

УДК 541.64:532.135

**О ТЕМПЕРАТУРНО-КОМПОЗИЦИОННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ
ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ
ПО СКОРОСТИ СДВИГА**

Цебренко М. В.

Для расплавов смесей полимеров возможно температурное и концентрационное приведение (по скорости сдвига) вязкости расплава в координатах Виноградова – Малкина. Если компоненты смеси близки по режиму течения, инвариантность наблюдается во всем диапазоне составов. При существенном различии в степени аномалии вязкости инвариантность наблюдается для той дисперсионной среды, расплав которой характеризуется наибольшей аномалией вязкости и наибольшей эластичностью. Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что, несмотря на изменения структуры расплава смеси несовместимых полимеров в потоке, в капилляре достигается установившийся режим течения.

Из литературы известен способ обобщения и обработки экспериментальных данных по вязкоупругим свойствам расплавов и растворов полимеров, основанный на принципе температурно- (или концентрационно-)временной или частотной суперпозиции (приведении) [1]. Суперпозиция предполагает совмещение характеристик вязкоупругих свойств полимеров путем сдвига исходных зависимостей вдоль оси абсцисс на величину фактора сдвига. Метод приведения вязкостных свойств обычно опирается на то, что изменение эффективной вязкости предопределяется свойствами системы в начальном состоянии (т. е. наибольшей ньютоновской вязкостью η_n). Обобщение вязкостных характеристик возможно, если релаксационные спектры полимерной системы подобны при различных температурах, концентрациях.

В работах [2, 3] предложен метод обобщения данных по вязкости расплавов смесей полимеров в следующих приведенных координатах:

$$\eta_p = \eta / \eta_n, D_p = \dot{\gamma} \eta_n$$

Цель данной работы – исследование возможности температурного и концентрационного приведения зависимости вязкости расплавов смесей различных полимеров от скорости сдвига.

Объектами исследования служили смеси полиоксиметиlena (ПОМ) со спирто-растворимыми сополиамидами (СПА) [4–6], атактическим ПС¹ [5], сополимерами этилена и винилацетата (СЭВА) [7, 8], ПВС, поликарбонатом (ПКА) [9], а также смеси ПЭВП – сополиамид 548 (СПА 548)¹ [10], СЭВА : СПА. Характеристики полимеров и методики смешения описаны в приведенных ссылках. Как правило, смешение осуществляли суспендированием порошка полимера дисперсной фазы в растворе матричного полимера в соответствующем растворителе с низкой температурой кипения (этиловый спирт, бензол) с последующим испарением растворителя и сушкой смеси в вакууме. Примененная методика очень важна, так как давала возможность сохранить степень диспергирования полимера дисперсной фазы в исходных смесях всех составов постоянной. Данные по вязкости расплавов получали с помощью капиллярных вискозиметров постоянных давлений (КВПД-2, МВ-2) в широком диапазоне напряжений τ и градиентов скоростей $\dot{\gamma}$ сдвига при температурах 170–210° [4–10].

Об эластичности расплавов смесей судили по величине разбухания B экструдата, подвергнутого отжигу, как описано в работе [11]. Значения показателя степени n , характеризующего степень проявления аномалии вязкости, оценивали по тангенсу угла наклона касательной в данной точке кривой течения. Результаты

¹ Эксперименты для смесей ПОМ : ПС, ПЭНД : СПА проведены Н. Н. Осадчей.

Значения B и n для исследованных полимеров [4–10]

Смесь	Исходные полимеры	n	B	Смесь	Исходные полимеры	n	B
ПОМ : СЭВА	ПОМ	1,13	1,2	ПОМ : СПА 548	ПОМ	1,10	1,2
	СЭВА	1,83	1,4		СПА 548	1,16	1,0
ПОМ : ПС	ПОМ	1,13	1,2	ПЭНД : СПА 548	ПЭНД	2,04	2,4
	ПС	2,24	2,1		СПА 548	1,16	1,0
ПОМ : ПКА	ПОМ	1,40	—	ПОМ : ПВС	ПОМ	1,13	1,2
	ПКА	1,00	—		ПВС	1,43	1,4

по значениям B и n исследованных исходных полимеров представлены в таблице. Микроструктуру экструдатов смесей анализировали качественно (по микрофотографиям поперечных и продольных срезов) и количественно (по методике, описанной в работе [11]) с помощью микроскопа МБИ-15. Оценивали типы образующихся в экструдате структур (ультратонкие волокна, частицы, пленки, слои), их размеры, массовую и числовую долю.

Для исследованных систем выполнена обработка данных в указанных выше координатах. В тех случаях, когда ньютоновский участок кривой течения в эксперименте не достигался, он находили методом экстраполяции зависимости $\lg \eta \rightarrow t$ к $t \rightarrow 0$, как это описано в работе [1].

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и показывают, что для всех смесей имеются довольно широкие области, где зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ в приведенных координатах инвариантна по отношению к составу. Это значит, что в данной области влияние состава на эффективную вязкость расплава смеси проявляется полностью через η_n . Детальный анализ результатов позволяет сделать принципиально новый и важный вывод, что инвариантность от состава всегда наблюдается для той дисперсионной среды, расплав которой характеризуется наибольшей аномалией вязкости и наибольшей эластичностью. Так, например, в смесях ПОМ : СЭВА (рис. 1, а) концентрационная суперпозиция имеет место для тех составов, при которых СЭВА ($n=1,83$) является матричным полимером — непрерывной фазой. Это отвечает соотношению ПОМ : СЭВА = 0 : 100 — 40 : 60 и совпадает с областью волокнообразования ПОМ в массе СЭВА. Смеси с соотношением ПОМ : СЭВА = 50 : 50 и 60 : 40 являются переходными (имеют структуру с переплетающейся морфологией), и для них точки уже плохо ложатся на инвариантную кривую (особенно при высоких скоростях сдвига). Для состава 70 : 30 полностью произошло обращение фаз, ПОМ стал дисперсной фазой, и инвариантность совсем не наблюдается.

ПОМ и ПС очень резко отличаются по значениям n и B (таблица), и на одну кривую удовлетворительно укладываются только точки для смесей, у которых ПС образует непрерывную фазу (рис. 1, б). Для переходных составов точки отклоняются от инвариантной зависимости, а после обращения фаз — совсем не ложатся на нее. И для этой смеси область инвариантности и волокнообразования ПОМ в массе ПС совпадают.

В смесях ПОМ : ПКА наибольшей аномалией вязкости (большим значением показателя степени n) характеризуется ПОМ, и инвариантность имеет место, когда он выступает в смеси дисперсионной средой (рис. 1, в). В данном случае области волокнообразования ПОМ и инвариантности не совпадают.

ПОМ и СПА 548 очень близки по значениям n и B (таблица). Можно считать, что для этой смеси имеет место инвариантность во всем исследованном диапазоне составов (рис. 1, г). Разброс точек характерен для больших $\dot{\gamma}$. При низких и средних $\dot{\gamma}$ точки, отвечающие различным составам, на рисунке смешены, иначе их нельзя было выделить из-за очень хорошего совпадения. Однако все же наилучшее совпадение наблюдается, когда матрицей является компонент с большим значением n (СПА), а ПОМ образует в нем при течении расплава смеси ультратонкие волокна.

В смесях ПЭВП : СПА расплав ПЭ характеризуется резко неньютоновским режимом течения, и суперпозиция выполняется, когда он выступает

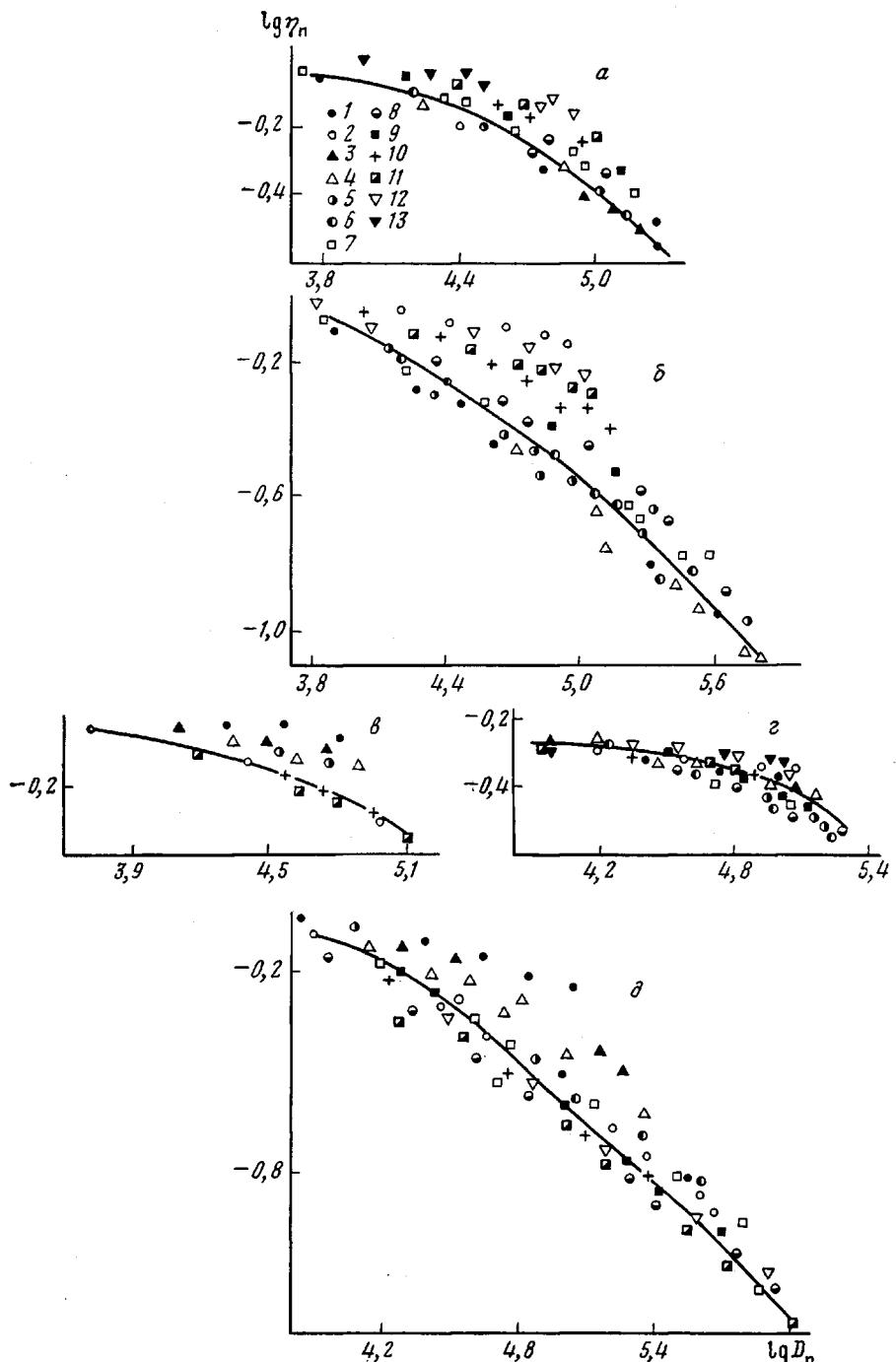


Рис. 1. Зависимости вязкости расплавов смесей от скорости сдвига в приведенных координатах для смесей ПОМ : СЭВА (а), ПОМ : ПС (б), ПОМ : ПКА (с), ПОМ : СПА 548 (д), ПЭНД : СПА (е). Здесь и на рис. 2 соотношение компонентов, вес. %: 0 : 100 (1), 100 : 0 (2), 5 : 95 (3), 10 : 90 (4), 20 : 80 (5), 30 : 70 (6), 40 : 60 (7), 50 : 50 (8), 60 : 40 (9), 70 : 30 (10), 80 : 20 (11), 90 : 10 (12), 95 : 5 (13).

непрерывной средой (100–50% ПЭВП), т. е. в области, где нет волокнообразования ПЭВП (рис. 1, д).

Зависимости вязкости расплавов смесей ПОМ : ПВС от скорости сдвига в приведенных координатах инвариантны по отношению к составу в широком диапазоне составов: только для трех концентраций с большим содержанием ПОМ точки отклоняются от инвариантной зависимости (рис. 2). Таким образом, наличие или отсутствие инвариантности не связано с во-

Рис. 2. Зависимости вязкости расплавов смесей ПОМ : ПВС от скорости сдвига в приведенных координатах

Рис. 3. Температурно-инвариантные зависимости вязкости расплава от скорости сдвига для смесей ПОМ : СЭВА состава 20 : 80 (а), СЭВА (б), ПОМ (в) при температурах 175 (1), 180 (2), 190 (3), 200 (4), 210 (5), 220 (6). Для температуры 190° точки 3' отвечают ПОМ, 3'' — СЭВА и 3''' — смеси ПОМ : СЭВА

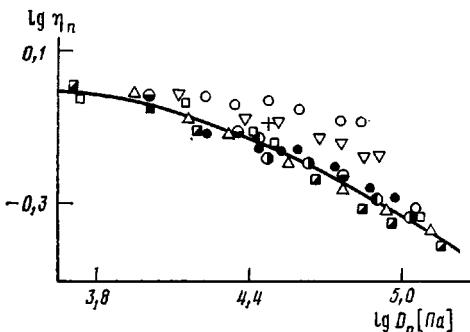


Рис. 2

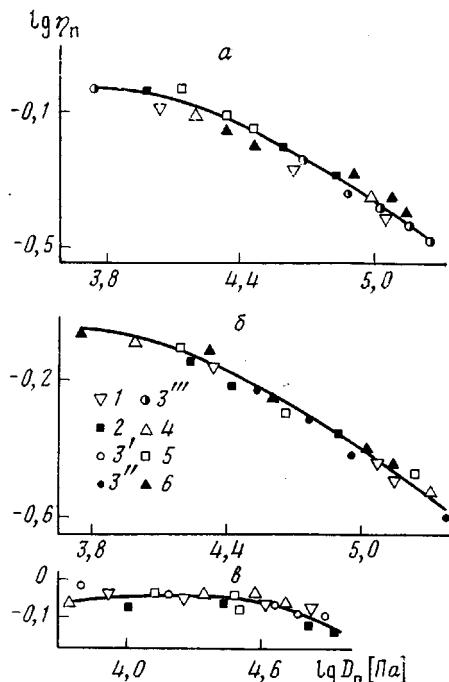


Рис. 3

локнообразованием при течении одного полимера в матрице другого. Если инвариантность наблюдается только для одной дисперсионной среды, то по расположению точек относительно зависимости $\lg \eta_n - \lg D_n$ можно оценить составы, отвечающие обращению фаз. Согласно представленным результатам, оно, как правило, происходит не при равном соотношении компонентов. Для составов, предшествующих и отвечающих обращению фаз, имеют место скачки вязкости — изломы, экстремумы [4–10].

Авторы работы [12] также подтвердили существование концентрационной суперпозиции в смесях СЭВА — сополимер стирола и акрилонитрила. В работе [13] показано, что в координатах $\lg \eta_n - \lg D_n$ ложатся на одну кривую точки для смесей ПЭ : ПС даже в случае различных по ММ образцов ПЭ (если в качестве матрицы взят один и тот же образец ПС). Таким образом, из работы [13] также вытекает определяющая роль полимера дисперсионной среды в возможности приведения вязкости расплава смеси полимеров.

Представленные экспериментальные результаты и литературные данные свидетельствуют о том, что возможность концентрационной суперпозиции в расплавах смесей полимеров определяется различиями в чувствительности компонентов к интенсивности сдвига. Суперпозиция имеет место до тех пор, пока полимер, характеризующийся большей аномалией вязкости расплава, выступает дисперсионной средой. Это подтверждает определяющий вклад полимера непрерывной фазы в η_n и релаксационный спектр смеси, а также то, что через η_n проявляется влияние состава на эффективную вязкость расплава смеси.

В работе [14] отмечается, что принцип температурной суперпозиции неприменим для расплавов смесей полимеров. Построение зависимости $\lg \eta_n = f(\lg D_n)$ для смеси ПОМ : СЭВА (рис. 3, а) дает кривую, инвариантную относительно температуры, аналогично тому, как это наблюдается для исходных полимеров (рис. 3, б, в). Таким образом, влияние температуры на эффективную вязкость расплава смеси (ПОМ : СЭВА), как и для смешиваемых полимеров, полностью проявляется через η_n , а зависимость вязкости от температуры и скорости деформации можно представить в виде произведения двух независимых функций, одна из которых (η_n) определяется только температурой, а другая — только скоростью сдвига.

Ван Оуэн [15] также сделал вывод, что для расплавов смесей полимеров температурное приведение, как правило, возможно.

Исходя из полученных результатов, целесообразно обсудить вопрос о возможности достижения установившегося режима течения расплава смеси полимеров в капиллярах. Учитывая, что при течении расплава смеси полимеров имеют место такие микрореологические процессы, как деформация, разрушение, миграция, агрегация капель полимера дисперсной фазы, этот вопрос в настоящее время остается дискуссионным. Действительно, распределение компонентов в расплаве смеси по длине и в сечении капилляра непостоянно, изменяются форма, размеры и количество капель полимера дисперсной фазы. Сказанное дает основание полагать, что течение расплавов смесей полимеров может быть неустановившимся.

Ли и Уайт приводят зависимости давления, приложенного к расплаву смеси ПЭ : ПС, от отношения длины капилляра к диаметру L/D_k при постоянном расходе [16]. При $L/D_k \leq 20$ зависимости прямолинейны, а при $L/D_k = 50$ они отчетливо искривляются к оси L/D_k . Авторы цитируемой работы связывают это с четко установленным ими эффектом миграции более низковязкого компонента к стенкам капилляра по мере течения в капилляре, так как для расплавов исходных полимеров указанные зависимости прямолинейны во всем исследованном диапазоне значений L/D_k . На основании полученных данных Ли и Уайт пришли к выводу, что для расплавов смесей полимеров, в отличие от индивидуальных полимеров, использование капилляров большой длины $L/D_k > 20$ не всегда гарантирует достижение установившегося течения. Для более коротких капилляров изменение распределения дисперсной фазы по длине канала выражено в меньшей степени. Для ответа на вопрос о правомочности определения вязкости расплавов смесей полимеров по данным капиллярной вискозиметрии, Ли и Уайт выполнили сравнительные измерения на реогониометре Байссенберга и капиллярном вискозиметре. Результаты по вязкости расплава смеси, полученные на двух указанных вискозиметрах, легли на одну кривую, т. е. совпали.

Хан [17, 18] также неоднократно подчеркивал, что измерение реологических свойств двухфазной полимерной смеси имеет смысл только тогда, когда контролируется морфология и есть уверенность, что она в процессе течения не меняется.

Существование инвариантности зависимости вязкости расплава смеси полимеров от скорости сдвига в приведенных координатах по отношению к составу смеси и температуре (рис. 1–3) подтверждает, что для смеси полимеров справедливы закономерности, характерные для индивидуальных полимеров. Это дает основание считать, что при течении расплава смеси по капилляру возможно достижение установившегося режима, а значит определение вязкости расплавов смесей по данным капиллярной вискозиметрии корректно и правомочно. По нашему мнению, перечисленные микрореологические процессы безусловно имеют место в расплавах смесей полимеров. Однако все определяется, по-видимому, тем, в какой мере происходит тот или иной процесс и насколько вязкость, являясь интегральной величиной, это «чувствует». Известно, что более чувствительной реологической характеристикой к изменениям структуры расплава является эластичность. Так, например, для смеси ПОМ : СПА 548 в широком диапазоне напряжения сдвига получена кривая течения, инвариантная от D_k и L/D_k [19]. При оценке эластических свойств расплава инвариантность отсутствует [20]. Таким образом, хотя по закономерностям течения двухфазных полимерных систем еще много дискуссионных вопросов, накапливаются данные, свидетельствующие о возможности достижения установившегося режима течения расплава смеси в капилляре.

Литература

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 226, 260, 264.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. Докл. АН ССРР, 1963, т. 150, № 3, с. 574.

3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 4, с. 890.
4. Tsebrenko M. V., Jakob M., Kuchinka M. Yu., Yudin A. V. Internat. J. Polymeric Mater., 1974, v. 3, p. 99.
5. Цебренко М. В., Юдин А. В. В кн.: Докл. II нац. конф. «Химични влакна-производство и преработка». Варна, 1976, с. 394.
6. Цебренко М. В., Бензар А. И., Юдин А. В., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 830.
7. Резанова Н. М., Цебренко М. В. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1981, № 11, с. 47.
8. Резанова Н. М., Цебренко М. В., Юдин А. В. В кн.: Создание прогрессивного оборудования для производства синтетических волокон. Чернигов: Десна, 1979, с. 140.
9. Цебренко М. В., Резанова Н. М., Висленко В. И., Юдин А. В. Хим. технология, 1980, № 5, с. 35.
10. Цебренко М. В. В кн.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Ярославль: Ярослав. политехн. ин-т, 1977, с. 42.
11. Tsebrenko M. V., Rezanova N. M., Vinogradov G. V. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 15, p. 1023.
12. Itoyama K., Soda A. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 6, p. 1723.
13. Vinogradov G. V., Krasnikova N. P., Dreval V. E., Kotova E. V., Plotnikova E. P., Pelzbaumer Z. Internat. J. Polymeric Mater., 1982, v. 9, p. 187.
14. Фуджимура Тошиказу, Ивакура Кенжи. Кобунси ромбунсю, 1974, v. 31, № 10, p. 617.
15. Van Oene H. J. Rheol., 1979, v. 23, № 3, p. 396.
16. Lee B. L., White J. L. Trans. Soc. Rheol., 1975, v. 19, № 3, p. 481.
17. Kim Y. W., Han C. D. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 10, p. 2905.
18. Han C. D. Multiphase Flow in Polymer Processing. N. Y.: Academic Press, 1981, p. 191.
19. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Виноградов Г. В., Ярлыков Б. В., Юдин А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1385.
20. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Виноградов Г. В., Юдин А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 420.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
23.VIII.1984

ON TEMPERATURE-COMPOSITION SUPERPOSITION IN MELTS OF POLYMER BLENDS

Tsebrenko M. V.

S u m m a r y

The possibility of the temperature and concentrational reduction of the melt viscosity (towards the shear rate) in the Vinogradov-Malkin plot is shown for the melts of polymer blends. If the components of the blend have the close regimes of flow invariance is observed in all the composition range. For essential difference in the degree of viscosity anomaly invariance is always observed for the dispersive medium having the higher viscosity anomaly and higher elasticity. The obtained results point out the stable flow regime in a capillary in spite of changes of the structure of the melt of the incompatible polymers blend in flow.