

УДК 541.64:539.55

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ  
ПОЛИМЕРОВ*Будтов В. П., Сигаева Н. Н., Минскер К. С.*

Экспериментально исследована вязкость растворов в толуоле смеси полизопренового каучука с полистиролом разной молекулярной массы, полиметилфенилсилоксаном, низкомолекулярным полиэтиленом. Теоретический анализ позволил получить соотношение между вязкостью таких систем несовместимых полимеров и долей новой фазы. Установлено влияние концентрации, состава смеси и молекулярной массы на концентрацию новой фазы. Получено соотношение для вязкости растворов несовместимых полимеров, описывающее эти закономерности.

В последнее время внимание исследователей привлекает все более широкое использование сплавов и смесей полимеров, так как таким способом можно получить широкий спектр необходимых эксплуатационных свойств [1–3]. Существенным этапом получения подобных материалов является их смешение в расплаве или в растворе. Хорошо известно [4–7], что реологические свойства растворов смесей полимеров резко отличаются от свойств смешиваемых компонентов особенно тогда, когда наблюдается фазовое разделение в системе. В связи с этим представляют большой интерес исследование вязкости растворов несовместимых полимеров.

В работе исследуется вязкость умеренно концентрированных растворов СКИ-3 и ПС. Эта система имеет и практическое значение, так как высокая вязкость концентрированных растворов эластомеров затрудняет их использование в процессе синтеза и переработки. Снижение же вязкости растворов полимеров при смешении является широко распространенным технологическим приемом.

Кроме экспериментальных данных в работе приводится схема анализа, позволяющая систематизировать полученные результаты, а также прогнозировать вязкость растворов несовместимых полимеров.

Использовали растворы полизопренового каучука марки СКИ-3 ( $\bar{M}_n=1,0 \cdot 10^6$ ) в толуоле. В качестве добавок применяли ПС ( $\bar{M}_n=1,36 \cdot 10^6; 3,10 \cdot 10^5; 5,0 \cdot 10^4$ ), низкомолекулярный ПЭ ( $\bar{M}_v=3,0 \cdot 10^3$ ), полиметилсилоксановую жидкость ПМФС-4 ( $\bar{M}_v=3,0 \cdot 10^3$ ). Системы полимер 1 (СКИ-3) – полимер 2 (ПС, ПМФС-4, ПЭ) – растворитель (толуол) готовили перемешиванием равноконцентрированных растворов полимеров. Измерения вязкости проводили не ранее, чем через 24 ч после смешения. В процессе опытов расслаивания системы не наблюдали, хотя система была мутной. Коэффициенты вязкости определяли при помощи капиллярно-пипеточного вискозиметра и ротационного вискозиметра Реотест-2. Ниже приведены типы приборов и диапазоны измеряемых параметров.

Вискозиметр	Капиллярно-пипеточный	Реотест-2
Напряжение сдвига, дин/см <sup>2</sup>	$2,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^4$
Скорость сдвига, с <sup>-1</sup>	$2,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10$	$2,0 \cdot 10^{-4} - 1,3 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент вязкости, пузазы	$5,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10$	$1,0 - 1,8 \cdot 10^7$

На рис. 1 представлены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta$  раствора СКИ-3 (концентрация 13 г/дл) от количества второго

полимера  $x_1$ : ПС, ПЭ, ПМФС-4. Введение небольших количеств полиметра-2 значительно снижает вязкость раствора СКИ-3.

Видно, что на величину понижения вязкости существенное влияние оказывает как химическое строение, так и ММ добавляемого полимера.

На рис. 2, 3 приведены зависимости  $\eta$  от  $x_1$ . В этой серии опытов исходная концентрация раствора СКИ-3 была меньше, чем на рис. 1, а. Видно, что эффект понижения вязкости при добавлении второго полимера в раствор меньшей концентрации уменьшается.

Интересно отметить, что в то время как для исходного раствора СКИ-3 наблюдается зависимость вязкости от напряжения сдвига (особенно для

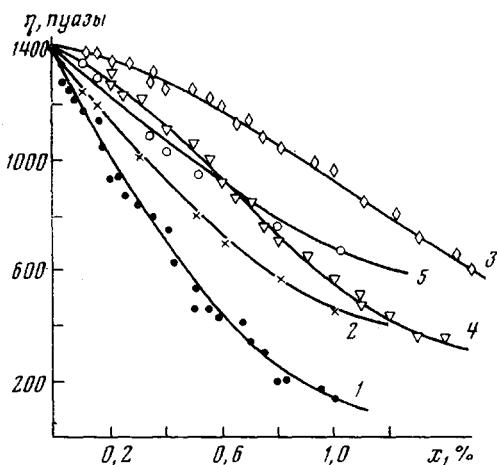


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора смеси СКИ-3-ПС (1, 4, 5), СКИ-3-ПЭ (2) и СКИ-3-ПМФС-4 (3) от содержания второго полимера в смеси  $x_1$ .  $M_{\text{ПС}} = 1,36 \cdot 10^6$  (1);  $3,1 \cdot 10^5$  (4) и  $5,0 \cdot 10^4$  (5)

высококонцентрированных растворов), с добавлением второго полимера при значительном снижении вязкости системы последняя не зависит от напряжения сдвига (рис. 3).

Возможно, наблюдаемые явления связаны с переходом однофазного раствора СКИ-3 в двухфазную смесь при добавлении второго полимера вследствие несовместимости полимеров. При этом часть полимера образует капельки эмульсии, хотя полного разделения на фазы еще не происходит, в результате чего общая вязкость системы уменьшается.

Прежде чем проводить дальнейший анализ экспериментальных данных, проведем с этой точки зрения теоретический анализ вязкости растворов несовместимых полимеров.

**Теоретический анализ вязкости растворов несовместимых полимеров.** Теоретический анализ вязкости растворов несовместимых полимеров проводился на основе модели, предложенной в работе [8], где было получено для вязкости умеренно концентрированных растворов соотношение

$$\eta = \eta_0 (1 + \gamma c[\eta])^{1/\gamma} \exp \left( \frac{\alpha \varphi}{1 - \alpha \varphi} \right) \quad (1)$$

Здесь  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $a$  — константа для данной системы полимер — растворитель (обычно  $a=0,4-0,8$ ), характеризующая изменение «локальной» подвижности макроцепей с ростом объемной доли полимера (это несущественный фактор и в последующих расчетах не учитывался),  $\gamma$  — коэффициент, характеризующий сжатие макромолекулы в разбавленных и умеренно концентрированных растворах,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость.

Для вязкости растворов смеси совместимых полимеров (не происходит фазового разделения и нет образования эмульсии) в работе [9] получили

соотношение

$$\eta_{cm} = \eta_0 \prod_i (1 + c [\eta]_i \langle \gamma_i \rangle)^{\frac{x_i}{\langle \gamma_i \rangle}}, \quad (2)$$

где  $\prod$  — означает произведение  $i$  сомножителей, а величина  $\langle \gamma_i \rangle$  определяется из выражения

$$\langle \gamma_i \rangle [\eta]_i = \sum_j x_j \gamma_{ij} [\eta]_j, \quad (3)$$

где  $x_i$  — доля  $i$ -го компонента в смеси,  $[\eta]_i$  — характеристическая вязкость  $i$ -го компонента,  $\gamma_{ij}$  — коэффициент, характеризующий взаимодействие  $i$ -го и  $j$ -го компонентов (более подробно см. в работе [9]).

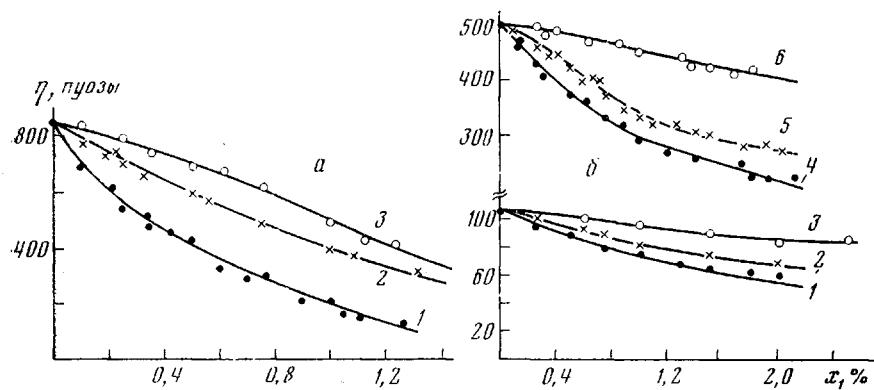


Рис. 2

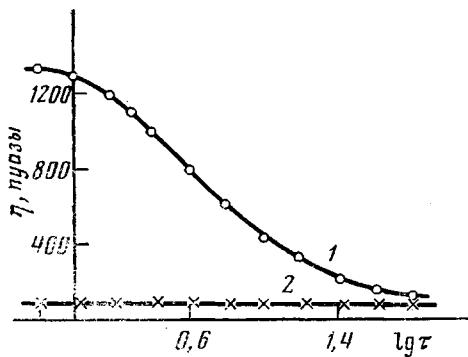


Рис. 3

В случае раствора смеси двух совместимых полимеров и равенства  $\gamma_{11} = \gamma_{12} = \gamma_{22} = \gamma$  получаем соотношение

$$\eta_{cm} = \eta_1^{x_1} \eta_2^{x_2} \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{\frac{x_1 x_2 [\eta]_1 - [\eta]_2}{[\eta]}}, \quad (4)$$

где  $\eta_i$  — вязкость раствора  $i$ -го компонента заданной концентрации. В первом приближении третий сомножитель равен единице.

Полученные соотношения (2)–(4) для вязкости растворов совместимых полимеров, строго говоря, справедливы в области малых концентраций. В дальнейшем используется только соотношение (4), при этом считается, что структура этого соотношения не изменится с ростом концентрации.

рации. На основании изложенных положений, полученные ниже выражения требуют предварительной экспериментальной проверки.

Рассмотрим смесь двух несовместимых полимеров в общем растворителе. Растворитель будем считать хорошим для обоих полимеров, чтобы с достаточным основанием использовать соотношение (4).

В случае, когда концентрация смеси полимеров уменьшается в растворе, часть полимера образует новую фазу. Эта новая фаза с концентрацией  $c_3$  находится в виде эмульсии в растворе. Такую систему можно рассматривать как среду, состоящую из раствора смеси полимеров концентрацией  $c_1$  и  $c_2 - c_3$  и капелек эмульсии с концентрацией  $c_3$ . Наличие новой фазы практически не меняет вязкость системы, которая увеличивается пропорционально многочлену  $1-2,5c_3+\dots$ .

Поскольку  $c_3$  мало, то сомножитель можно принять равным единице. Таким образом, в качестве первого приближения для вязкости смеси несовместимых полимеров можно записать

$$\eta_{\text{см., н}}(x_1, x_2, x_3) \approx \eta_{\text{см}}(x_1, x_2 - x_3) \quad (5)$$

После проведения соответствующих преобразований с использованием соотношения (4) получаем

$$\frac{\eta_{\text{см., н}}}{\eta_2} \approx \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{x_1 \frac{[\eta]_1}{[\eta]}} \left( \frac{\eta_2}{\eta_0} \right)^{-x_3 \frac{[\eta]_2}{[\eta]}} \quad (6)$$

С помощью этого соотношения можно определить долю полимера  $x_3$ , образующего новую фазу, и исследовать влияние некоторых параметров полимера на  $x_3$ .

**Анализ экспериментальных данных.** Из соотношения (6) определяли величину  $x_3$

$$x_3 = - \frac{[\eta]}{[\eta]_2} \frac{\lg \frac{\eta_{\text{см., н}}}{\eta_2} - x_1 \frac{[\eta]}{[\eta]} \lg \frac{\eta_1}{\eta_2}}{\lg \frac{\eta_1}{\eta_0}}, \quad (7)$$

где характеристическую вязкость раствора смеси полимеров вычисляли по закону аддитивности  $[\eta] = x_1 [\eta]_1 + x_2 [\eta]_2$ , вязкость раствора ПС также рассчитывали по соотношению  $\eta_1 = \eta_0 (1 + 0,3c[\eta])^{3,3}$ . Вычисленные значения вязкостей сопоставляли с экспериментальными и литературными данными.

На рис. 4 представлены зависимости значений  $x_3$  при увеличении доли ПС  $x_1$  в растворе. Наблюдается увеличение  $x_3$  с ростом  $x_1$ , т. е. чем больше ПС в смеси, тем большее концентрация новой фазы. При этом видно, что наклон зависимости  $\Delta x_3 / \Delta x_1$  увеличивается с ростом общей концентрации полимеров в растворе.

На рис. 5 нанесены зависимости  $\Delta x_3 / \Delta x_1$  от  $c$ . Наблюдаются линейный рост этой величины при увеличении концентрации, причем чем больше молекулярная масса ПС, тем больший наклон этой зависимости. Характерным является наличие некоторой пороговой концентрации раствора  $c_0$ , ниже которой не образуется новая фаза: при  $c \leq c_0$   $x_3 = 0$ . Это означает, что при  $c \leq 4$  г/дл (для данной системы) система не расслаивается и вязкость ее раствора описывается соотношением (4) для растворов совместимых полимеров.

На рис. 6 приведена зависимость  $\Delta^2 x_3 / \Delta x_1 \Delta c$  от  $M_v$  для ПС.

Наблюдаемые закономерности можно описать следующим соотношением:

$$x_3 = x_1 (c - c_0) : 1,1 \cdot 10^{-3} M_v^{0,51} \quad (8)$$

Интересно отметить, что соотношения для концентрации новой фазы близки к закономерностям, полученным ранее с использованием метода

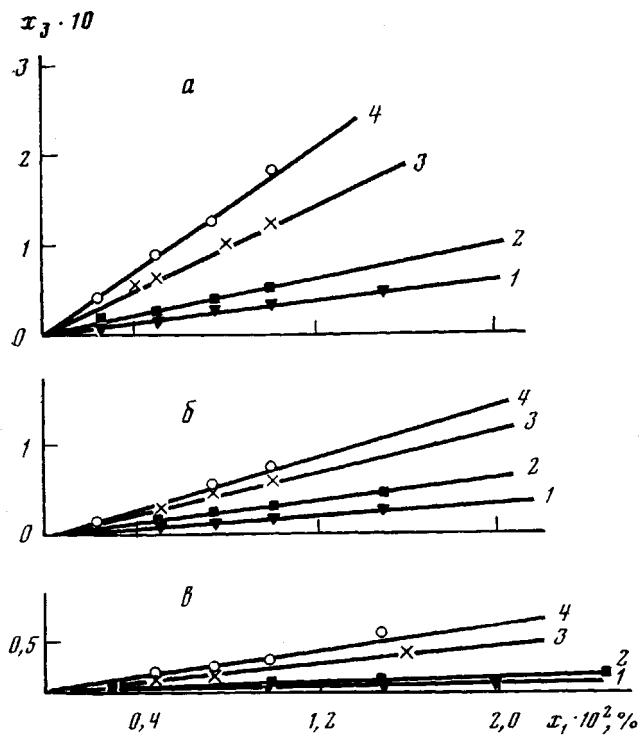


Рис. 4. Зависимость  $x_3$  от содержания ПС с  $M=1.36 \cdot 10^6$  (a);  $3.1 \cdot 10^5$  (b) и  $5.0 \cdot 10^4$  (c).  $c=6$  (1), 8 (2), 10 (3) и 13 дл/л (4)

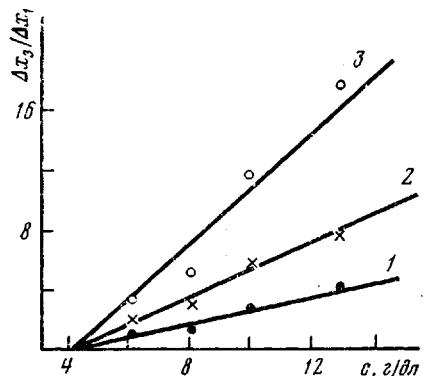


Рис. 5. Зависимость  $\Delta x_3 / \Delta x_1$  от концентрации смеси.  $M_{\text{ПС}}=5.0 \cdot 10^4$  (1);  $3.1 \cdot 10^5$  (2) и  $1.36 \cdot 10^6$  (3)

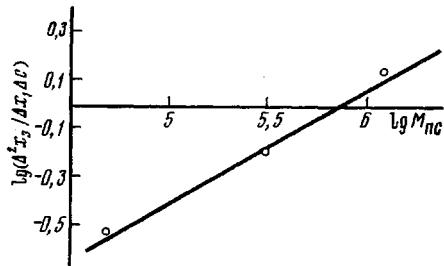


Рис. 6. Зависимость  $\lg \frac{\Delta x_3}{\Delta x_1 c}$  от  $\lg M_{\text{ПС}}$

мутности для этих же систем [10]. Было показано, что в области малых концентраций изменение мутности раствора описывается соотношением

$$\Delta D = 3.5 \cdot 10^{-2} M_{\text{ПС}}^{0.52} x_1 (c_2 - c_{20}), \quad (9)$$

где  $\Delta D$  — изменение мутности раствора относительно величины мутности, вычисленной по закону аддитивности. Подобное совпадение полуэмпирических закономерностей свидетельствует в пользу справедливости соотношения (6) для вязкости раствора смеси несовместимых полимеров.

Обобщая полученные результаты, следует сказать, что вязкость раствора смеси несовместимых полимеров умеренной концентрации может быть описана соотношением

$$\eta_{cm, n} = \eta_1^{[\eta]_1} \eta_2^{[\eta]_2} \left( \frac{\eta_2}{\eta_0} \right)^{-Kx_1 M^\beta (c - c_0)}, \quad (10)$$

где  $K$  и  $\beta$  — коэффициенты для данной системы.

Необходимо отметить, что полученные закономерности для доли новой фазы в растворе смеси несовместимых полимеров типа  $c_3 = kx_1(c - c_0)M^\beta$  могут быть получены [10] с использованием общих термодинамических соотношений Флори — Хаггинаса.

Таким образом, проведенная работа позволила на основе экспериментальных и теоретических исследований получить сравнительно простое соотношение, описывающее закономерности для вязкости растворов несовместимых полимеров, изучить влияние концентрации обоих полимеров и ММ добавляемого полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.
2. Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
3. В. Н. Кулезнев, Смеси полимеров, «Химия», 1980.
4. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 1564, 1971.
5. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, Л. С. Крохина, Е. Ф. Буканова, Коллоидн. ж., 33, 539, 1971.
6. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 34, 231, 1972.
7. В. Ф. Шумский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, Коллоидн. ж., 38, 949, 1976.
8. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970; Механика полимеров, 1976, 173.
9. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A21, 422, 1979.
10. В. П. Будтов, Н. Н. Сигаева, О. Д. Акимова, Г. И. Рутман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., B21, 36, 1979.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
3.1.1980

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

#### VISCOSITY OF SOLUTIONS OF UNCOMPATIBLE POLYMERS MIXTURES

*Budtov V. P., Sigaeva N. N., Minsker K. S.*

#### Summary

The viscosity of toluene solutions of the mixture of polyisoprene rubber with PS of various molecular mass, polymethylphenylsiloxane and low-molecular PE has been experimentally studied. The theoretical analysis permits to obtain the relation between viscosity of incompatible polymers systems and the fraction of a new phase. The influence of the concentration, mixture composition and molecular mass on the concentration of a new phase was found. The relation for the viscosity of incompatible polymers solutions is derived describing these regularities.