

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 1

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИСТИРОЛОМ

Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Гетманчук И. Н.

В широком диапазоне температур исследованы реологические свойства бинарных смесей суспензионного ПС и ПЭ низкой плотности. Обработка температурной зависимости вязкости в терминах уравнения Фо-геля – Таммана показала, что эффект резкого снижения вязкости ПС при незначительном содержании ПЭ, который наблюдается при окончательном фазовом расслоении системы, связан с увеличением доли свободного объема в смеси. Высказано предположение, что изменение температуры стеклования ПС при введении в него малых количеств ПЭ связано с изменением условий протекания релаксационных процессов в системе.

Хорошо известно (см., например, [1, 2]), что введение в полимер малых количеств твердых наполнителей полимерной природы приводит в некоторых случаях к падению вязкости его расплава, причем переход такого наполнителя из твердого в жидкое агрегатное состояние не лишает его способности аномально снижать вязкость смеси. Наблюдаемые экстремальные изменения реологических свойств смесей расплавов полимеров в области малых концентраций являются следствием изменения термодинамических параметров системы и определяются в первую очередь термодинамической совместимостью или несовместимостью компонентов в указанной области состава [3]. Аномальное снижение вязкости смеси расплавов несовместимых полимеров в области малых концентраций объясняют изменением числа и размера частиц быстрорасслаивающейся нестабильной эмульсии [4]. Однако этот эффект для смесей расплавов полимеров, по-видимому, можно также связать с изменением свободного объема в системе, поскольку полагают [5], что микрорасслоение системы в смесях несовместимых полимеров приводит к появлению избыточного объема, локализующегося в межфазных областях.

В связи с изложенным нами были исследованы реологические свойства смеси ПС и ПЭ в зависимости от состава в широком диапазоне температур. Особое внимание было обращено на область малых содержаний одного из компонентов данной смеси, поскольку именно в этой области состава можно было ожидать экстремального изменения реологических свойств. Выбор в качестве объекта исследования ПС обусловлен тем, что экспериментально довольно легко удается исследовать температурную зависимость вязкости вблизи температуры стеклования, где определяющее значение имеет свободный объем и его изменение с температурой [6]. Для ПЭ, наоборот, зависимость $\eta(T)$ может быть измерена в температурной области, лежащей довольно далеко от его температуры стеклования, где важное значение приобретает скорость активационных процессов [6].

Объектами исследования были промышленные суспензионный ПС и ПЭ низкой плотности. Бинарные смеси исходных полимеров получали путем смешения в лабораторной экструзионной машине. Содержание ПЭ в смеси составляло 1, 2, 5, 10, 20, 50, 80, 90, 95, 98, 99 и 100 вес.%. Вязкость смесей измеряли на вискозиметре

МВ-2 [7] в атмосфере инертного газа. ПС исследовали в области температур 160–280°, а ПЭ – 130–280° при изменении напряжения сдвига от $1,58 \cdot 10^4$ до $2,58 \cdot 10^5$ дин/ см^2 . Повторные измерения вязкости ПС и ПЭ при 160° на одной и той же загрузке вискозиметрического резервуара после исследований в высокотемпературной области давали воспроизводимые результаты. Это свидетельствовало об отсутствии термоокислительной деструкции выбранных полимеров в исследованной области температур, поскольку наличие таковой неизбежно отразилось бы на величине вязкости.

Для исследованной смеси были получены зависимости вязкости от состава при различных напряжениях сдвига и температурах (рис. 1). Такую зависимость для выбранных полимеров можно условно разделить на три характерных участка: участки I и III – области концентраций одного из компонентов смеси до 10% и участок II – промежуточная область концентраций. Участок I характеризуется тем, что при всех температурах и напряжениях сдвига добавление в расплав ПЭ до 2% ПС приводит к тем большему возрастанию вязкости смеси, чем выше температура. Так, например, вязкость ПЭ при 260° в этом случае возрастает в 2,5 раза. Напряжение сдвига не оказывает заметного влияния на описанный эффект, во всяком случае, в выбранном диапазоне изменения τ . При концентрации ПС > 2% на участке I во всех случаях происходит падение вязкости. На участке II вязкость смеси с ростом содержания ПС или увеличивается в диапазоне температур 160–200°, или практически не изменяется при более высоких температурах. В области содержания ПС 80–90% при всех исследованных напряжениях сдвига и температурах наблюдается тем большее увеличение вязкости смеси, чем ниже температура. На участке III кривая вязкости – состав проходит через минимум при концентрации ПЭ 1% в области температур 160–200°. При увеличении температуры этот минимум вырождается. Глубина падения вязкости смеси ПЭ – ПС при малых содержаниях ПЭ зависит от температуры и мало зависит от напряжения сдвига. Этот эффект усиливается при уменьшении температуры, однако не оказывает влияния на концентрационное положение минимума изменения температурного и механического воздействия.

Рост вязкости на участках I и III в области температур 220–280° мы связываем (по аналогии с работами [3, 8]) с тем, что компонента смеси при таких температурах и концентрациях, по-видимому, совместимы друг с другом, и молекулярное диспергирование способствует усилиению суммарного межмолекулярного взаимодействия за счет возникновения новых связей между макромолекулами ПЭ и ПС. Следствие этого – уменьшение текучести расплава ПЭ (участок I) и ПС (участок III). На участке I соединение раствора сохраняется до концентрации ПС 2% (на участке III до содержания ПЭ в смеси 10%). При концентрации ПС > 2% начинается расслоение системы на две фазы, при этом роль дисперсионной среды выполняет расплав ПЭ, так как происходит уменьшение вязкости системы. Далее при содержании ПС ~ 10% происходит обращение фаз и при дальнейшем увеличении концентрации ПС непрерывной средой является уже расплав ПС, так как при этих условиях наблюдается увеличение вязкости смеси. В области температур 220–280° в широком диапазоне концентра-

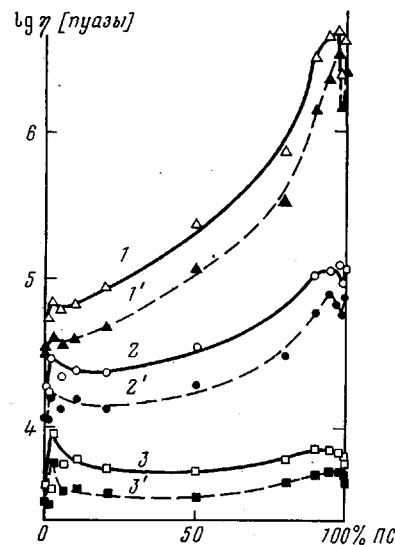


Рис. 1. Зависимость вязкости смеси ПС – ПЭ от состава при напряжениях сдвига $1,35 \cdot 10^5$ (1–3), $2,58 \cdot 10^5$ дин/ см^2 (1'–3') при 160 (1, 1'), 200 (2, 2') и 260° (3, 3')

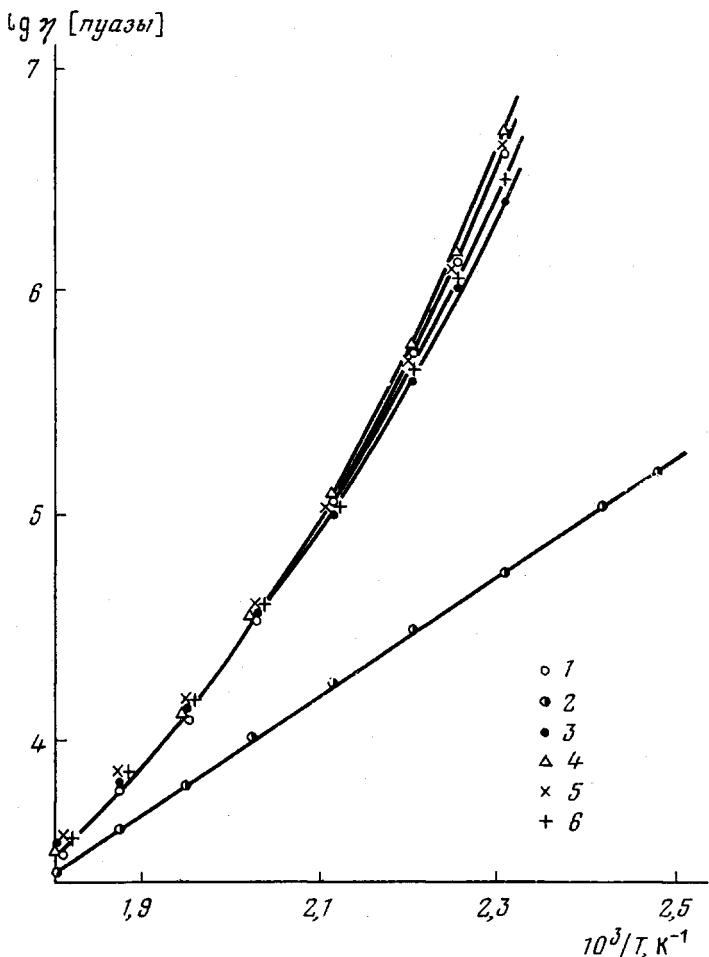


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости для ПС (1), ПЭ (2) и их смесей с содержанием ПЭ 1 (3), 2 (4), 5 (5) и 10 вес.% (6); $\lg \tau = 5,13$

ций, вероятно, существуют две непрерывные взаимопроникающие фазы, поскольку вязкость системы здесь практически не изменяется. Окончательное разделение системы на две фазы в области температур 160–200° сопровождается тем большим падением вязкости смеси, чем ниже температура. После минимума на кривой вязкость — состав компоненты смеси ПЭ — ПС, очевидно, снова совместимы при данных температурах и поэтому вязкость системы в области превалирующего содержания ПС возрастает.

Таким образом, эффект резкого снижения, а затем возрастания вязкости смеси в области незначительного содержания ПЭ проявляется при окончательном расслоении системы на две фазы. Мы попытались связать это явление с изменением свободного объема в системе. С этой целью была проведена обработка температурной зависимости ПС и смесей с содержанием ПЭ 1, 2, 5 и 10%, представленной на рис. 2, в соответствии с уравнением Фогеля — Таммана [9]

$$\lg \eta = A + B / (T - T_0),$$

где A , B и T_0 — эмпирические константы для данного вещества. В теории свободного объема [10] параметр T_0 представляет собой некоторую критическую температуру, при которой свободный объем жидкости

равен нулю (т. е. при $T=T_0$ вязкость стремится к бесконечности). Отметим, что зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ для ПЭ в области температур 130–280° является линейной (рис. 2), т. е. подчиняется уравнению Аррениуса – Френкеля. В тоже время для ПС и некоторых его смесей с ПЭ (до 20%) такая зависимость является нелинейной и адекватно описывается уравнением Фогеля – Таммана с одним набором констант A , B и T_0 практически во всей исследованной температурной области. Проведенный расчет показал, что для смеси с содержанием ПЭ 1% на температурной зависимости вязкости существуют две области со своими наборами эмпирических констант, при этом для высокотемпературной области (220–280°) константы

Параметры уравнения Фогеля – Таммана для ПС и его смесей с ПЭ

Система	A	B , К	T_0 , К	T_c , К	f_c	f_{160}	E_{160} , ккал/моль
ПС	1,031	1703	313	372	0,035	0,070	44
99% ПС – 1% ПЭ	4,279	954	342	379	0,039	0,095	43
98% ПС – 2% ПЭ	2,224	1347	331	380	0,036	0,076	48
95% ПС – 5% ПЭ	2,689	1258	333	379	0,037	0,079	47
90% ПС – 10% ПЭ	2,757	1292	327	375	0,037	0,082	43

A , B и T_0 практически совпадают с таковыми для ПС. Следовательно, аномальный эффект резкого снижения вязкости ПС при введении в него 1% ПЭ в температурном диапазоне 160–220° может быть связан с изменением констант уравнения Фогеля – Таммана для ПС.

Расчетные значения параметров уравнения Фогеля – Таммана в температурной области 160–220° приведены в таблице.

Для расчета констант A , B и T_0 использовали эффективные значения вязкости, а не значения $\eta_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} \tau / \dot{\gamma}$, входящие в уравнение Фогеля – Таммана.

Правомочность таких расчетов оправдывается тем, что, во-первых, темп изменения вязкости с температурой, т. е. энергия активации вязкого течения, не зависит от выбранного τ [11], во-вторых, расчет, выполненный для различных τ , лежащих в исследованном диапазоне, показал практическую независимость величин A , B и T_0 от τ , и, в-третьих, хорошим совпадением значений этих констант, полученных в данной работе, со значениями, приводимыми в литературе для ПС [9].

В соответствии с критерием Таммана [12], жидкость переходит в стеклообразное состояние при температуре, при которой вязкость достигает значения 10^{13} пуз. Исходя из этого, по уравнению Фогеля были рассчитаны значения «вязкостных» температур стеклования T_c с использованием значения соответствующих параметров, приведенных в таблице, где приводятся также значения доли свободного объема f_c при T_c и f_{160} при температуре эксперимента $T=160^\circ$, которые, как показано в работе [13], можно рассчитать согласно формуле $f_{c(160)} = (T_{c(160)} - T_0)/B$. Результаты, приведенные в таблице, изображены графически на рис. 3 в виде зависимости соответствующих параметров от весового содержания ПЭ в смеси. В последней колонке таблицы приведены значения кажущейся (зависящей от температуры) энергии активации вязкого течения E_{160} , которая связана с параметрами B и T_0 соотношением [9, 13] $E = RB[T/(T-T_0)]^2$. Из рис. 3 видно, что концентрационные зависимости параметров уравнения Фогеля – Таммана f_{160} и E экстремальны при содержании ПЭ 1%. Результаты проведенного расчета показывают, что экспериментально наблюдаемое снижение вязкости ПС при введении в него до 1% ПЭ связано с увеличением доли свободного объема в системе. Существует хорошая корреляция между изменением свободного объема в системе и вязкости в указанной области состава.

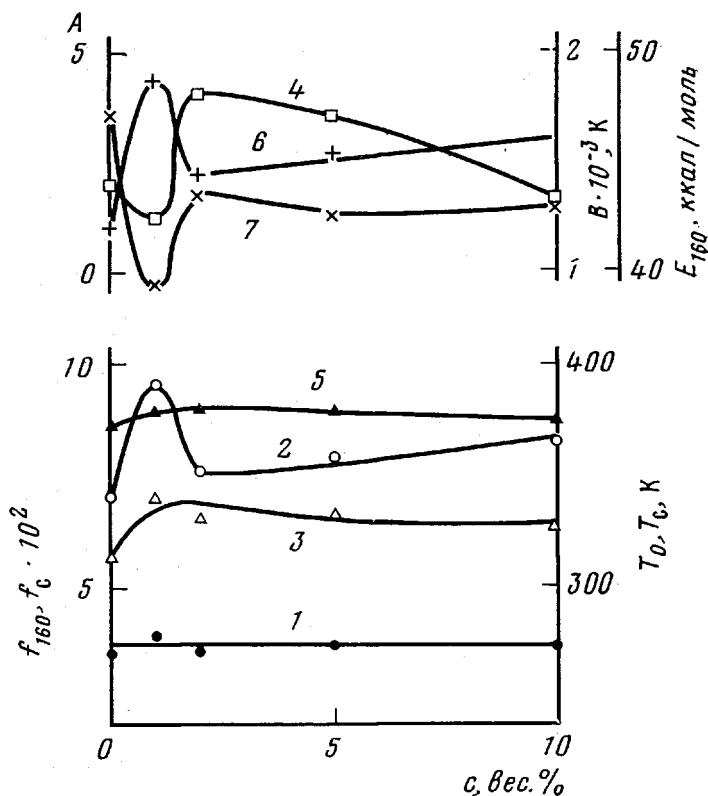


Рис. 3. Зависимость параметров уравнения Фогеля – Таммана f_c (1), f_{160} (2), T_0f (3), E_{160} (4), T_c (5), A (6) и B (7) от содержания ПЭ в смеси ПС – ПЭ

Значение энергетического параметра B минимально в области окончательного фазового расслоения системы (1% ПЭ), с увеличением весового содержания ПЭ наблюдается его некоторый рост. Это свидетельствует о том, что размеры «кинетических элементов» течения (т. е. степени кооперативности процесса переноса) возрастают. Это может быть связано с ростом размера частиц эмульгированного вещества (ПЭ), что находится в согласии с концепцией, развиваемой в работе [4]. Поскольку течение в дисперсной системе обычно происходит на уровне непрерывной среды (в нашем случае ПС, см. выше), то можно полагать, что с ростом частиц ПЭ увеличивается их вклад в процесс течения вследствие увеличения степени деформирования их в поле напряжений сдвига.

Интересно отметить, что введение небольших количеств ПЭ в ПС приводит к некоторому росту температуры стекловаления ПС (таблица и рис. 3). По аналогии с тем, как это имело место в случае обычных наполненных минеральными наполнителями полимерных систем [14], по-видимому, рост T_c связан с ограничением подвижности макромолекул аморфного ПС в граничных слоях на поверхности частиц ПЭ и, следовательно, с изменением условий протекания релаксационных процессов в системе. Известно влияние малых добавок низкомолекулярных веществ на релаксационные характеристики расплавов полимеров [15]. Поэтому проведение дальнейших исследований релаксационных свойств расплавов смесей полимеров имеет большое значение для установления общности характера влияния малых добавок любой природы на вязкоупругие свойства таких полимерных систем.

В заключение отметим, что полученный результат увеличения доли свободного объема в исследованной системе в определенной области со-

става, где происходит аномальное уменьшение вязкости смеси, согласуется с выводами работы [5] относительно появления в смесях полимеров при микрорасслоении системы избыточного свободного объема.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20 VIII 1979.

Литература

1. В. Ф. Шумский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, Колloidн. ж., 38, 949, 1976.
2. Ю. С. Липатов, В. Ф. Шумский, И. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., А21, 2093, 1979.
3. Ю. С. Липатов, В. Ф. Шумский, Е. В. Лебедев, А. Е. Нестеров, Докл. АН СССР, 244, 148, 1979.
4. В. Н. Кулезинев, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
5. Ю. С. Липатов, J. Polymer Sci., C 42, 855, 1973.
6. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 131.
7. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
8. В. Ф. Шумский, Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А21, 992, 1979.
9. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968.
10. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959.
11. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, J. Appl. Polymer Sci., 10, 767, 1966.
12. G. Tammann, Der Glaszustand, L. Voss Verlag, Leipzig, 1933.
13. A. A. Miller, J. Polymer Sci., A2, 1095, 1964.
14. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
15. Г. П. Андрианова, А. И. Исаев, Высокомолек. соед., А15, 1852, 1973.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE BLEND OF POLYETHYLENE WITH POLYSTYRENE

Lipatov Yu. S., Shumskii V. F., Getmanchuk I. P.

Summary

The rheological properties of the binary blends of suspension PS and low-density PE have been studied in the wide temperature range. The treatment of the temperature-dependence of the viscosity in terms of Fogel-Tamman equation shows the relation of sharp decrease of viscosity of PS at the small content of PE observed at the phase separation of the system with increasing of the fraction of the free volume in the blend. It is assumed that the change of the glass transition temperature of PS at introducing of small quantities of PE is related with the change of conditions of relaxational processes in the system.
