида резко падает, затем возрастает и в области состава 10–80% значительно превышает аддитивное значение  $E$ . При концентрации АБС до 10%  $E_{см} \approx E_{полиамида}$ . Приведенный экспериментальный результат свидетельствует об усилении взаимодействия (возникновении новых связей) между компонентами смеси в области концентраций, где трудно идентифицировать фазовый состав системы.

В связи с описанным сложным характером изменения вязкости смеси расплавов АБС и полиамида при изменении соотношения компонентов, представлял интерес сравнить эксперимент с зависимостью вязкости смеси от состава, рассчитанной по уравнениям, предложенным в работах [12, 13]. Результат такого сравнения приведен на рис. 4. Видно, что нет удовлетворительного согласия между экспериментом и расчетом. Мы полагаем, что попытки описать одним уравнением изменение вязкости смесей во всем диапазоне состава на данном этапе нашего понимания свойств таких полимерных систем является физически не обоснованным. Это связано с тем, что в разных областях составов реализуются различные механизмы изменения вязкости, которые при некоторых условиях могут сосуществовать, т. е. одновременно влиять на вязкость. К таким различным механизмам относятся и эффект расслоения вследствие несовместимости, образования переходной области, появления избыточного свободного объема, и эффект усиления или структурирования системы по аналогии с наполненными расплавами и др. Поэтому сейчас следует считать основной задачей выяснение механизмов аномалий, определение области составов, в которых они проявляются и установление их связи с молекулярными и термодинамическими характеристиками полимеров.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
7 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, В. Ф. Шумский, И. П. Гетманчук, Докл. АН СССР, 230, 908, 1976.
2. В. Ф. Шумский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, Коллоидн. ж., 38, 949, 1976.
3. В. Ф. Шумский, Ю. С. Липатов, А. С. Дорожкин, И. П. Гетманчук, Сб. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 82.
4. В. Ф. Шумский, Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A20, 2230, 1978.
5. Ю. С. Липатов, В. Ф. Шумский, Е. В. Лебедев, А. Е. Нестеров, Докл. АН СССР, 244, 148, 1979.
6. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 381, 1976.
7. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, О. Ю. Сабсай, Н. Е. Николаева, Сб. Проблемы тепло- и массопереноса, «Энергия», 1970, стр. 222.

8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 190.
  9. В. Н. Кулезнёв, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 13.
  10. Ju. S. Lipatov, J. Polymer Sci., C 42, 855, 1973.
  11. A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A16, 1919, 1974.
  12. В. Н. Кулезнёв, Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 46.
  13. В. Н. Кулезнёв, И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, И. П. Дмитриева, Коллоидн. ж., 27, 540, 1965.
- 

**THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE MIXTURES  
OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE POLYMERS USING  
AS AN EXAMPLE THE ABS-POLYMER POLYAMIDE MIXTURES**

*Lipatov Yu.S., Shumsky V.F., Getmanchuk I.P.*

**Summary**

The rheological properties of the mixtures of ABS-polymer and a polycaprolactame polyamide have been investigated in the whole range of composition at different temperatures. It is shown that when introducing small quantities of the polyamide solid particles into the said copolymer, anomalous viscosity decrease occurs, the most Newtonian viscosity of the system more noticeable decreasing. The test shows the increase of intermolecular interaction at the two-component polymeric mixture phase interface. There is no theoretical relationships to describe the experimental variation of the viscosity-composition curve within the whole range of concentrations.

---