

4. Hay J. N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 12, p. 2845.
5. Quinn F. A., Mandelkern L. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 13, p. 3178.
6. Beech D. R., Booth C. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, № 10, p. 731.
7. Afifi-Effat A. M., Hay J. N. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, Part 2, v. 68, № 4, p. 656.
8. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
9. Wunderlich B., Czornyj G. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 906.
10. Романкевич О. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2417; 1980, т. 22, № 11, с. 2416.
11. Hill T. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 12, p. 3182.
12. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.—Л.: Химия, 1966, с. 31, 146.
13. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
14. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 1, с. 227.
15. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971, с. 66.
16. Голубев В. М. Журн. физ. химии, 1982, т. 51, № 6, с. 1378.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
23.IV.1984

УДК 541.64:532.155

ОБ АНОМАЛЬНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Митлин В. С., Маневич Л. И.

Во многих экспериментах по исследованию реологических свойств бинарных полимерных смесей было отмечено наличие резких экстремумов на концентрационной зависимости вязкости смеси [1]. В работе [2] было показано, что аномальное изменение вязкости бинарной полимерной смеси связано с приближением к границе термодинамической устойчивости системы — спинодали. Была получена положительная поправка к вязкости, которая при приближении к спинодали стремилась к бесконечности как первая степень корреляционной длины. Из-за неучета осмотических сил поправка к вязкости определялась лишь флуктуациями концентрации. Однако взаимодействие осмотических сил и сил вязкого трения является определяющим механизмом динамики полимерных растворов и расплавов, что нашло свое отражение во многих микроскопических моделях движения полимерных смесей [3]. В настоящей работе вопрос об аномальном изменении вязкости решается с учетом вклада осмотических сил в процессы переноса импульса.

Рассматривается движение бинарной полимерной смеси постоянной плотности ρ в рамках решеточной модели Флори — Хаггинса [4]. Выражение для свободной энергии смеси в расчете на один узел решетки записывается в форме [5]

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\varphi \ln \varphi}{N_A} + \frac{(1-\varphi) \ln (1-\varphi)}{N_B} + \chi \varphi (1-\varphi) + \frac{a^2 (\nabla \varphi)^2}{36 \varphi (1-\varphi)} \quad (1)$$

Здесь φ — доля мономеров компонента A ; k_B — константа Больцмана; N_A и N_B — степени полимеризации; χ — параметр Хаггинса; a — шаг решетки. Градиентный член учитывает возникающие при приближении к двухфазной области флуктуационные неоднородности.

Реологическое уравнение полимерной смеси запишем в виде

$$\sigma_{ij} = \eta \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) - \delta_{ij} (P_A + P_B), \quad (2)$$

где ω_i , V_i – компоненты тензора напряжений и вектора скорости; δ_{ij} – символ Кронекера; $\eta = \eta_A\varphi + \eta_B(1-\varphi)$ – динамическая вязкость смеси; P_A и P_B – осмотические давления компонентов A и B , определяемые выражениями [3]

$$P_A = \frac{\varphi^2}{a^3} \frac{\delta \left(\frac{F}{\varphi} \right)}{\delta \varphi}, \quad P_B = \frac{(1-\varphi)^2}{a^3} \frac{\delta \left(\frac{F}{1-\varphi} \right)}{\delta (1-\varphi)}, \quad (3)$$

где $\frac{\delta}{\delta \varphi}$ – оператор вариационного дифференцирования.

Процессы переноса массы и импульса в полимерных смесях описываются при помощи системы уравнений диффузии и гидродинамики

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + (\nabla \nabla) \varphi &= \nabla \frac{\Lambda}{k_B T} \nabla \frac{\delta F}{\delta \varphi} \\ \rho \left[\frac{\partial V_i}{\partial t} + (\nabla \nabla) V_i \right] &= \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \end{aligned} \quad (4)$$

где Λ – коэффициент Онсагера. Уравнение неразрывности для смеси имеет вид $\operatorname{div} \mathbf{V} = 0$, что учтено при выводе уравнения диффузии (4). Строгое обоснование принимаемой системы уравнений может быть дано с использованием методов многокомпонентной гидродинамики [6].

Рассмотрим стационарный случай $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial V_i}{\partial t} = 0 \right)$. Линеаризуя систему (1)–(4) относительно стационарного потока Куэтта $\mathbf{V}_0 = (0, dx, 0)$ и выполняя преобразование Фурье, получим для фурье-компонент флуктуаций концентрации и скорости уравнения

$$\begin{aligned} \Lambda \left[\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right] &= q_2 \frac{\partial \delta \Phi_{\mathbf{q}}}{\partial q_1} d \\ \eta \mathbf{q}^2 \delta \Phi_{\mathbf{q}} &= \frac{k_B T}{a^3} (1-2\varphi) i \delta \Phi_{\mathbf{q}} \left[\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$ – волновой вектор, $i^2 = -1$. Для фурье-компонент корреляционных функций легко получить [2]

$$\begin{aligned} 2\Lambda \left[\left(\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right) G_{\varphi\varphi} - 1 \right] &= q_2 \frac{\partial G_{\varphi\varphi}}{\partial q_1} d \\ \eta^2 \mathbf{q}^4 G_{v_m v_n} &= \frac{k_B^2 T^2}{a^6} (1-2\varphi)^2 q_m q_n G_{\varphi\varphi} \left[\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right]^2 \\ \eta \mathbf{q}^2 G_{v_n \varphi} &= i \frac{k_B T}{a^3} (1-2\varphi) q_n G_{\varphi\varphi} \left[\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $G_{\varphi\varphi} = \langle \delta \varphi(\mathbf{q}) \delta \varphi(-\mathbf{q}) \rangle$, $G_{v_m v_n} = \langle \delta V_m(\mathbf{q}) \delta V_n(-\mathbf{q}) \rangle$, $G_{v_n \varphi} = \langle \delta V_n(\mathbf{q}) \times \delta \varphi(-\mathbf{q}) \rangle$. Системы уравнений (5)–(6) получены в пренебрежении членами с малым параметром d в уравнениях для флуктуаций скорости и корреляционных функций $G_{v_m v_n}$ и $G_{v_n \varphi}$; легко показать, что учет этих членов вблизи спинодали вносит в конечный результат меньший по порядку расходимости вклад по сравнению с основными членами, полученными из системы (6).

Диссипация энергии в единицу времени в единице объема определяется выражением

$$\dot{e} = \frac{\eta}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{k_B T}{a^3} \Lambda \left(\nabla \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\delta F}{\delta \Phi} \right) \right)^2$$

Используя методы, описанные в работе [7], можно показать, что средняя энергия, диссирируемая в единицу времени в единице объема, равна

$$\begin{aligned} \langle \dot{e} \rangle &= \langle \dot{e}_1 \rangle + \langle \dot{e}_2 \rangle + \langle \dot{e}_3 \rangle \\ \langle \dot{e}_1 \rangle &= 2\eta \int \left(G_{v,v_1} q_1^2 + G_{v,v_2} q_2^2 + G_{v,v_3} q_3^2 + \frac{1}{2} G_{v,v_1} q_2^2 + G_{v,v_2} q_1 q_2 + \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} G_{v,v_2} q_1^2 + \frac{1}{2} G_{v,v_3} q_2^2 + G_{v,v_3} q_2 q_3 + \frac{1}{2} G_{v,v_3} q_2^2 + \frac{1}{2} G_{v,v_1} q_1^2 + \\ &\quad \left. + G_{v,v_3} q_1 q_3 + \frac{1}{2} G_{v,v_1} q_3^2 \right) d\mathbf{q} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\langle \dot{e}_2 \rangle = 2d\eta_\varphi \int (iq_1 G_{v,v_2} + iq_2 G_{v,v_3}) d\mathbf{q}$$

$$\langle \dot{e}_3 \rangle = \frac{k_B T \Lambda}{a^3} \int \mathbf{q}^2 \left[\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right]^2 G_{vv} d\mathbf{q},$$

где $\eta_\varphi = \frac{d\eta}{d\varphi} = \eta_A - \eta_B$. Выражение для $\langle \dot{e}_3 \rangle$ было получено в работе [2],

выражения для $\langle \dot{e}_1 \rangle$ и $\langle \dot{e}_2 \rangle$ получили аналогичным образом.

Подставляя в выражение (7) выражения (6) для $G_{v_m v_n}$ и $G_{v_n v}$, получим для $\langle \dot{e}_1 \rangle$ и $\langle \dot{e}_2 \rangle$

$$\langle \dot{e}_1 \rangle = \frac{2k_B^2 T^2 (1-2\varphi)^2}{a^6 \eta} \int G_{vv} \left[\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right]^2 d\mathbf{q} \quad (8)$$

$$\langle \dot{e}_2 \rangle = -\frac{4d\eta_\varphi k_B T (1-2\varphi)}{\eta a^3} \int \frac{q_1 q_2}{\mathbf{q}^2} \left[\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi + \frac{a^2 \mathbf{q}^2}{18\varphi(1-\varphi)} \right] G_{vv} d\mathbf{q}$$

Подставим в выражения (7), (8) выражение для G_{vv} , полученное в работе [2] в виде ряда по степеням d . Учитывая, что диссипация энергии в потоке Куэтта определяется выражением $\dot{e}_0 = \eta d^2$, получим, вычисляя соответствующие интегралы, первые (не зависящие от d) поправки к вязкости, являющиеся коэффициентами при d^2 в выражениях (7), (8)

$$\begin{aligned} \Delta \eta_1 &= -\frac{\pi^2}{10} \frac{k_B^2 T^2 b (1-2\varphi)^2}{\eta \Lambda^2 a^6 k^3} \\ \Delta \eta_2 &= -\frac{4\pi^2}{15} \frac{\eta_\varphi k_B T b (1-2\varphi)}{\eta \Lambda a^3 k} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta \eta_3 = \frac{\pi^2}{20} \frac{k_B T b}{\Lambda k a^3}$$

$$\Delta \eta = \Delta \eta_1 + \Delta \eta_2 + \Delta \eta_3$$

Здесь $b = 18\varphi(1-\varphi)$; $k^2 = \frac{18}{a^2} \left(\frac{1}{N_A \varphi} + \frac{1}{N_B (1-\varphi)} - 2\chi \right) \varphi(1-\varphi)$ стремит-

ся к бесконечности при приближении к спинодали;

$$\Lambda = \frac{D_A D_B N_A N_B \Phi (1-\varphi)}{D_A N_A \Phi + D_B N_B (1-\varphi)},$$

где D_A и D_B – коэффициенты диффузии молекул A и B , определяемые в случае смеси полимер – полимер, согласно работе [5], как

$$D_{A,B} = \frac{a^2}{\tau_{\text{микро}}^{A,B}} N_e N_{A,B}^{-2}$$

($\tau_{\text{микро}}^{A,B}$ – микроскопические времена релаксации, N_e – среднее число мономерных звеньев между зацеплениями вдоль цепи), а в прочих случаях – на основе выбора соответствующих микроскопических моделей движения единичных молекул A и B .

Наиболее существенно в формулах (9) то, что старшая по порядку расходимости поправка $\Delta\eta_i$ имеет отрицательный знак. Качественное объяснение этого следующее: энергия, диссилируемая в системе, тратится на рассасывание флуктуаций концентрации и скорости; осмотические силы, действующие из области более высоких в области более низких концентраций, являются естественным в смеси химически различных молекул механизмом, облегчающим это рассасывание.

Формальное применение соотношений (9) приводит к физически абсурдному результату: на спинодали и при $\varphi=0$ и 1 вязкость смеси обращается в $-\infty$. Но в области малых концентраций компонентов A и B описание термодинамики смеси при помощи самосогласованного потенциала Флори вообще неприменимо, поскольку флуктуации концентрации становятся порядка самой концентрации; области малых концентраций для

смеси полимеров можно выделить соотношениями $\varphi_i \ll N_i^{-\frac{1}{2}}$, где $i=A, B$. Ограниченнная применимость описания поведения бинарной системы с помощью самосогласованных уравнений вблизи двухфазной области обсуждалась во многих работах, в частности в работе [8] в связи с исследованием поведения вязкости бинарной смеси простых жидкостей около критической точки. Пользуясь этим подходом, можно выделить при помо-
щи условия

$$-\Delta\eta_i \geq \eta \quad (10)$$

на плоскости φ, χ область неприменимости самосогласованного описания (1)–(4). Используя выражение (9), перепишем (10) в форме условия Гинзбурга [9]

$$|\chi_c - \chi| \leq \xi_g \chi_c,$$

где $\chi_c = \frac{1}{2N_A \Phi} + \frac{1}{2N_B (1-\varphi)}$ – значение параметра Хаггинса на спинода-

ли при данной концентрации; ξ_g – число Гинзбурга, определяемое выражением

$$\xi_g = \frac{\pi^{1/4}}{2 \cdot 15^{2/3}} \frac{(k_B T)^{1/2} N_A N_B [N_A \tau_{\text{микро}}^A (1-\varphi) + N_B \tau_{\text{микро}}^B \varphi]^{1/2} |1 - 2\varphi|^{1/2}}{a^4 N_e^{1/3} [N_A \Phi + N_B (1-\varphi)] \eta^{4/3} \varphi^{2/3} (1-\varphi)^{2/3}}. \quad (11)$$

Вязкость полимер-полимерной смеси, согласно работе [3], запишется в виде

$$\eta = E \tau_p; \quad E = \frac{k_B T}{a^3 N_e}; \quad \tau_p = \frac{\tau_{\text{микро}}^A N_A^3 \Phi}{N_e} + \frac{\tau_{\text{микро}}^B N_A^3 (1-\varphi)}{N_e}, \quad (12)$$

где E – модуль упругости квазисетки; τ_p – максимальное время релакса-

ции. С учетом уравнения (12) выражение (11) перепишется в виде

$$\xi_{\Gamma} \cong \frac{N_A N_B [N_A \tau_{\text{микро}}^A (1 - \varphi) + N_B \tau_{\text{микро}}^B \varphi]^{1/2} |1 - 2\varphi|^{1/2} N_e^{4/3}}{[N_A \varphi + N_B (1 - \varphi)] [\tau_{\text{микро}}^A \varphi N_A^3 + \tau_{\text{микро}}^B (1 - \varphi) N_B^3]^{1/2} \varphi^{2/3} (1 - \varphi)^{2/3}} \quad (13)$$

Для случая $\tau_{\text{микро}}^A = \tau_{\text{микро}}^B = \tau$, $N_A = N_B = N$

$$\xi_{\Gamma} \cong \frac{|1 - 2\varphi|^{1/2} N_e^{4/3}}{N^{5/3} \varphi^{2/3} (1 - \varphi)^{2/3}} \quad (14)$$

Из формул (13)–(14) видно, что ξ_{Γ} убывает с ростом N_A и N_B . Для характерных значений величин, входящих в формулы (13), (14), $\xi_{\Gamma} \ll 1$, откуда следует, что область неприменимости приближения среднего поля (вблизи спинодали и при $\varphi \sim 0$, $\varphi \sim 1$) чрезвычайно узка и эффект аномального изменения вязкости полимерной смеси должен быть наблюдаем в эксперименте. При этом чем больше степени полимеризации компонентов, тем более резким будет аномальное изменение реологических свойств смеси. Из формул (13) и (14) также следует, что поскольку ξ_{Γ} пропорционально отрицательной степени N , область неприменимости самосогласованного описания (1)–(4) уже для смеси низкомолекулярных веществ ($N_A \sim 1$, $N_B \sim 1$) становится достаточно широкой.

Из формул (9) следует, что при приближении к верхней критической точке по температуре

$$\chi_{kp} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2, \quad \Phi_{kp} = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$$

чистый рост вязкости будет наблюдаться в случае $N_A = N_B$, когда $\Delta\eta_1 = \Delta\eta_2 = 0$. В случае существенно различных N_A и N_B отрицательная поправка $\Delta\eta_1$ становится главной. В этом проявляется специфика полимерных смесей, фазовые диаграммы которых, вообще говоря, асимметричны (по сравнению со смесями простых жидкостей, $N_A = N_B = 1$).

Предложенный подход может быть применен для описания реологических аномалий полимер-полимерных и полимер-олигомерных смесей. Выражения (9) могут быть использованы и для описания реологии смесей полимер – низкомолекулярный растворитель; при этом необходимо иметь в виду, что данное описание не учитывает эффектов набухания цепей.

Результаты работы позволяют рассматривать действие осмотических сил, проявляющееся в понижении наблюдаемой вязкости относительно аддитивной, как один из наиболее существенных механизмов пластификации в полимерных смесях.

Авторы благодарны И. Я. Ерухимовичу и Т. Н. Хазановичу за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д., Шумский В. Ф., Горбатенко А. Н. Высокомолек. соед. А., 1982, № 3, с. 549.
- Маневич Л. И., Митлин В. С., Шагинян Ш. А. Хим. физика, 1984, № 2.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell U. A., Ithaca, 1971.
- De Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 9, p. 4756.
- Coy C. Гидродинамика многофазных систем. М.: Мир, 1971.
- Fixman M. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 2, p. 310.

8. Кавасаки К. В кн.: Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. М.: Мир, 1975.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1981.
- Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов
- Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.IV.1984

УДК 541.64:547(322+391)

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩИХ ДОБАВОК НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПЛАСТИЗОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Мозжухин В. Б., Садова С. П., Федосеев Б. И.,
Пасманик И. В.

Ранее при изучении механизма влияния различных ингредиентов на адгезионную способность ПВХ-пластизолей было показано [1–4], что значительного увеличения работы отслаивания покрытий удается достичь, повышая тем или иным способом их жесткость, т. е. влияя главным образом на деформационную составляющую адгезионной прочности. В связи с этим перспективным направлением в области создания адгезионноспособных пластизолей является использование в их составе сополимеров винилхлорида, способных сшиваться различными добавками [5]. Именно поэтому представлялось практически важным исследовать механизм формирования пластизольных покрытий на основе сополимера винилхлорида с акриловой кислотой (ВХ – АК).

Исследуемые композиции содержали на 60 вес. ч. сополимера ВХ – АК (содержание звеньев АК 3%), 40 вес. ч. диоктилфталата и сшивающие добавки – двухосновный фталат свинца (ДОФС) и окислы кальция, магния и свинца. Методики определения адгезионной прочности покрытий и физико-механических характеристик пленок описаны в работах [1, 2, 6]. Субстратом служила алюминиевая фольга. ДТА проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) [7]. Величину гель-фракций в пленках определяли после кипячения образцов в ТГФ в течение 30 ч с последующей сушкой до постоянного веса.

Известно [6], что использование в пластизолях сополимеров ВХ сmonoалкилмалеинатами (ВХ – МАМ) приводит к росту их адгезионных свойств за счет взаимодействия карбонильного атома кислорода МАМ с субстратами различной природы. Аналогичные результаты были нами получены и на пластизоле из сополимера ВХ – АК. Как и следовало ожидать, адгезионная прочность покрытия из такого пластизоля повысилась по сравнению с пластизолем на основе ПВХ в 3 раза и составила 32 Дж/м².

Однако значительно более существенного увеличения работы отслаивания пластизольного покрытия (более чем в 250 раз по сравнению с ПВХ) удалось достичь введением в пластизоль на основе сополимера ВХ – АК таких веществ, как двухосновный фталат свинца, окислы кальция, магния и свинца (рис. 1).

Столь высокие и неожиданные значения адгезионной прочности покрытий при наполнении пластизолей указанными веществами стали понятными после проведения ДТА. Оказалось, что на кривых ДТА пластизолей на основе сополимера ВХ – АК при введении окиси кальция появляется экзотермический пик, площадь которого увеличивается с ростом степени наполнения (рис. 2). Наличие пика на кривых ДТА свидетельствует о прохождении процесса химического сшивания сополимера окисью каль-