

УДК 541.64:536.7

ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ЭЛАСТОМЕРАМИ ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ И СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ СМЕСЕЙ

Вершинин Л. В., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н.,
Баранчевая В. В., Левашева А. С., Согоян К. А.

На примере модельных смесей ПММА с различными эластомерами изучали реологические свойства ударопрочных композиций, получаемых смешением в расплаве. Термодинамическое взаимодействие полимеров оценивали по величине параметра взаимодействия Флори, по пределам растворимости каучуков в ПММА и по уравнению Гильдебранда. Понижение эффективной вязкости расплавов смесей обусловлено преимущественным деформированием низковязкой дисперсной фазы. Высокая вязкость смесей с сильным взаимодействием компонентов определяется влиянием поверхности раздела фаз.

Количественное описание течения двухфазных смесей полимеров возможно лишь при комбинированнии термодинамической теории многокомпонентных полимерных систем, теории структурообразования и теории течения многофазных систем [1]. Первая должна позволять предсказывать пределы взаимной растворимости компонентов, величину межфазного напряжения, распределение компонентов на границе раздела, вторая — размер и форму фаз при заданных условиях получения смеси; третья — описывать связь этих параметров с вязкоупругими характеристиками смеси. К сожалению, в настоящее время ни одна из этих теорий не развита в достаточной мере [2—4]. Поэтому анализ зависимости реологических свойств двухфазных смесей полимеров проводится на качественном уровне путем сопоставления тех или иных характеристик смесей (в том числе и термодинамических) с их вязкостью.

При объяснении обнаруживаемых закономерностей, как правило, внимание концентрируется на одном из действующих факторов без анализа его взаимосвязи с другими. Так, констатируется, что увеличение сродства компонентов приводит к росту вязкости расплава смеси [1, 5]. Это, по мнению авторов, обусловлено только изменением межмолекулярного взаимодействия в системе. При таком одностороннем подходе не учитываются разная степень деформирования фаз с различной вязкостью, влияние формы и размера частиц дисперсной фазы, границы раздела, а также обращения фаз [3, с. 215]. Обеднение сложной картины процесса течения смеси ставит под сомнение справедливость переноса установленных закономерностей на другие системы.

В то же время широкое использование смесей полимеров на практике требует уверенного прогнозирования их реологических свойств. В частности, введение в жесткие полимеры (например, ПВХ, ПММА, ПК и другие) эластомеров с целью повышения ударной вязкости и морозостойкости может приводить к значительному росту вязкости расплава композиции по сравнению с индивидуальным полимером, что затрудняет переработку таких материалов. Основным критерием при подборе эластомера для достижения максимальной ударной вязкости является его термодинамическое средство с полимером-матрицей [6].

В настоящей работе изучали зависимость эффективной вязкости расплавов двухфазных смесей ПММА с эластомерами, моделирующими ударо-

прочные композиции, от величины параметра взаимодействия компонентов и среднего размера частиц дисперсной фазы.

В качестве полимера-матрицы использовали суспензионный ПММА марки ЛСОМ ($M_n=7,5 \cdot 10^4$), обладающий стабильными реологическими характеристиками. Использовали также промышленные образцы эластомеров: бутадиен-нитрильный сополимер СКН-40 ($M_n=3,1 \cdot 10^5$), хлорсульфированный полизтилен (ХСПЭ) марки Хайпаплон-40 ($M_n=1,6 \cdot 10^5$), ПУ марки 10-МЭ ($M_n=9,0 \cdot 10^4$) и СКЭП-50 ($M_n=6,8 \cdot 10^4$). Смеси готовили на вальцах в течение 10 мин при 170° , диаметр валков 41 мм, скорость вращения 18,75 об/мин, фрикция 1,45. Зазор между валками изменяли в интервале от 0,3 до 1,6 мм. Реологические свойства изучали на капиллярном вискозиметре МВ-2 при 180° . Использовали капилляры диаметром 2,1 мм и длиной 8 и 18 мм. Значение эффективной вязкости η рассчитывали с учетом входовых потерь по известным уравнениям [7], полученным для однородных материалов со степенной зависимостью вязкости от напряжения сдвига при отсутствии скольжения на стенке капилляра. Исследовали также динамические характеристики полимеров и их смесей — на механическом спектрометре ДХП-2 определяли частотные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' при 180° .

Термодинамическую совместимость полимеров характеризовали величиной параметра взаимодействия χ , который определяли методом Скотта и по пределам растворимости эластомеров в ПММА при 150° , а также рассчитывали по уравнению Гильдебранда (использовали табличные значения параметров растворимости δ , а для ПУ δ рассчитывали по правилу Смолла).

В термодинамических расчетах мольный объем повторяющегося звена для всех полимеров принимали равным 100 см³/моль, а степень полимеризации определяли по уравнению $n_i = M_i/100$ [8]. Минимальную концентрацию расслаивания растворов φ_p смесей ПММА с КЭП-50 и ХСПЭ определяли в *m*-ксилоле, а с ПУ и СКН-40 — в ДМФА. Соотношение объемов полимеров принимали равным $\varphi_1 : \varphi_2 = n_1^{0,5} : n_2^{0,5}$. Величину параметра взаимодействия рассчитывали по уравнению $\chi_{1,2} = 0,5(n_1^{-0,5} + n_2^{-0,5})^2 \varphi_p^{-1}$. Пределы растворимости эластомеров в ПММА определяли по точкам помутнения пленок смесей, полученных упариванием общего растворителя при 150° . Они составили: 0,9% для СКН-40, 1,1% для ХСПЭ, 0,7% для ПУ и 0,3% для СКЭП-50. Параметр χ при этой температуре рассчитывали по одному из уравнений бинодали теории Флори — Скотта (предполагая равенство величины χ в существующих фазах). Для оценки величины χ при 20° использовали прямолинейную зависимость параметра взаимодействия от обратной абсолютной температуры.

В таблице представлены результаты определения величины параметра взаимодействия ПММА с эластомерами при 20° различными методами. Видно, что величины параметра χ для одних и тех же смесей, определенные различными методами, существенно различаются. Однако качественно данные экспериментальных методов (первый и второй столбцы таблицы) одинаково характеризуют различие интенсивности взаимодействия эластомеров с ПММА. Различие примерно на десятичный порядок абсолютных величин параметра χ , определенных методом Скотта и по пределам растворимости эластомеров с ПММА, обусловлено известными недостатками классической теории Флори — Скотта. Результаты же расчета χ по уравнению Гильдебранда не согласуются с экспериментальными данными не только количественно, но и качественно. Аналогичные выводы были сделаны и на основе изучения ряда смесей полимеров в работе [9].

Ударная вязкость исследованных композиций значительно растет с увеличением термодинамического взаимодействия полимеров. Так, для смесей с содержанием эластомеров 20% ударная вязкость при 20° составила: для СКН-40 13, ХСПЭ 9, ПУ 7 и СКЭП-50 3,5 кДж/м².

На рис. 1 показаны зависимости эффективной вязкости расплава исследованных смесей от состава при 180° и $\gamma=1$ с⁻¹. Смеси получены

Параметр взаимодействия полимеров в исследуемых смесях

Эластомер	Параметр взаимодействия χ , рассчитанный		
	по методу Скотта	по пределу растворимости	по уравнению Гильдебранда
СКН-40	0,011	0,0022	0,11
ХСПЭ	0,022	0,0035	0,0011
ПУ	0,032	0,0055	0,018
СКЭП-50	0,055	0,0069	0,21

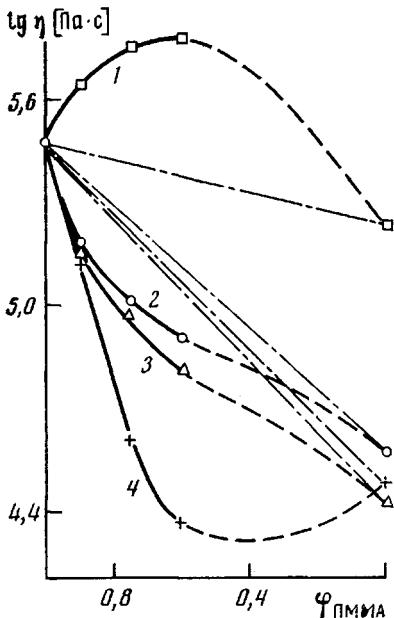


Рис. 1

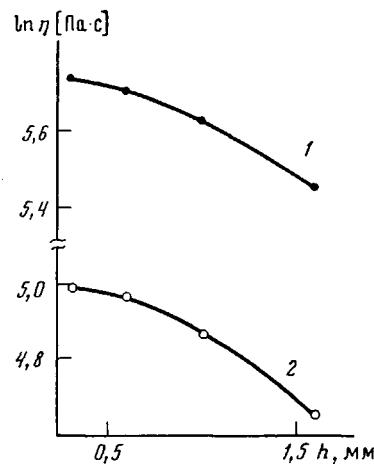


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости расплавов смесей ПММА с СКН-40 (1), ПУ (2), ХСПЭ (3) и СЕЭП-50 (4) от состава. $\dot{\gamma}=1 \text{ c}^{-1}$, 180°

Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости расплавов смесей ПММА с СКН-40 (1) и ХСПЭ (2) от межвалкового зазора h при смешении. Соотношение компонентов 75 : 25, $\dot{\gamma}=1 \text{ c}^{-1}$, 180°

в одинаковых условиях при межвалковом зазоре 0,3 мм. Следует отметить, что кривые течения указанных композиций в диапазоне напряжений сдвига $2 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $\dot{\gamma}=8 \cdot 10^{-2} - 10 \text{ c}^{-1}$ в логарифмических координатах достаточно надежно аппроксимируются линейной зависимостью. Показатель степени уравнения Освальда – де Вилла составлял 2,1–2,9 в зависимости от состава смеси.

Из приведенных данных следует, что характер зависимости вязкости расплава смесей от состава во многом определяется совместимостью полимеров. Эффективная вязкость расплавов смесей со слабым взаимодействием ПММА – СКЭП намного ниже аддитивных значений, для смесей ПММА с ПУ и ХСПЭ это отклонение значительно меньше, а вязкость расплавов смесей ПММА с СКН-40 заметно выше аддитивных величин.

Для выяснения причин наблюдаемой закономерности целесообразно проанализировать данные о фазовой структуре исследованных смесей и оценить характеристики границы раздела фаз. Структуру смесей с содержанием эластомеров 25% изучали с помощью электронного микроскопа «TESLA-BS-242E». Ультратонкие срезы прессованных при 160° в течение 15 мин образцов делали стеклянным ножом на микротоме LKB-3314A. Дисперсионной средой в исследованных смесях является ПММА, средний размер частиц дисперсной фазы составил 0,8 (СКН-40), 1,6 (ХСПЭ), 2,2 (ПУ) и 4 мкм (СКЭП). Таким образом, увеличение размера частиц дисперсной фазы приводит к снижению значений η , т. е. к увеличению текучести расплава смеси (при указанных выше значениях температуры и скорости сдвига).

Это подтверждается также данными рис. 2, на котором показано изменение эффективной вязкости расплавов смесей ПММА – СКН-40 и ПММА – ХСПЭ (75 : 25) при увеличении межвалкового зазора при смешении от 0,3 до 1,6 мм. Средний размер частиц дисперсной фазы эластомеров при этом увеличивается в 2–2,5 раза, а текучесть расплава – в ~4 раза. Последнее обусловлено, вероятно, образованием при течении слоистой (или ламеллярной) структуры смеси [8, с. 373]. В данном случае скорость сдвига в фазе низковязкого компонента больше, чем в фазе

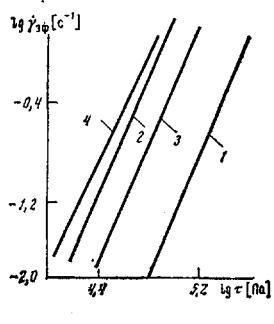


Рис. 3.

Рис. 3. Кривые течения ПММА (1), ПУ (2), их смеси (1 : 1), полученной на вальцах (3) и смеси с послойным расположением компонентов (4) при 180°

Рис. 4. Частотные зависимости модулей упругости (а) и потерь (б) ПММА (1), ПУ (2), и их смесей (2 : 8) с размером частиц 0,1–0,3 (3) или 70–100 мкм (4) при 180°

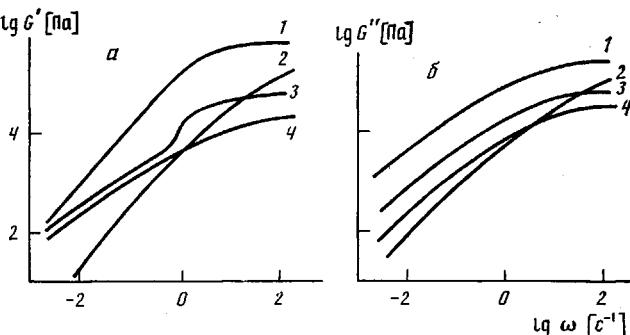


Рис. 4.

высоковязкого [3, с. 216]. С увеличением протяженности слоев (размера частиц дисперсной фазы) послойный характер течения усиливается, растет роль деформации дисперсной фазы низковязкого компонента, что и приводит к снижению величины эффективной вязкости расплава смеси.

Наблюдаемый характер изменения зависимости эффективной вязкости расплавов исследуемых смесей от состава (рис. 1) и размера частиц дисперсной фазы (рис. 2) может быть обусловлен рядом причин: во-первых, близкой к слоистой структурой потока с большей скоростью сдвига в фазе низковязкого компонента; во-вторых, на текучесть смеси может влиять взаимодействие полимеров на границе раздела фаз; в-третьих, диссипативными потерями, вызванными столкновениями частиц дисперсной фазы в потоке.

Рассмотрим более подробно каждое из указанных предположений. На рис. 3 представлены кривые течения ПММА, ПУ, их смеси (1 : 1), полученной на вальцах, и смеси с попеременным чередованием фаз компонентов в форме коаксиальных цилиндров. Толщина последних не постоянна, а растет при переходе от стенки капилляра к его оси. Такая структура формировалась, как описано в работе [10], заполнением резервуара вискозиметра дисками толщиной 0,75 мм из ПММА и ПУ попеременно. Как показало изучение поперечного среза экструдата с помощью оптического микроскопа, его структура аналогична описанной в работе [10]. Из рис. 3 следует, что при послойном расположении фаз компонентов вязкость расплава смеси много меньше, чем смеси после взаимного диспергирования компонентов на вальцах. Это связано с преимущественной ролью в процессе течения фазы ПУ, обладающей меньшей вязкостью [3, с. 217]. Интересно отметить, что вязкость смеси с послойной структурой даже меньше, чем индивидуального ПУ. Преимущественное деформирование низковязкого компонента означает большую скорость сдвига в его фазе в смеси, чем при соответствующих условиях в индивидуальном полимере. Вследствие аномалии вязкости ее эффективная величина снижается, что и обуславливает наблюдаемое явление. Таким образом, по-видимому, многие случаи, когда эффективная вязкость смеси полимеров оказывается меньшей вязкости низковязкого компонента, связаны не со скольжением по границам раздела фаз, а с особенностью деформирования двухфазной системы.

На рис. 4 показаны динамические вязкоупругие характеристики расплавов тонко- и грубодисперсных смесей ПУ – ПММА (8 : 2). Грубодисперсная смесь была получена вальцеванием при 140° и межвалковом зазоре 1 мм, когда вследствие очень большой вязкости диспергирование фазы ПММА затруднено. Тонкодисперсная смесь получена смешением при 180° и зазоре между валками 0,2 мм. Параметры фазовой структуры

образцов смесей, непосредственно снятых с вальцев, определяли электронно-микроскопическим методом. Средний размер частиц дисперсной фазы ПММА для тонкодисперсной смеси составил 0,2, а для грубодисперсной — 100 мкм. Из рис. 4, б следует, что модуль потерь грубодисперсной смеси меньше, чем тонкодисперсной. Однако в данном случае дисперсную фазу образует обладающий большей вязкостью ПММА, что делает неприемлемым приведенное ранее объяснение для смесей с низковязкой дисперсной фазой.

Более высокие значения вязкости высокодисперсной смеси могут быть связаны либо с ростом диссипативных потерь при увеличении числа частиц и утоньшении прослойки между ними, либо с ростом поверхности раздела фаз и увеличением объема межфазного слоя. Так, в анализируемом случае (20 об. % дисперсной фазы и модель кубической решетки) уменьшение размера со 100 до 0,1 мкм приводит к росту числа частиц с $4 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^{14}$ см⁻³, снижению толщины прослойки между ними с 35 до 0,035 мкм и увеличению поверхности раздела фаз с 0,04 до 40 м² в 1 см³ смеси. Следует заметить, что теория коалесценции в потоке [11] предсказывает отсутствие зависимости числа столкновений частиц дисперсной фазы от их размера ($\varphi = \text{const}$). Кроме того, теоретические представления о течении эмульсии с учетом деформирования и взаимодействия частиц в потоке показывают на отсутствие зависимости вязкости от размера частиц [12]. Поэтому рост диссипативных потерь, обусловленных трением частиц дисперсной фазы, при увеличении степени диспергирования маловероятен. Рассчитанные по уравнению [12]

$$\eta_{\text{см}} = \eta_{\text{ср}} \left[1 + \frac{(5k+2)}{(2k+2)} \cdot \varphi + \frac{5(5k+2)^2}{8(k+1)^2} \cdot \varphi^2 \right],$$

где $k = \eta_{\Phi}/\eta_{\text{ср}}$ — отношение вязкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды, значения вязкости для всех исследованных смесей практически одинаковы (при $\varphi=0,1$ $\lg \eta=5,44$ и при $\varphi=0,2$ $\lg \eta=5,6$; вязкость выражена в Па·с) и превышают аддитивные, но значительно меньше, чем экспериментально определенные для смесей ПММА с СКН-40 (рис. 1).

По-видимому, рост вязкости расплавов смесей ПУ с ПММА и в некоторой степени смесей ПММА с СКН-40 и ХСПЭ (рис. 2, 4) при увеличении степени дисперсности связан с влиянием поверхности раздела фаз. Действительно, на границе раздела фаз взаимно нерастворимых полимеров конформационный набор макромолекул ограничен [13, 14], что должно приводить к снижению их подвижности [15]. С ростом удельной поверхности раздела фаз доля таким образом заторможенных макромолекул увеличивается, что приводит, естественно, к росту вязкости смеси.

Развитым межфазным слоем в тонкодисперсной смеси ПММА с ПУ может быть обусловлено и различие частотных зависимостей модулей упругости расплавов грубо- и тонкодисперсных смесей (рис. 4, а). В исследованном интервале частот индивидуальный ПУ находится в вязкотекучем состоянии, в то время как ПММА при $\lg \omega > 1$ переходит в высокоэластическое. Зависимость $\lg G' - \lg \omega$ для грубодисперсной смеси (кривая 4) качественно аналогична наблюдаваемой для ПУ. А на соответствующей зависимости для тонкодисперсной смеси (кривая 3) при $\lg \omega \approx 1$ с⁻¹ модуль упругости резко увеличивается, после чего явно выражен переход в высокоэластическое состояние, идентичный наблюдавшему для ПММА (кривая 1). Таким образом, в высокодисперсной смеси переход ПММА (дисперсная фаза) из вязкотекучего состояния в высокоэластическое оказывает значительное влияние на жесткость композиции, что не наблюдается в случае грубодисперсной смеси.

Из приведенных выше данных следует, что вязкость расплавов смесей взаимно нерастворимых полимеров увеличивается с ростом термодинамического взаимодействия компонентов и уменьшением размера частиц дисперсной фазы. Вязкость расплавов смесей со слабым взаимодействием компонентов (ПММА — СКЭП) в решающей мере определяется размером и формой частиц низковязкой дисперсной фазы вследствие ее преиму-

щественного деформирования при течении смеси, а смесей с сильным взаимодействием (ПММА – СКН-40) – влиянием поверхности раздела фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Utracki L. A. // Polymer Engng and Sci. 1983. V. 23. № 11. P. 602.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 298 с.
3. Кулезнэев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 217.
4. Han C. D. Multifase Flow in Polymer Processing, N. Y., 1981. 448 р.
5. Горбатенко А. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1986.
6. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. С. 27.
7. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения. М., 1979. 201 с.
8. Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 61.
9. Крохина Л. С., Кулезнэев В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1981.
10. Мирошников Ю. П. // Механика композиционных материалов. 1984, № 4. С. 104.
11. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. М., 1955. С. 390.
12. Choi S. J., Schowalter W. R. // Phys. Fluids. 1975. V. 18. № 4. P. 420.
13. Helfand E., Sapse A. M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 1327.
14. Kammer H.-W. // Faserforsch. und Textiltechn. 1978. B. 28. № 7. S. 459.
15. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. С. 160.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
5.XII 1986

DEPENDENCE OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMETHYL METHACRYLATE BLENDS WITH ELASTOMERS ON THERMODYNAMIC INTERACTION OF COMPONENTS AND DEGREE OF BLENDS DISPERSITY

Vershinin L. V., Yanovskii Yu. G., Kuleznev V. N.,
Barancheeva V. V., Levashova A. S., Sogoyan K. A.

Summary

Rheological properties of impact-resistant compositions obtained by mixing in the melt have been studied for model blends of PMMA with various elastomers. Thermodynamic interaction has been evaluated from the value of the Flory interaction parameter being determined from the limits of rubbers solubility in PMMA and from the Gildebrand equation. Decrease of the effective viscosity of blends melts is a result of presumable deformation of the low-viscous dispersed phase. The high viscosity of blends characterized by the strong interaction of components is a result of the interphase effect.