

ми взаимодействия его молекул с молекулами НЦ и изменением их гибкости, а оказывает просто разбавляющее действие, приводящее лишь к некоторому снижению величины потенциальных барьеров кооперативных переходов.

Введение в НЦ касторового масла не сопровождается столь заметными изменениями структуры и молекулярной подвижности обоих компонентов. Роль касторового масла сводится к тому, что оно проникает в межпачечное пространство и, слабо взаимодействуя с поверхностными слоями элементов надмолекулярных структур, что проявляется в некоторой застороженности подвижности молекул касторового масла и отклонении зависимости  $\varepsilon_2^{\text{макс}}$  от концентрации касторового масла от аддитивной (рис. 4, a), играет роль смазки между ними. В соответствии с этим в отличие от системы НЦ — ДБФ в системах НЦ — касторовое масло изменения релаксационных свойств и активационных параметров в исследованных диапазонах концентрации пластификаторов малозаметны и монотонны (рис. 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. П., Миркамилов Д. М., Готлиб Ю. Я., Лобанов А. М., Волчек Б. З. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1967.
2. Разинская И. Н., Козлов П. В., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 3, с. 516.
3. Михайлов Г. П., Лобанов А. М., Миркамилов Д. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 826.
4. Кулезнев В. Н., Клыкова В. Д. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 1, с. 44.
5. Колесов С. Н. В кн.: Релаксационные явления в твердых телах. М.: Машиностроение, 1978, с. 582.
6. Колесов С. Н. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 650.
7. Колесов С. Н. Изв. АН УзССР. Серия физ.-мат. наук, 1966, т. 6, с. 69.
8. Чеперегин Э. А., Бакаев А. С., Шнеерсон Р. И., Стецовский А. П. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 57, с. 209
9. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 660.
10. Стецовский А. П., Садовников А. М., Тарасова Л. В., Журавлева Л. А. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 5, с. 1253.
11. Михайлов Г. П., Артюхов А. И., Борисова Т. И. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 2, с. 138.
12. Борисова Т. И., Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2031.
13. Свиридов А. Ф., Перчин А. И., Гуменюк Г. Я., Шидяков С. И., Сонин А. Ф. Материалы научно-технической конференции по пластификации полимеров. Казань: 1980, с. 152.
14. Стецовский А. П. Высокомолек. соед., в печати.
15. Гальперин Д. И., Мосеев А. Н. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, с. 167.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
15.XII.1980

УДК 541.64:539.3

#### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В РЕЖИМЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

*Болотникова Л. С., Евсеев А. К., Панов Ю. Н.,  
Френкель С. Я.*

При смешении полимерных материалов образуются композиции, свойства которых отличаются от аддитивных свойств составляющих. В первую очередь это проявляется в условиях реологических опытов. Причина особенностей поведения смесей кроется в их структуре. Но, как правило, анализ структуры проводили в условиях, когда исходное состояние материалов нарушалось сильным деформированием [1—3]. Избежать этого

можно в том случае, когда деформирование будет осуществляться в динамических условиях при малых значениях амплитуды.

В работе изучали смеси ПЭ  $M=5 \cdot 10^4$  и ПС  $M=3 \cdot 10^5$  составов 30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30 вес.%, приготовленные на шнековом смесителе, а также исходные компоненты.

Реологические измерения проводили в атмосфере аргона на реогониометре ПИРСП [4] в интервале круговых частот  $10^{-2}$ – $10$  с $^{-1}$  и температуре 150–220°. Исследование микроструктуры смесей проводили на микроскопе БИН-8 в отраженном свете. Образцы для оптической микроскопии готовили следующим образом: исследуемую пленку, спрессованную при температуре 200° и давлении 100 атм, помещали в эпоксидную смолу; после затвердевания системы поверхность образца полировали, а полистирольную фазу вымывали толуолом.

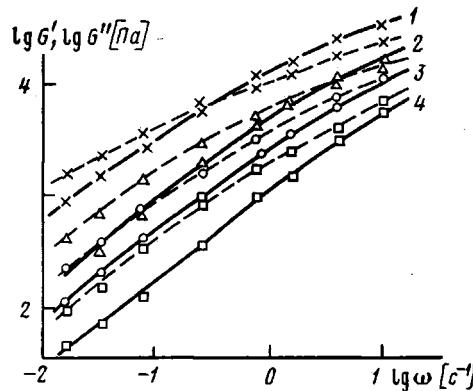


Рис. 1. Частотные зависимости модулей упругости (сплошные линии) и потерь (пунктирные линии) для смесей ПЭ : ПС при температуре 150 (1), 180 (2), 200 (3), 220° (4)

В результате измерений были получены частотные зависимости компонент комплексного модуля сдвига  $G'$  и  $G''$ , характерный пример которых приведен на рис. 1 (смесь 50 : 50). Подобного рода экспериментальные данные были обработаны методом температурно-временной суперпозиции, в результате чего были получены обобщенные зависимости динамических функций в координатах

$$G_{\text{пп}}' = G'(T_0 \rho_0 / T \rho) = f(\omega \cdot a_t),$$

где  $T$  и  $T_0$  – температуры опыта и приведения (200°),  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотность образцов при температурах  $T$  и  $T_0$  (рис. 2, а). Аналогично и для  $G''$  (рис. 2, б). Факторы приведения, определенные горизонтальным смещением кривых, хорошо согласуются для обеих материальных функций.

Из анализа зависимостей следует, что в области малых частот происходит увеличение жесткости смесей по сравнению с исходными компонентами. Эффект возрастает в ряду составов ПЭ : ПС 30 : 70 – 50 : 50 – 70 : 30. Так, например, при частоте  $\omega = 1,6 \cdot 10^{-2}$  с $^{-1}$   $G'$  смеси отличается от  $G'$  ПЭ на 0,7 десятичных порядков. Однако с повышением частоты эта разница уменьшается, и после достижения частоты 2,5 с $^{-1}$  величины  $G'$  смесей приблизительно соответствуют аддитивным. Величина  $G''$  зависит от состава смеси существенно слабее, чем  $G'$ .

Для получения адекватной информации о реологическом поведении смесей сопоставление величин динамических вязкостей  $\eta'$  проводили при одинаковых значениях модулей потерь (формальный эквивалент напряжению сдвига), а не при одинаковых частотах, поскольку характеры деформации дисперсионной и диспергированной сред двухфазных композиций отличаются друг от друга. Зависимости  $\eta'(G'')$  для исходных компонентов и их смесей при температурах 150 и 200° представлены на рис. 3. Зависимости  $\eta'$  от состава при постоянном значении  $G''$  (сечения кривых

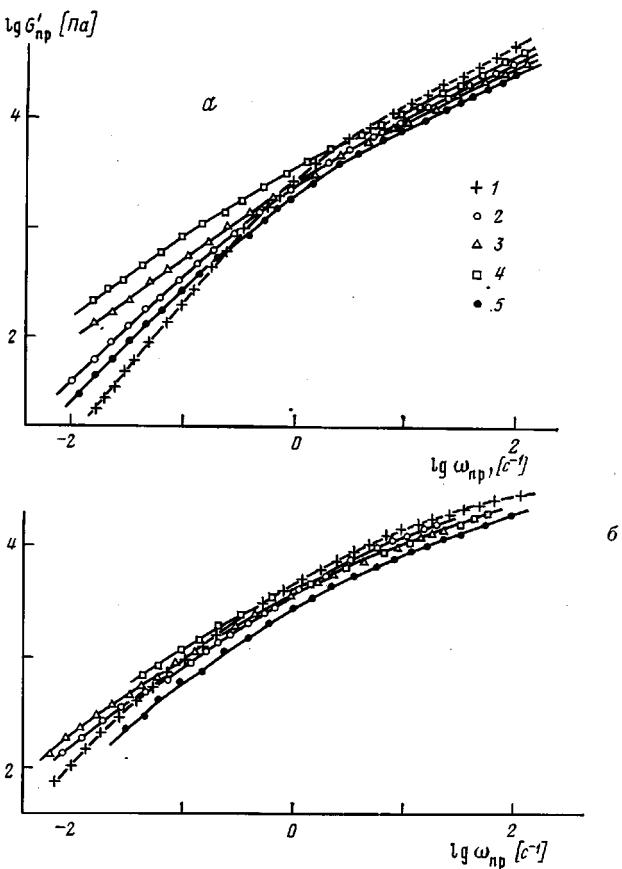


Рис. 2. Обобщенные зависимости модулей упругости (а) и потерь (б) для смесей, содержащих 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4), 100 вес. % ПЭ (5). На оси ординат рис. 2, б отложены значения величины  $\lg G''_{np}$  [Па]

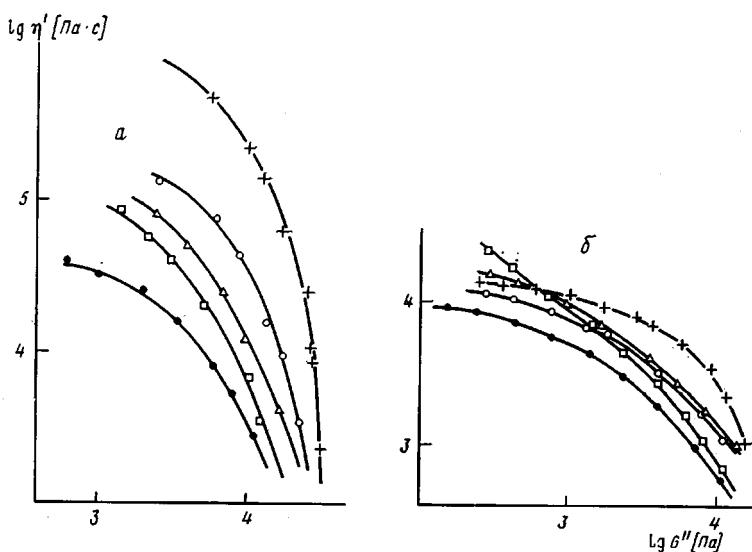


Рис. 3. Зависимости динамической вязкости от модуля потерь при температурах 150 (а) и 200° (б) для смесей с различным содержанием ПЭ (обозначения см. на рис. 2)

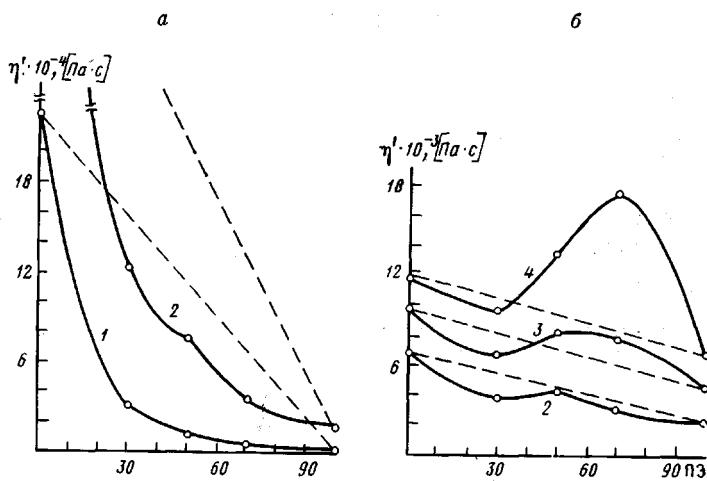


Рис. 4

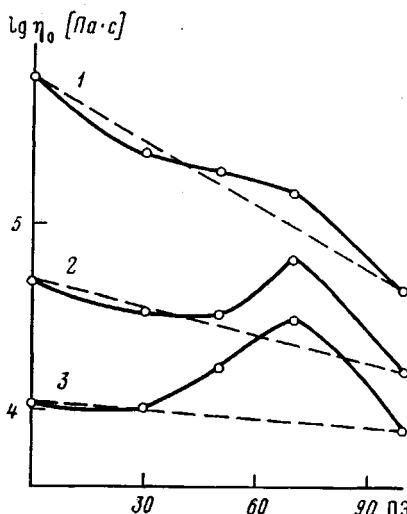


Рис. 5

на рис. 3) изображены на рис. 4. При температуре 150° вязкость смесей близка к вязкости ПЭ (рис. 4, а). Отношение вязкостей ПС : ПЭ составляет 50–70. При температуре 200° на зависимости вязкости от состава обнаруживали четкие экстремумы (рис. 4, б). Так, при  $\lg G'' = 2,5$  наблюдали интенсивный максимум при составе ПЭ : ПС — 70 : 30, который, однако, постепенно вырождался при увеличении напряжения сдвига.

Описанные результаты хорошо согласуются с данными Хаца [1], полученными при исследовании реологического поведения этих же смесей в режиме стационарного деформирования. Им было установлено, что при изменении напряжения сдвига в 2 раза происходит резкое снижение максимума на зависимости вязкость — состав. Однако этот эффект наблюдался при значительно более высоких напряжениях сдвига, чем в нашем случае. Надо полагать, что это количественное различие связано с изменением механизма деформирования системы по мере роста напряжения. Когда  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\eta' \rightarrow \eta_0$ .

Из построений зависимости  $\eta'$  от  $G''$  были определены значения ньютоновских вязкостей для смесей и исходных компонентов в функции от состава при различных температурах (рис. 5). Во всех случаях наблю-

дали максимум вязкостей для смесей ПЭ : ПС = 70 : 30, интенсивность которого растет с повышением температуры.

Такое изменение вязкости может быть объяснено особенностями двухфазной структуры смесей этого состава, что подтверждается данными оптической микроскопии (рис. 6). В области составов до 50 вес.% ПЭ образует матрицу, а ПС диспергированную фазу. Фазовое же состояние ПЭ : ПС = 70 : 30 имеет иной характер. В этом случае нельзя четко установить, какая из фаз образует матрицу, а какая дисперсную фазу. Система имеет волокнистую структуру, которой и объясняется наличие максимума на кривых вязкость — состав, аналогично тому как это имеет

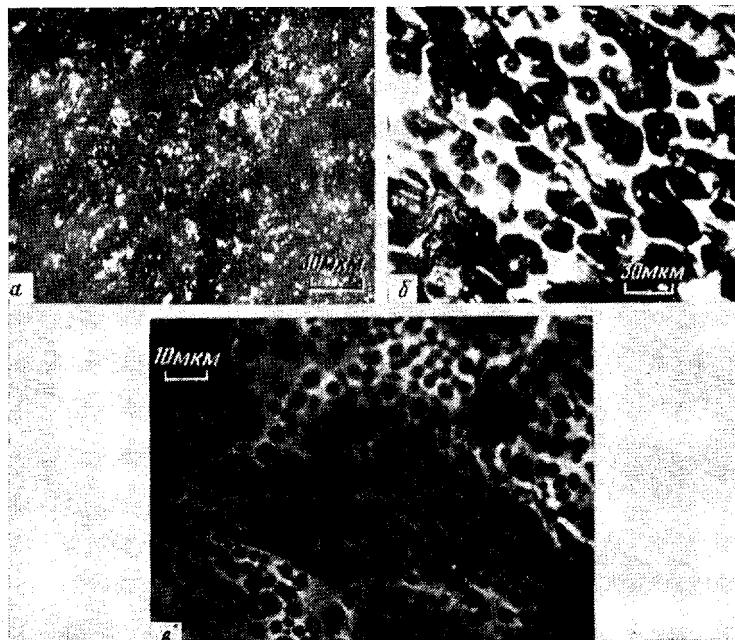


Рис. 6. Микрофотографии срезов образцов смесей, содержащих 70 (a), 50 (b), 30 вес.% ПЭ (c)

место в случае систем олигомер — волокнистый наполнитель [6]. При повышении напряжения сдвига этот максимум постепенно вырождается вследствие ориентации анизометрических частиц в потоке. Понижение жесткости материала, что в нашем случае происходит при повышении температуры, приводит к значительному усилению эффектов (рост  $G'$  при критических содержаниях наполнителя).

Таким образом, особенности реологического поведения смесей ПЭ и ПС в режиме периодического деформирования объясняются их специфической фазовой структурой, возникающей при критических составах смеси, как и в случае стационарного режима течения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979. 368 с.
2. Dobrescu V., Cobzaru V. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1978, № 64, p. 27.
3. Димов К., Савов М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 65.
4. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашенников С. К., Кулапов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов А. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 226.
5. Кулезинев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 303 с.
6. Малкин А. Я., Эппле Г. В., Грицук А. И. Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 4, с. 550.  
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16.1.1981