

УДК 541.64:536.7:532.35

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ**

*Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.,
Шумской В. Ф., Горбатенко А. Н.*

Для расплавов смесей полимеров установлена связь реологических свойств с термодинамической устойчивостью систем. Показано, что независимо от типа смеси (оба компонента кристаллизующиеся или аморфные или один из компонентов кристаллизующийся, а другой аморфный) состоянию малой термодинамической устойчивости системы соответствует существенное понижение вязкости, значения которой меньше аддитивных и наоборот. Сделана попытка объяснить наблюдаемые закономерности характером механизма фазового расслоения систем.

В ряде работ обнаруженные экстремальные изменения реологических свойств смесей полимеров в расплавах в области малых добавок одного полимера к другому [1] были объяснены термодинамическим состоянием системы [1, 2]. В частности, было установлено, что состоянию термодинамической несовместимости компонентов соответствует падение вязкости системы, которая становится ниже аддитивной, а в случае термодинамически совместимой системы вязкость расплава больше аддитивных значений. Поскольку эти данные были получены для системы, один из компонентов которой был кристаллизующимся, а другой аморфным, представляло интерес выяснить, будут ли подобного рода закономерности наблюдаться и для других типов систем, включающих смеси двух аморфных, аморфного и кристаллизующегося и двух кристаллизующихся полимеров. Установление таких закономерностей представляет, в частности, существенный практический интерес, поскольку в ряде случаев по характеру концентрационной зависимости вязкости расплавов смесей полимеров сделаны попытки оценить термодинамическую устойчивость (совместимость) системы. Так, используя аналогию с реологическим поведением обычных систем полимер — растворитель, для которых в предкритической области резко увеличивается вязкость, положительные отклонения вязкости от аддитивной в случае смесей полимеров трактуются как признак несовместимости компонентов [3].

В данной работе приведены результаты исследования в широком диапазоне составов температурной зависимости реологических свойств, а также параметров термодинамического взаимодействия между компонентами, полученные нами для расплавов смесей разного типа.

Исследовали смеси промышленных образцов ПЭ низкой плотности (ПЭНП) с полиоксиметиленом (ПОМ), ацетобутиратом целлюлозы (АБЦ) с ПОМ и ПС с поликарбонатом (ПК).

Плотность ПЭНП при 298К, температура плавления $T_{пл}$ и индекс расплава для исходного образца составляли соответственно 866 кг/м³, 380К и 7 г/10 мин. Для исходного ПОМ $T_{пл}=436$ К, плотность в кристаллическом состоянии $\rho_k=1492$ кг/м³. Плавление АБЦ происходит в широкой области температур 383–441К. Температура плавления ПС $T_{пл}=368$ К, $M_v=4,8 \cdot 10^4$. Для ПК (типа Макролон фирмы «Байер», ФРГ) $T_{пл}=415$ К и $M_v=3,3 \cdot 10^4$.

Для реологических исследований образцы смесей ПЭНП – ПОМ готовили на лабораторном экструдере. Из смесей прессовали цилиндрические таблетки. Образцы с содержанием ПОМ в смеси до 40% выдерживали в пресс-форме при 423К, а с содержанием выше 40% – при 448К. Аналогично готовили и образцы смесей АБЦ – ПОМ. Вязкость смесей ПЭНП – ПОМ и АБЦ – ПОМ измеряли на капиллярном вискозиметре МВ-2 [4] в инертной атмосфере. Бинарные смеси ПС – ПК получали смешением полимеров в общем растворителе – хлороформе ($c=5$ кг/м³). Приготовленные растворы отливали на стекло и растворитель испаряли при комнатной тем-

тературе в течение двух суток. Пленки досушивали в вакуумном шкафу при 343К в течение трех суток до постоянного веса. Из полученных таким образом пленок прессовали пластиинки толщиной $2 \cdot 10^{-4}$ м при температуре 473К. Вязкостные характеристики при малоамплитудном деформировании измеряли на приборе ПИРСП-1М [5] при изменении круговой частоты от 10^{-2} до 10 c^{-1} в области температур 453–533К в атмосфере инертного газа. Наибольшую ньютоновскую вязкость η_0 определяли графически из зависимости $\lg \eta'$ (η' – динамическая вязкость) от модуля потерь G'' экстраполируя $\lg \eta'$ к $G'' \rightarrow 0$.

Параметры термодинамического взаимодействия между компонентами в расплавах смесей определяли методом обращенной газовой хроматографии [6]. Образцы смесей ПЭНП – ПОМ и АБЦ – ПОМ для газохроматографических исследований получали размалыванием экструдатов на шаровой мельнице при температуре жидкого азота и смешением определенной фракции со стеклянными шариками диаметром $(0,3–0,5) \cdot 10^{-3}$ м. Этой смесью и загружали газохроматографическую колонку. Размер частиц порошка выбирали таким, чтобы наклоны зависимости логарифма удельного удерживаемого объема $\lg V_g$ ниже и выше температуры переходов были одинаковы, что позволяет получать корректные данные [7].

Образцы смесей ПС – ПК готовили из раствора в общем растворителе – хлорформе и наносили на цветохром с диаметром частиц $(0,25–0,315) \cdot 10^{-3}$ м. Методика определения удельных удерживаемых объемов была подобна описанной в работе [6]. Для получения истинных значений удельных удерживаемых объемов в случае смесей порошков с инертной подложкой при соответствующих температурах вычитали вклад в значение V_g , вносимый адсорбцией сорбатов на поверхности инертной подложки. Эксперименты проводили на хроматографе «Хром-2» (смеси ПЭНП – ПОМ и АБЦ – ПОМ) и «Хром-41» (Чехословакия) (смеси ПС – ПК).

По измеренным удельным удерживаемым объемам рассчитывали параметры термодинамического взаимодействия между компонентами по уравнению

$$\chi_{23}^* = \chi_{23} \frac{V_1}{V_2} = \frac{\ln V_{g_{cm}} - \sum \varphi_i \ln V_{g_i} + \sum \varphi_i \ln v_i - \ln(w_2v_2 + w_3v_3)}{\varphi_2\varphi_3}, \quad (1)$$

где $V_{g_{cm}}$ – удельный удерживаемый объем сорбата смесью полимеров, V_{g_i} – удельные удерживаемые объемы сорбата индивидуальными компонентами смеси, w_2 , w_3 и φ_2 , φ_3 – весовые и объемные доли компонентов смеси, V_1 и V_2 – мольные объемы сорбата и одного из компонентов смеси, v_2 и v_3 – удельные объемы компонентов смеси¹.

Для смесей ПЭНП – ПОМ определена энталпия смешения. Ее значения рассчитывали по уравнению [6]

$$(\Delta H_m)_{cm} = \sum \varphi_i (\Delta H_m)_i - \Delta H_m, \quad (2)$$

где $(\Delta H_m)_i$ – энталпия смешения сорбата с индивидуальными компонентами смеси, $(\Delta H_m)_{cm}$ – энталпия смешения сорбата со смешанной фазой, ΔH_m – энталпия смешения полимер – полимер.

Для расчета энталпии смешения сорбатов с индивидуальными компонентами использовали уравнение

$$(\Delta H_m)_i = R \frac{\partial}{\partial(1/T)} \left[-\ln(V_{g_i} P_1^0) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{ii} - V_i) \right], \quad (3)$$

где V_{g_i} – удельный удерживаемый объем, P_1^0 и B_{ii} – давление насыщенного пара сорбата и его второй вириальный коэффициент при температуре колонки.

Для расчета φ_i при соответствующих температурах использовали значения коэффициентов термического расширения полимеров [8], а также данные по v_2 и v_3 при высоких температурах.

На рис. 1 (кривая 1) приведена концентрационная зависимость вязкости расплавов смеси ПЭНП – ПОМ при температуре 453 К. Введение малых добавок ПОМ в расплав ПЭНП привело к резкому падению вязкости смесей, и только при концентрации более 5% она начинала возрастать и постепенно достигла аддитивных значений, причем эта аддитивность сохранялась вплоть до малых добавок ПЭНП в ПОМ (правая часть кривой 1). Увеличение температуры (кривые для других температур здесь

¹ Авторы признателны В. П. Привалко за определение v_2 и v_3 образцов при высоких температурах.

не приведены) не влияет на эффект уменьшения вязкости, и во всех случаях она уменьшается на ~40—50%.

Уменьшение вязкости в области малых добавок ПОМ характерно и для системы АБЦ — ПОМ (рис. 2, кривые 1 и 2). Как и в случае системы ПЭНП — ПОМ, введение малых добавок ПОМ в расплав АБЦ приводило к резкому падению вязкости, которая становилась ниже аддитивной и лишь при добавлении более 5% ПОМ вязкости начинала возрастать, достигая значений, больших аддитивных. Увеличение температуры (кривая 2) приводило к тому, что в области средних составов превышение вязкости над аддитивными значениями увеличивалось.

Более сложный характер концентрационной зависимости вязкости наблюдали для системы ПС — ПК. Из рис. 2, б (кривые 1 и 2) видно, что при введении в расплав ПС до 1% ПК значительно уменьшалась вязкость системы. Увеличение содержания ПК в смеси до 5% приводило к интенсивному росту вязкости, хотя ее значения и не достигали аддитивных, а были ниже их. При дальнейшем росте концентрации ПК вязкость смеси снова уменьшалась и при 10%-ном содержании ПК на кривой вязкость — состав наблюдали второй минимум. В области составов от 10 до 50% ПК вязкость смеси значительно возрастала, однако при дальнейшем увеличении концентрации ПК ее рост замедлялся. При содержании 90—95% ПК снова наблюдали резкий рост вязкости и резкое ее падение при 97—98%-ном содержании ПК. При содержании $\text{PC} \approx 0,5\%$ в ПК на диаграмме вязкость — состав наблюдали третий минимум. Характерно, что во всем диапазоне составов вязкость смеси ПК — ПС ниже аддитивных значений.

Сравним теперь полученные данные по вязкости с характером изменения параметров термодинамического взаимодействия (или энталпии) с составом смеси.

Как видно из рис. 1 (кривая 2), где приведена концентрационная зависимость энталпии смешения ΔH_m компонентов расплава смеси ПЭНП — ПОМ, в случае малых добавок ПОМ в ПЭНП (левая часть рис. 1) положительным значениям ΔH_m соответствовало резкое падение вязкости системы, величина которой становилась меньше аддитивной. Положительные значения ΔH_m свидетельствуют о термодинамической несовместимости компонентов в расплаве (если судить по энталпии смешения, что, однако, не всегда оправдано [9]). Следовательно, можно констатировать, что уменьшение термодинамической устойчивости системы (по крайней мере в области малых содержаний ПОМ в смеси) приводит к уменьшению вязкости, значения которой становятся меньше аддитивных. При этом минимальное значение вязкости соответствует максимуму положительных значений ΔH_m .

Начиная с ~10%-ного содержания ПОМ в смеси ΔH_m уменьшалась (термодинамическая устойчивость системы увеличивалась), и это приводило к тому, что значения вязкости постепенно приближались к аддитивным при увеличении концентрации ПОМ в смеси. Резкое увеличение термодинамической устойчивости системы (если судить по ΔH_m) наблюдали в области малых добавок ПЭНП в ПОМ (правая часть рис. 1). Однако значения вязкости в этом диапазоне составов практически аддитивны, т. е. в данном диапазоне составов четкой корреляции между ΔH_m и вязкостью смеси не наблюдали. Отсутствие четкой корреляции между термодинамическим состоянием смеси и ее вязкостью в данной области составов

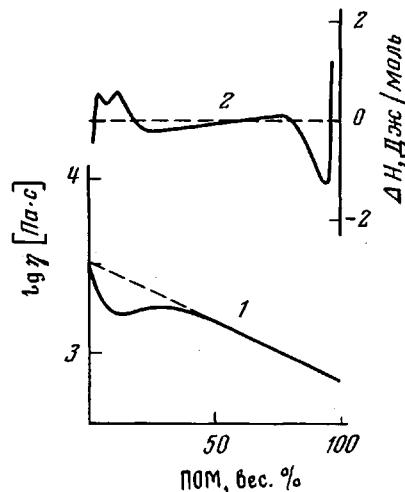


Рис. 1. Зависимость вязкости (1) и энталпии смешения (2) от состава смесей ПЭНП — ПОМ при температуре 453К

для данной системы не совсем понятно. Возможно, это связано с тем, что, как уже было отмечено, энталпия смешения не во всех случаях может быть критерием совместимости.

В случае системы АБЦ — ПОМ характер концентрационной зависимости вязкости и параметров термодинамического взаимодействия между компонентами в расплаве в области малых добавок ПОМ идентичен с таковым для системы ПЭНП — ПОМ. Как и для первой системы, уменьшение термодинамической устойчивости смеси (положительные значения параметра χ_{23}^*) приводило к резкому падению вязкости. Состоянию же

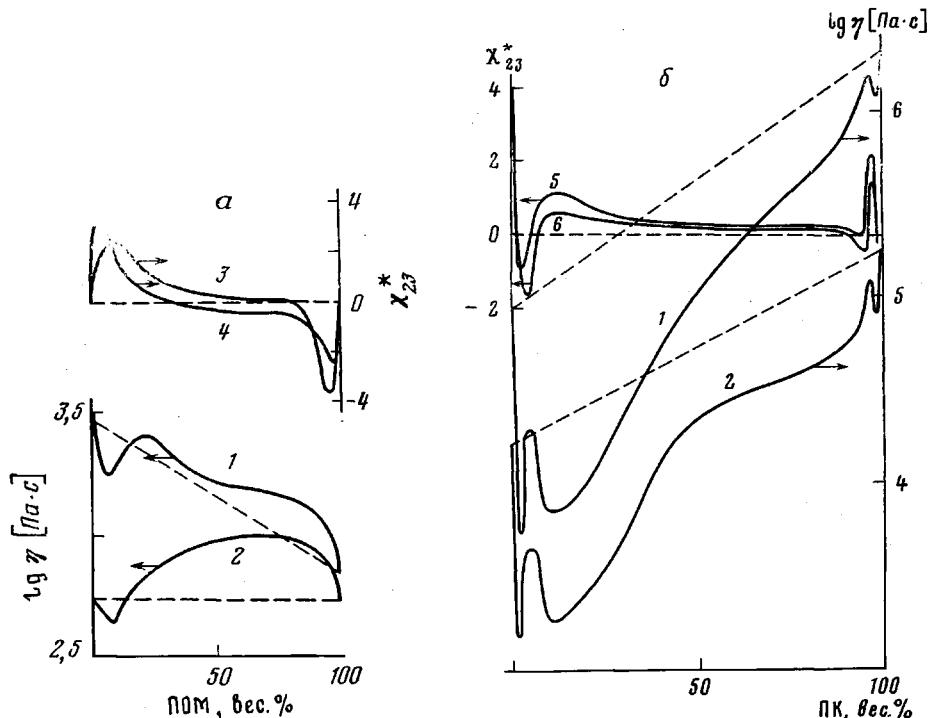


Рис. 2. Зависимость параметра χ_{23}^* и вязкости от состава смесей АБЦ — ПОМ (а) и ПС — ПК (б) при температуре 453 (1), 455 (3), 465 (5), 473 (2, 4) и 475 К (6)

большей термодинамической устойчивости (отрицательные значения параметра χ_{23}^*) соответствовало возрастание вязкости, значения которой становились выше аддитивных (рис. 2, а, правая часть). Область максимальной термодинамической устойчивости системы приходилась на ~5% содержания АБЦ. Именно в этой области составов наблюдали резкое возрастание вязкости смеси. При большем содержании АБЦ в смеси термодинамическая устойчивость ее уменьшалась. Наиболее термодинамически неустойчивая система реализовалась при ~90—95%-ном содержании АБЦ. С повышением температуры система становилась более термодинамически устойчивой в области от ~10 до ~90% содержания ПОМ (значения χ_{23}^* уменьшались), что сопровождалось большим положительным отклонением вязкости от аддитивных значений (см. рис. 2, а, кривые 4 и 2); т. е. в данном случае для всех составов смеси наблюдали четкую корреляцию вязкости с термодинамическим состоянием системы в расплаве.

Для смесей ПС — ПК, несмотря на более сложную концентрационную зависимость вязкости, в области малых добавок ПК в ПС (рис. 2, б) меньшим значениям параметра χ_{23}^* также соответствовало повышение вязкости системы и наоборот, т. е. и в этом случае уменьшение термодинамической устойчивости системы приводило к уменьшению вязкости, а увеличение термодинамической устойчивости — к ее увеличению. Таким образом, наблюдали закономерности, обнаруженные для первых двух систем. Однако в области малых добавок ПС в ПК (рис. 2, б, правая часть) поведение

системы отлично от такового для смесей АБЦ — ПОМ и ПЭНП — ПОМ. В области малых добавок ПС в ПК состоянию большей термодинамической устойчивости соответствовали меньшие значения вязкости и наоборот, что типично для обычных систем полимер — растворитель. При измерениях вязкости в области средних составов при разных температурах было обнаружено, что общий характер ее изменения с составом (по крайней мере в измеренной области температур 453—493 К) очень слабо зависел от температуры. Это хорошо коррелирует с температурной зависимостью параметра термодинамического взаимодействия. Расчет температурных зависимостей параметра χ_{23}^* показал, что в этой области температур (453—493 К) $\partial\chi_{23}^*/\partial T$, особенно в области средних составов, практически близко к нулю. Это означает, что в изученном интервале температур термодинамическая устойчивость системы практически не изменяется.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о непосредственной связи реологических свойств расплавов смесей полимеров с их термодинамической устойчивостью. Несмотря на ограниченное число изученных систем, все же была возможность выявить некоторые общие закономерности. Так, независимо от типа смеси (оба компонента кристаллизующиеся или аморфны, или один из компонентов кристаллизующийся, а другой аморфный) состоянию малой термодинамической устойчивости (несовместимости) системы соответствует существенное понижение вязкости, значения которой меньше аддитивных и наоборот. При этом подобные закономерности наблюдали независимо от соотношения вязкостей исходных компонентов (см., например, рис. 2, а). Исключение — лишь область малых добавок ПС к ПК, где состоянию меньшей термодинамической устойчивости соответствуют большие значения вязкости и наоборот.

Возможным объяснением указанных закономерностей может быть характер механизма фазового расслоения системы. Известно, что в обычных системах полимер — растворитель фазовое расслоение может происходить по двум механизмам: нуклеационному и спинодальному [10, 11]. В первом случае образуются зародыши новой фазы, которые растут до тех пор, пока достигнут равновесного размера (при данной температуре). Обычно в таком случае образуются структуры сфероподобного типа. Наличие таких «ассоциатов» в растворе всегда приводит к существенному понижению вязкости. Используя аналогию с растворами полимеров, можно предположить, что образование таких микроструктур в расплавах полимеров также должно приводить к падению вязкости. Этим, по-видимому, и можно объяснить тот факт, что уменьшение термодинамической устойчивости (несовместимости) полимеров приводит к падению вязкости и наоборот. Кроме того, определенный вклад в понижение вязкости при микрофазовом расслоении могут вносить и эффекты исключенного объема на границе раздела фаз в таких системах [12]. При спинодальном же механизме фазового расслоения образуются сильно взаимосвязанные мозаикоподобные двухфазные структуры [10]. В растворах полимеров это приводит к эффекту резкого увеличения вязкости в предкритической области [13].

Механизм фазового расслоения для смесей полимеров практически не изучен. В настоящее время имеются лишь данные для смесей аморфных полимеров [14], свидетельствующие о том, что при некоторых условиях для таких систем наблюдают спинодальный характер фазового расслоения. Поэтому для объяснения зависимости вязкости от термодинамического состояния в области малых добавок ПС в ПК можно использовать лишь эти данные и предположить, что в данном случае мы имеем дело со спинодальным характером фазового расслоения. По аналогии с растворами полимеров этим типом фазового расслоения, по-видимому, и можно объяснить наблюдаемый эффект возрастания вязкости с уменьшением термодинамической устойчивости системы. Для объяснения обнаруженной четкой связи реологических свойств с термодинамической устойчивостью систем необходимы исследования механизмов фазового расслоения, которые будут проведены в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумский В. Ф., Липатов Ю. С., Дорожкин А. С., Гетманчук И. П. В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 79.
2. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е. Докл. АН ССР, 1979, т. 244, № 1, с. 148.
3. Dobrescu V., Cobzaru V. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1978, № 64, p. 27.
4. Конюх И. В., Виноградов Г. В., Константинов А. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотников Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Курапов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 226.
6. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976.
7. Braun J.-M., Gullet J. E. J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed., 1975, v. 13, № 5, с. 1119.
8. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, с. 250.
9. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. Докл. АН ССР, 1975, т. 224, № 3, с. 634.
10. Cahn J. W. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 93.
11. Van Emmerik P. T., Smolders C. A., Geijmayer W. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 4, p. 309.
12. Липатов Ю. С. Физикохимия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
13. Debye P., Chu B., Woermann D. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 1, p. 249.
14. McMaster L. P. Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 1, p. 254.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10.XI.1980

THERMODYNAMIC AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE MELTS OF POLYMER BLENDS

*Lipatov Yu. S., Nesterov A. Ye., Ignatova T. D., Shumskii V. F.,
Gor'atenko A. N.*

Summary

The relation between rheological properties and thermodynamic stability of the system has been established for the melts of polymer blends. It is shown that independent on the type of the blend (both components are crystallizable or amorphous, or one component is crystallizable and another is amorphous) the essential decrease of viscosity (with values being lesser than additive ones) corresponds to the low thermodynamic stability of the system and vice versa. An attempt to explain the regularities observed by the character of the mechanism of the phase separation of the system is made.
