

УДК 541.64:532.135

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОРОДНЫХ
И НЕОДНОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА
И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Романкевич О. В., Супрун Н. П., Френкель С. Я.

На примере расплавов смесей ПВДФ – ПММА показано, что вязкостные свойства и высокоэластичность смесей взаиморастворимых полимеров, находящихся в различных термокинетических состояниях, качественно различаются. Поэтому в зависимости от условий эксперимента можно получать большое количество кривых свойство – состав. Для смесей фракций и термодинамически совместимых полимеров не следует ожидать аддитивной зависимости вязкости от состава. Показатели величины аномалии вязкости и степени расширения струи экструдата в однородных и неоднородных по составу смесях ПВДФ – ПММА дают различные представления о высокоэластичности системы.

В настоящее время смеси термодинамически совместимых полимеров интенсивно исследуют на основе новых теоретических подходов и с использованием современных методов исследования [1]. Однако реологические свойства однофазных двухкомпонентных смесей термодинамически совместимых полимеров, отличающихся по природе повторяющегося звена, исследованы недостаточно [2].

С позиций термокинетического подхода [3] ясно, что для расплавов смесей термодинамически совместимых полимеров возможно существование различных состояний трех типов: в первом случае процесс взаиморасстворения завершен полностью, во втором — процесс взаиморасстворения прошел в пренебрежимо малой степени и, наконец, возможно множество промежуточных состояний, находящихся по величине свободной энергии между максимально и минимально возможными ее значениями для данной полимерной системы. Таким образом, расплавы смесей полимеров, обладающих потенциальной способностью к взаиморасстворению, в зависимости от предыстории, по-видимому, могут проявлять реологические свойства, присущие как гомогенным системам (процесс взаиморасстворения завершен), так и системам, неоднородным по составу, от которых можно было бы ожидать проявления свойств, присущих полимерным дисперсиям.

Из-за протекания процесса взаиморасстворения в расплавах неоднородных по составу смесей термодинамически совместимых полимеров возможно образование переходных диффузных слоев протяженностью $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ см [4–6]. Качественное отличие подобных межкомпонентных слоев от переходных слоев в смесях термодинамически несовместимых полимеров [2, 4, 7] заключается в отсутствие фазовой границы в термодинамическом смысле этого слова (аналогичная ситуация создается в процессе спинодального распада полимерных смесей [8, 9]). Так как наличие переходного слоя в смесях полимеров влияет на их свойства [2, 7], следует ожидать, что реологическое поведение неоднородных по составу смесей потенциально взаиморастворимых полимеров будет отличаться от поведения двухфазных смесей термодинамически несовместимых полимеров, с одной стороны, и от гомогенных смесей термодинамически совместимых полимеров, с другой.

В связи с изложенным цель данной работы — исследование реологических свойств как однородных, так и неоднородных по составу смесей достаточно хорошо изученной [1, 3, 10–17] пары термодинамически совместимых полимеров — ПВДФ и ПММА.

Использовали по два образца каждого полимера, различающихся величиной характеристической вязкости в ДМФ. Ее значения таковы: для ПВДФ-1 и ПВДФ-2 соответственно 0,96 и 1,39 г/100 мл и для ПММА-1 и ПММА-2 соответственно 0,50 и 0,35 г/100 мл.

Смеси получали двумя методами — смешением ПВДФ-2 и ПММА-2 в суспензии (смеси типа А) и ПВДФ-1 с ПММА-1, выделяемые из общего растворителя по методу, описанному в работе [12] (смеси типа Б). Смеси типа А неоднородны по составу во всей области концентраций. Смеси типа Б, исследованные в работах [10—12, 16], однородны по составу в момент получения (при 423 К); при охлаждении смесей типа Б до комнатной температуры в области составов 0—50% ПВДФ включительно образуются однофазные застеклованные растворы ПВДФ в ПММА; в области составов 60—100% ПВДФ частично выкристаллизовывается ПВДФ. Для полученных нами образцов типа Б это подтверждается данными поляризационной микроскопии и рентгенографии¹.

Реологические свойства смесей обоих типов изучали с помощью капиллярного микровискозиметра MB-2 [18] в интервале напряжений сдвига (33,5—9,5)·10³ Па при 493 К, рекомендуемой [19] для определения показателя текучести ПВДФ. Обработка полученных экспериментальных данных показала, что в исследуемом интервале напряжений сдвига кривые течения описываются степенным уравнением, и вследствие этого к указанным системам может быть применена методика расчета эффективной вязкости по данным капиллярной вискозиметрии, описанная в работе [18]. Степень расширения струи экструдата для смесей обоих типов определяли как отношение диаметра экструдата после выхода из отверстия фильтры к диаметру фильтры.

Еще до недавнего времени при изучении вязкости в смесях взаиморастворимых полимеров величину ее сравнивали с аддитивной [20, 21]. Концепция аддитивности реологических свойств первоначально возникла при изучении однофазных смесей фракций полимеров. В работах [22, 23] из данных по ползучести была получена зависимость модуля релаксации смесей $G_{\text{см}}$ фракций ПВА от состава

$$G_{\text{см}} = \varphi_1 G_1(t/\lambda_1) + \varphi_2 G_2(t/\lambda_2), \quad (1)$$

где G_1 и G_2 — модули релаксации компонентов 1 и 2; φ_1 и φ_2 — объемные доли компонентов в смеси; t — время; λ_1 и λ_2 — эмпирические константы, соответствующие горизонтальному сдвигу кривых на графике $\lg G = f(\lg t)$. Исходя из уравнения (1) Ниномия и Ферри [22, 23] получили зависимость ньютоновской вязкости смеси $\eta_{\text{см}}$ от состава

$$\eta_{\text{см}} = \varphi_1 \lambda_1 \eta_1 + \varphi_2 \lambda_2 \eta_2, \quad (2)$$

где η_1 и η_2 — вязкость компонентов при установившемся течении. Подставляя различные выражения для λ_1 и λ_2 , можно получить различающиеся между собой выражения для $\eta_{\text{см}}$ [22—24]. Логарифмическая аддитивность вязкости реализуется только при представлении λ_1 и λ_2 в виде

$$\lambda_1 = (\eta_1 / \eta_2)^{\Phi_1} \text{ и } \lambda_2 = (\eta_2 / \eta_1)^{\Phi_2}.$$

В дальнейшем в работах по исследованию реологических свойств при сдвиговом течении расплавов однофазных смесей полимеров использовали именно такой тип приближения для λ и утвердилось мнение о том, что в подобных системах следует ожидать аддитивной зависимости логарифма вязкости от состава при сдвиговом течении. Однако поскольку множители λ_1 и λ_2 — эмпирически введенные константы, представление о необходимости аддитивности логарифма вязкости в условиях течения расплавов смесей термодинамически совместимых полимеров нельзя считать теоретически обоснованным и для смесей фракций не следует ожидать аддитивности. К такому же выводу пришли авторы работы [25] на основании теоретического расчета и экспериментальной проверки.

По-видимому, не следует ожидать аддитивной зависимости вязкостных свойств и для смесей термодинамически совместимых полимеров, различающихся по природе повторяющегося звена. Действительно, показано,

¹ Хотя, строго говоря, смеси типа Б с содержанием ПВДФ более 50% неоднородны по составу, неоднородность эта качественно отлична от неоднородности в смесях типа А, поскольку размер включений находится за пределами разрешения оптического микроскопа. В дальнейшем, говоря об однородных по составу смесях ПВДФ — ПММА, будем подразумевать смеси типа Б.

что кривая логарифм вязкости — состав в гомогенной полимерной смеси может проходить как выше [26, 27], так и ниже [28, 29] прямой аддитивности. В работе [2] на основании анализа изменения свободного объема при образовании гомогенной смеси полимеров высказано мнение о том, что аддитивность свойств в смесях взаиморастворимых полимеров будет лишь частным случаем.

Пример исследованной системы подтверждает это положение. Для смесей типа А вязкость системы (рис. 1, кривая 1) определяется вязкостью дисперсионной среды во всей области составов, кроме области смены дисперсионной среды (по данным полирезационной микроскопии и селективного травления это происходит при концентрации 50–60% ПВДФ). Подобный вид зависимости вязкости для неоднородных по составу смесей

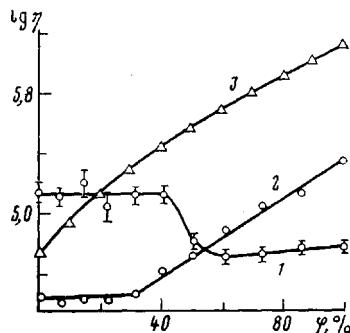


Рис. 1. Зависимость вязкости неоднородных (1) и однородных (2) по составу смесей ПВДФ — ПММА от содержания ф. ПВДФ. Кривая 3 рассчитана по уравнению (4)

полимеров ранее не наблюдали. Трактовка причин такого необычного поведения вызывает серьезные трудности, поскольку для смесей типа А (изменение энталпии при смешении ПВДФ с ПММА отрицательно [1, 3]) следует ожидать изменения по сечению межкомпонентного переходного слоя не только величин средней ММ, но и других величин, влияющих на реологическое поведение: коэффициента мономерного трения, критической ММ, плотности вещества².

Для смесей типа Б (кривая 2) в области составов до 40% ПВДФ включительно вязкость системы определяется вязкостью ПММА. С дальнейшим увеличением содержания ПВДФ в смеси вязкость линейно возрастает до значений вязкости чистого ПВДФ. Такой ход кривой, по виду, напоминает концентрационную зависимость вязкости в полулогарифмических координатах другой пары взаиморастворимых полимеров — поликарбоната и ПММА [28]. Аддитивная зависимость логарифма вязкости от состава не реализуется для исследованной нами однородной смеси термодинамически совместимых полимеров; экспериментальная кривая, как и в случае [28], проходит ниже прямой аддитивности. По данным работы [2], такой вид зависимости свидетельствует о том, что взаимодействие в смеси меньше, чем в смешируемых жидкостях. Межмолекулярное взаимодействие в смеси полимеров может быть охарактеризовано величиной энталпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$, практически не зависящей от ММ и, следовательно, не отражающей ее изменения при смешении. Однако величина средней ММ резко влияет на вязкость системы. Исходя из этого, по характеру межмолекулярного взаимодействия нельзя судить об изменении вязкости системы при изменении состава, в том числе и о положении кривой $\lg \eta$ — состав относительно аддитивной. Подтверждением тому служит пример смеси ПВДФ — ПММА, величина $\Delta H_{\text{см}}$ которого отрицательна [3], а кривая $\lg \eta$ — состав проходит ниже аддитивной (кривая 2).

² В случае неоднородной по составу смеси ПЭ с различной ММ [30–32] в области переходного слоя происходит переход только от одной величины ММ к другой; величины же критической ММ и коэффициента мономерного трения неизменны. Тем не менее для неоднородных по составу смесей ПЭ возможна кривая концентрационной зависимости (в координатах $\lg \eta$ — состав) без экстремумов [30], с минимумом [31] и с максимумом [32].

Если для описания концентрационной зависимости вязкости в смесях термодинамически несовместимых полимеров предложено достаточное число уравнений [1, 2], то для гомогенных смесей термодинамически совместимых полимеров в настоящее время существуют лишь соотношения, выведенные при изучении вязкости смесей полимерных фракций как наиболее простой модели однофазной полимерной системы.

Для описания вязкости смесей фракций использовали [22–25, 30–36]^{*} два фактически аналогичных уравнения

$$\eta_{\text{см}} = KM_{\text{см}}^{\alpha} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{см}} = (\omega_1 \eta_1^{1/\alpha} + \omega_2 \eta_2^{1/\alpha})^{\alpha}, \quad (4)$$

где $\eta_{\text{см}}$, η_1 и η_2 — начальная ньютоновская вязкость смеси и смешиваемых компонентов; ω_1 и ω_2 — весовые доли компонентов; α и K — постоянные; $M_{\text{см}} = \omega_1 \bar{M}_{w,1} + \omega_2 \bar{M}_{w,2}$, где $\bar{M}_{w,1}$ и $\bar{M}_{w,2}$ — средние значения ММ первого и второго компонентов. Графическое выражение для уравнения (4) в координатах $\lg \eta$ — состав — это кривая, проходящая выше прямой логарифмической аддитивности. Для термодинамически совместимых полимеров, различающихся по природе повторяющегося звена (при достаточноном отличии величин изменения энталпии смешения от нуля), величина K в уравнении (3) изменяется при варьировании состава смеси полимеров. По этой причине записанные уравнения непригодны для описания концентрационной зависимости вязкости в смесях термодинамически совместимых полимеров (рис. 1, кривая 3).

Таким образом, на основании анализа имеющихся литературных данных о реологическом поведении смесей фракций полимеров и смесей полимеров, различающихся по природе повторяющегося звена [22–38], а также в результате проведенного нами исследования можно сделать вывод о том, что в настоящее время для гомогенных полимерных смесей в общем случае нельзя предсказать вид концентрационной зависимости вязкости, так как аддитивная зависимость логарифма вязкости от состава является лишь частным случаем. Можно выделить некоторые факторы, влияющие на реологическое поведение подобных систем. По аналогии с системами низкомолекулярный растворитель — полимер можно предположить, что в зависимости от качества полимерного растворителя должна изменяться величина макромолекулярных клубков растворенного полимера [2, 39] и у полимера — растворителя. Вследствие этого с изменением состава гомогенной полимерной смеси варьируются критическая ММ, плотность зацеплений во флуктуационной сетке и коэффициент мономерного трения. Так, в работе [27] показано, что в однофазной смеси при добавлении полифениленоксида к ПС монотонно возрастает уровень плато высокоэластичности, что указывает, по мнению авторов работы [27], на увеличение плотности зацеплений во флуктуационной сетке.

Очевидно, что изменение при образовании гомогенной полимерной смеси таких величин, как критическая ММ, плотность зацеплений во флуктуационной сетке и коэффициент мономерного трения, будет влиять и на характеристики высокоэластичности расплавов смесей полимеров, в качестве которых для смесей полимеров предлагаются [40, 41] показатель аномалии вязкости n (определенный как $d \lg \dot{\gamma} / d \lg \tau$, где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, τ — напряжение сдвига) и величина расширения экструдата B .

На рис. 2, а представлена концентрационная зависимость показателя аномалии вязкости n расплавов смесей однородных и неоднородных по составу смесей ПВДФ — ПММА. Для смесей типа А (кривая 1) значения n проходят через минимум. Для смесей типа Б ход кривой (рис. 2, а, кривая 2) совпадает по виду с концентрационной зависимостью вязкости в этой системе: величина n в пределах ошибки опыта остается неизмен-

ной до содержания ПВДФ в смеси 50%, а затем возрастает до значений n чистого ПВДФ. По-видимому, характер кривых на рис. 2, *a* различен вследствие различий в степени завершенности процесса взаиморастворения.

Величина расширения экструдата для смесей полимеров дисперсной природы, в отличие от расплавов индивидуальных полимеров, определяется наложением большого числа действующих факторов [42]. В ряде работ [43, 44] предполагается, что образование матрично-фибрillлярной структуры при протекании расплава смеси полимеров через капилляр должно сопровождаться большим, чем это характерно для компонентов смеси в индивидуальном состоянии, расширением струи. Хотя для смесей ПВДФ – ПММА типа А наблюдается образование матрично-фибрillлярной структуры при течении [45], величина расширения струи экструдата для этих смесей определяется величиной B полимера, представляющего

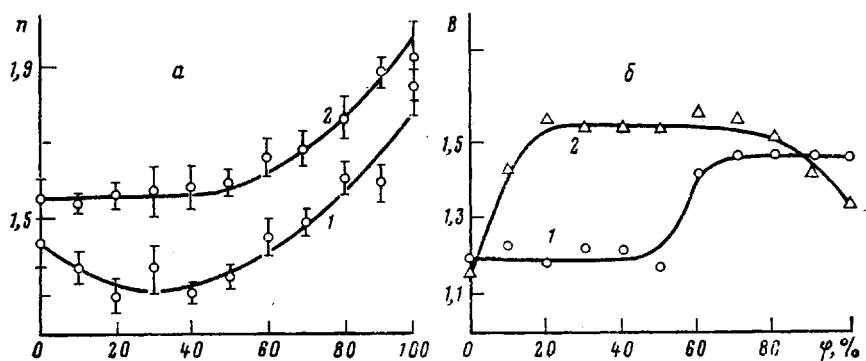


Рис. 2. Зависимости показателя аномалии вязкости n (*а*) и величины расширения струи B (*б*) от содержания ϕ ПВДФ в расплавах неоднородных (1) и однородных (2) смесей ПВДФ – ПММА

дисперсионную среду (рис. 2, *б*, кривая 1). Величина поверхностного напряжения в исследованной смеси термодинамически совместимых ПВДФ – ПММА из-за взаиморастворения, реализующегося на межкомпонентной границе, должна стремиться к нулю [46], поэтому вклад поверхностных явлений в расширение струи (принимаемый, например, для смеси поликарбоамид – ПЭТФ определяющим [47]) будет пренебрежимо мал. По-видимому, в случае неоднородной по составу смеси термодинамически совместимых полимеров значения B представляют собой некоторые усредненные величины, характеризующие высокоэластическую деформацию, как минимум, в трех микрообъемах смеси (чистых исходных полимерах и межкомпонентном переходном слое) и релаксацию структуры диспергированного компонента.

В однородных по составу смесях ПВДФ – ПММА, очевидно, взаиморастворение приводит к росту высокоэластической деформации, развивающейся при течении по капилляру, что выражается в росте величины B по сравнению с исходными компонентами (рис. 2, *б*, кривая 2).

Таким образом, использование величин n и B (рис. 2) дает для системы ПВДФ – ПММА различные представления о ее высокоэластическом состоянии, что вполне возможно, поскольку величина n используется для характеристики процесса течения по капилляру, а величина B после выхода струи из капилляра при отсутствии напряжения сдвига.

Проведенное исследование на примере смеси ПВДФ – ПММА показало, что вязкость смеси термодинамически совместимых полимеров, показатель аномалии вязкости и степень расширения струи экструдата качественно различны для смесей, находящихся в различных, с позиций

термокинетического подхода, состояниях в зависимости от того, завершен или не завершен процесс взаиморастворения. По-видимому, для смесей термодинамически совместимых полимеров в зависимости от условий эксперимента можно получить большое количество кривых свойство — состав, причем на их вид будет влиять то, в какой степени прошло взаимное растворение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 547.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 303.
3. Romankevič O. V., Frenkel' S. Ya. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 5, S. 287.
4. Вуюцкий С. С. В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
5. Price F. P., Gilmor P. T. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, v. 63, p. 33.
6. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.
7. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980, с. 256.
8. Френкель С. Я., Ельяшевич Т. К. Релаксационные явления в полимерах. М.: Химия, 1972, с. 373.
9. McMaster L. P. In: Copolymers, Polyblends and Composites. Washington: D. C., 1975, p. 43.
10. Paul D. R., Altamirano J. O. In: Copolymers, Polyblends and Composites. Washington: D. C., 1975, p. 371.
11. Nishi T., Wang T. T. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 909.
12. Wang T. T., Nishi T. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 421.
13. Hourston D. J., Huges J. D. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1175.
14. Douglass D. C., McBrierty V. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 4, p. 766.
15. Paul D. R., Barlow J. W., Bernstein R. E., Wahrmund D. C. Polymer Engng Sci., 1978, v. 18, № 16, p. 1225.
16. Roerdink E., Challa G. Polymer, 1978, v. 19, № 2, p. 173.
17. Jasoshki H., Tadao K. Polymer J., v. 13, № 3, p. 373.
18. Конюх И. В., Виноградов Г. В., Константинов А. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.
19. Справочник по пластмассам / Под ред. Катаева В. М. М.: Химия, 1975, т. 1, с. 477.
20. Кулезнев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 10.
21. Kuleznev V. N., Melnikova O. L., Klykova V. D. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 6, p. 455.
22. Ninomija K. J. Colloid Sci., 1959, v. 14, № 1, p. 49.
23. Ninomija K., Ferry J. D. J. Colloid. Sci., 1963, v. 18, № 5, p. 421.
24. Horio M., Fujii T., Onogi S. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 778.
25. Soong D., Shen M., Hong S. D. J. Rheol., 1979, v. 23, № 3, p. 301.
26. Липатов Ю. С., Шумской В. Ф., Лебедев Е. В., Нестров А. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 148.
27. Prest W. M., Porter R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 6, № 10, p. 1639.
28. Dobrescu V., Cobasy V. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, v. 64, p. 27.
29. Kozlowski M., Laskawsky W. Angew. Mackromolek. Chem., 1980, v. 91, № 1, p. 1.
30. Doring J., Lengerling H. J. Kunststoffe, 1963, B. 43, № 1, S. 11.
31. Heitmuller R. F., Naar R. L., Labusky H. H. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 2, p. 873.
32. Han C. D., Ju T. C., Kim K. U. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 5, p. 1149.
33. Файнштейн В. М., Корыгова Е. А., Конюх И. В., Виноградов Г. В. Пласт. массы, 1964, № 11, с. 31.
34. Будтов В. П., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 250.
35. Malkin A. Ja., Blinova N. K., Vinogradov G. V., Zubugina M. P., Sabay O. J., Shalaganova V. C., Kirchevskaya J. Ju. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 5, p. 445.
36. Чистов С. Ф., Скорогодов И. И., Шуралева З. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1699.
37. Schmidt L. R. J. Rheol., 1979, v. 23, № 3, p. 402.
38. Кулезнев В. Н., Конюх И. В., Виноградов Г. В., Дмитриева И. П. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, № 4, с. 540.
39. Russel T. P., Stein R. S. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 1, p. 24.
40. Berger W., Michels C. Faserforsch. und Textiltechn., 1975, B. 26, № 7, S. 340.
41. Аблазова Т. И., Цебренко М. В., Виноградов Г. В., Ярлыков Б. В., Юдин А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1385.
42. Романкевич О. В. Хим. технология, 1980, № 6, с. 18.
43. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Виноградов Г. В., Юдин А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 420.

44. Цебренко М. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 93.
45. Супрун Н. П., Романкевич О. В., Забелло С. Е., Анохин В. В., Сурина И. Г. Хим. технология, 1980, № 2, с. 32.
46. Helfand E. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, № 5, p. 2192.
47. Dietrich K., Versaumer H. Faserforsch. und Textiltechn., 1975, B. 26, № 7, S. 347.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
27.VII.1982

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HOMOGENEOUS AND INHOMOGENEOUS
BLENDS OF POLYVINYLDENE FLUORIDE AND POLYMETHYL
METHACRYLATE

Romankevich O. V., Suprun N. P., Frenkel' S. Ya.

S u m m a r y

The qualitative difference in viscous properties and high elasticity of blends of intersoluble polymers being in various thermokinetic states is shown for PVDF - PMMA blends. Therefore one can obtain many property - composition curves for various conditions of an experiment. For blends of fractions and thermodynamically compatible polymers the dependence of viscosity on composition should not be additive. The indexes of the value of anomaly of viscosity and degree of expansion of the extrudate flow in compositionally homogeneous and inhomogeneous PVDF - PMMA blends permit to make different conclusions about the elasticity of the system.