

УДК 541.64:532.5:539.2

© 1990 г. Д. Н. Емельянов, В. А. Мячев, В. Е. Древаль

## СТЕКЛОВАНИЕ, СОВМЕСТИМОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ЕГО СОПОЛИМЕРАМИ

Исследованы температуры стеклования и вязкости бинарных смесей ПММА со статистическими сополимерами метилметакрилата с этил-, бутил- или октилметакрилатом, а также смесей ПММА с полиэтил-, полибутил- и полиоктилметакрилатами. По температурам стеклования охарактеризованы области одно- и двухфазного состояния изученных смесей. Смеси ПММА и сополимеров метилметакрилата с этилметакрилатом могут образовывать однофазные системы в широком диапазоне составов смесей и сополимеров. Переход к сополимерам метилметакрилата с бутил- и особенно октилметакрилатом приводит к резкому сужению диапазонов составов этих сополимеров и их смесей с ПММА, в которых они образуют однофазные системы. Установлены зависимости границ совместимости исследованных полимеров от их параметров растворимости. Вязкость изученных однофазных систем изменяется с концентрацией смеси в соответствии с правилом логарифмической аддитивности. Переход к двухфазным смесям в большинстве случаев приводит к отрицательному отклонению логарифма вязкости от его значения, предсказываемого правилом логарифмической аддитивности. В области перехода от однофазного к двухфазному состоянию может происходить резкое возрастание вязкости.

Одним из основных способов модификации свойств полимерных материалов является создание композиций из смесей полимеров. В этом случае важное значение приобретает совместимость компонентов смеси. Одним из распространенных способов оценки их совместимости является исследование температуры стеклования  $T_c$  смеси. При этом наличие у смеси одного значения  $T_c$  свидетельствует о термодинамической совместимости ее компонентов, а расщепление  $T_c$  на две величины указывает на несовместимость полимеров [1].

Сведения о  $T_c$  полимерной смеси важны также для установления температурной области ее применения и переработки. В последнем случае важную роль играет вязкость смеси. Среди смесей полимеров значительный интерес представляют смеси ПММА с сополимерами метилметакрилата и эфиров метакрилового ряда строением  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$ , где R — алкильный радикал разной длины. Настоящая работа посвящена изучению влияния состава таких сополимеров и длины алкильного радикала на  $T_c$ , совместимость и вязкость их смесей с ПММА при систематическом изменении составов сополимеров и смеси.

Исследовали смеси ПММА с бинарными статистическими сополимерами метилметакрилата (ММА) с этил- (ЭМА), бутил- (БМА) и октил- (ОМА) метакрилатами с разным содержанием сомономеров в цепи. Как предельный случай изучали также смеси ПММА с полиэтил- (ПЭМА), полибутил- (ПБМА) и полиоктил- (ПОМА) метакрилатами. Полимеры и сополимеры получали радикальной полимеризацией в массе при 333 К в течение 72 ч в присутствии инициаторов — перекиси бензоила и регулятора ММ — лаурилмеркаптана [2]. ММ определяли вискозиметрическим методом [3]. Расчет ММ для сополимеров вели с использованием гидродинамического инварианта [3]. Для них  $M_w/M_n \approx 2$ .

Все изученные объекты имели близкие степени полимеризации ( $\sim 10^3$ ), что достигалось регулировкой содержания инициатора и регулятора полимеризации. Близкие степени полимеризации позволяли исключить влияние различий длип цепи полимеров и сополимеров на их совместимость, а также на  $T_c$  и вязкость их смесей. Исключение составляли сополимеры с ОМА, степень полимеризации которых (0,5—

$0,6) \cdot 10^3$ . Смеси ПММА с другими полимерами и сополимерами готовили смешением заданных количеств 20% растворов компонентов с последующим быстрым испарением растворителя. Образцы сушили до постоянного веса под вакуумом при 313–333 К. В качестве растворителя для приготовления смесей ПММА с ПЭМА, сополимером (ММА+ЭМА), ПОМА и сополимером (ММА+ОМА) использовали метилэтилкетон, а для смесей ПММА с ПБМА и сополимером (ММА+БМА) – бензол. Указанные растворители для исследованных полимеров являются хорошими [3].

$T_c$  определяли методами порошковой термомеханики и ДТА [4, 5]. Скорость нагревания составляла 2 град/мин. Величины  $T_c$  в пределах погрешности обоих методов ( $\pm 2^\circ$ ) совпадали. За величину  $T_c$  принималось среднее значение пяти измерений. Вязкости расплавов при 483 К определяли на капиллярных вискозиметрах ИИРТ и АКВ-2М [6]. Применили капилляры разных длин и диаметров. Результаты экспериментов обрабатывали по общепринятой методике с учетом входовой поправки Рабиновича – Вайсенберга [6].

На рис. 1 приведены зависимости  $T_c$  смесей ПММА от состава смесей. Во всех случаях  $T_c$  убывает при уменьшении концентрации ПММА в смеси. В случае сополимеров MMA+ЭМА все они вплоть до сополимера, содержащего 75% ЭМА, образуют с ПММА смеси, обладающие при любой концентрации одним значением  $T_c$ . Отсюда следует их совместимость с ПММА во всем диапазоне составов смеси. Смеси ПММА с ПЭМА при концентрациях 20–80% ПММА обладают двумя значениями  $T_c$ , что свидетельствует о несовместимости обоих полимеров в этой области составов. В случае смесей ПММА с сополимером, содержащим БМА, только смеси ПММА с сополимером состава 85% MMA+15% БМА обладают одним значением  $T_c$  во всем интервале составов смеси. Для остальных систем, содержащих большие количества БМА, происходит расщепление  $T_c$  на две величины в широком диапазоне составов смеси. Исключение составляют лишь области предельных концентраций с содержанием <10% сополимера или <10% ПММА, в которых компоненты оказываются совместимыми. В случае смесей ПММА с ПБМА эти области с одним значением  $T_c$  и совместимостью компонентов смеси сужаются до 5% ПБМА или 5% ПММА. Для смесей ПММА с сополимером, содержащим ОМА и ПММА с ПОМА ограниченные области совместимости компонентов смеси наблюдаются только для системы ПММА с сополимером состава 75% MMA+25% ОМА при содержании сополимера или ПММА <10%. Остальные системы характеризуются расщеплением  $T_c$  на две величины во всем диапазоне составов смеси.

На рис. 1 в области несовместимости компонентов смеси верхние кривые, очевидно, соответствуют насыщенному раствору ПММА и небольшого количества сополимера или второго полимера, а нижние кривые отвечают раствору сополимера или второго полимера, содержащих небольшое количество ПММА. Это отнесение фаз основано на предположении о том, что  $T_c$  раствора ПММА, содержащего малое количество второго компонента выше, чем  $T_c$  раствора с малым количеством ПММА в сополимере или другом полимере.

Обращает на себя внимание изменение с составом смеси этих величин  $T_c$ . При этом  $T_c$  раствора ПММА, содержащего малое количество второго компонента, убывает с увеличением его содержания в смеси, а  $T_c$  растворов сополимера или второго полимера, содержащих малое количество ПММА, возрастает с повышением концентрации ПММА в смеси. Этот эффект усиливается при увеличении длины алкильного радикала R в метакриловом эфире, образующем сополимер с MMA.

Такое явление может быть обусловлено разными причинами. Одна из них – это различие термических коэффициентов фаз смеси [7]. Вероятной причиной изменения  $T_c$  фаз смеси может быть широкое ММР сшиваемых полимеров. Известно, что низкомолекулярные фракции полимера обладают большей растворимостью по сравнению с высокомолекулярными. По-видимому, увеличение содержания в смеси второго компонента должно приводить к дополнительному растворению их низкомолекулярных фракций в ПММА, снижая  $T_c$  фазы с преимущественным содержанием ПММА. Увеличение содержания ПММА в смеси за счет дополнительной растворимости его низкомолекулярной фракции должно повышать  $T_c$  фазы с преимущественным содержанием второго компонента.

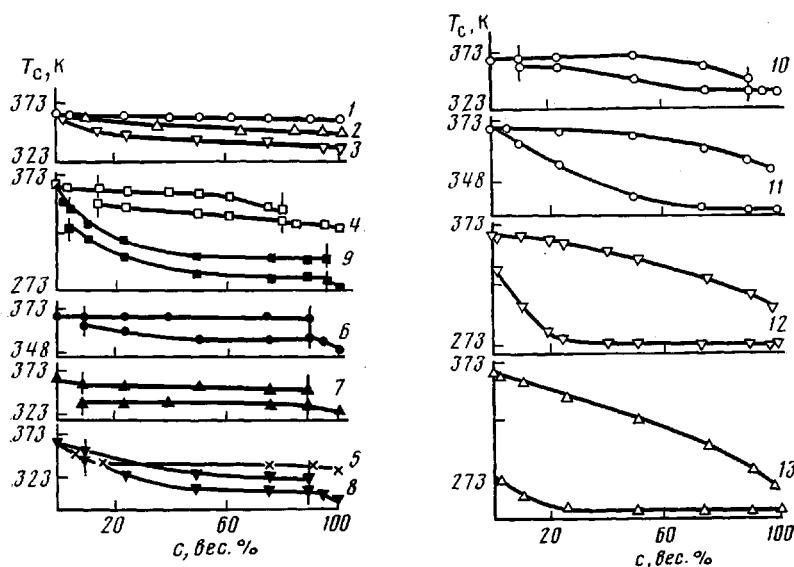


Рис. 1. Зависимость  $T_c$  от концентрации смеси (наличие двух кривых, обозначенных одинаково, указывает на существование двух значений  $T_c$ ). Здесь и на рис. 3: содержание ЭМА в сополимере 25 (1), 50 (2), 75 (3) и 100 вес. % (4); содержание БМА в сополимере 15 (5), 25 (6), 50 (7), 75 (8) и 100 вес. % (9); содержание ОМА в сополимере 25 (10), 50 (11), 75 (12) и 100 вес. % (13)

та. Мы не располагали конкретными данными о содержании в исследованных полимерах низкомолекулярных и олигомерных фракций. Это требует проведения дополнительных исследований. Однако, согласно данным работы [8], введения в стеклообразный полимер ~20% низкомолекулярной жидкости может снижать  $T_c$  более чем на 100°. По-видимому, при концентрациях ПММА в смеси, составляющих несколько процентов, он может извлечь из второго ее компонента (например ПОМА) такое количество низкомолекулярных и олигомерных продуктов, которое достаточно для значительного снижения его  $T_c$ .

В целом рассмотренные данные свидетельствуют о том, что в случае малой длины алкильного радикала исследованные сополимеры совместимы с ПММА во всем или в широком диапазоне концентраций смеси при значительном изменении состава сополимера. Однако дальнейшее увеличение длины радикала приводит к резкому сокращению составов сополимера и областей его концентрации в смеси с ПММА, в которых смесь находится в однофазном состоянии. Этот вывод подтверждается данными рис. 2, а, на котором представлена зависимость интервала концентраций однофазных смесей  $\Delta c$  от длины алкильного радикала  $R$ . При этом под  $\Delta c$  подразумевается область однофазного состояния как со стороны чистого ПММА, так и со стороны чистого сополимера или второго полимера. Точки для смесей ПММА со вторым полимером и смесей ПММА с сополимером ложатся на разные кривые.

В качестве оценочной количественной меры взаимодействия и совместимости полимеров широко используют разность параметров растворимости полимеров  $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ , где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — параметры растворимости полимерных компонентов смеси [1]. При этом близкие значения величин  $\delta_1$  и  $\delta_2$  предполагают лучшую совместимость полимеров. Рисунок 2, б демонстрирует зависимость интервала концентраций совместимости от разности параметра растворимости ПММА и параметра растворимости сополимера или второго полимера в смеси. Эти параметры были рассчитаны по аддитивной схеме Смолла по данным работы [9]. Видно, что компоненты рассматриваемых смесей оказываются совместимыми во всем интервале составов при  $\Delta\delta < 0,4$  ( $\text{МДж}/\text{м}^3$ )<sup>0,5</sup>. При  $0,4 < \Delta\delta < 0,2$  исследуемые полимеры совместимы в довольно узкой области концентраций, которая резко убывает от 10 до 0% с ростом  $\Delta\delta$ . Заметим, что критерий совместимости  $\Delta\delta <$

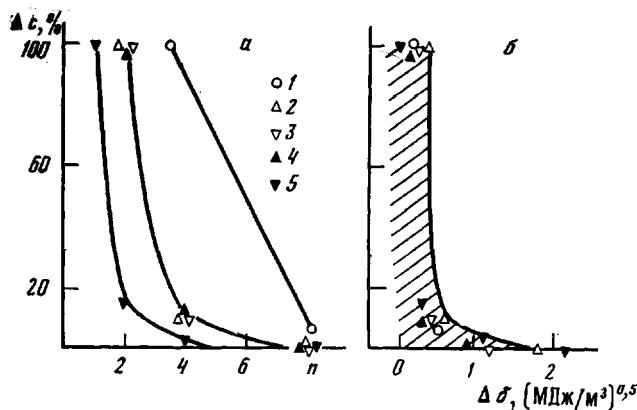


Рис. 2. Зависимость интервала концентраций однофазных смесей  $\Delta c$  от числа углеродных атомов  $n$  в алкильном радикале (а) и от разности параметров растворимости ПММА и второго компонента смеси (б). Содержание сомономеров в их сополимере с ММА 15 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100 вес.% (5)

$<0.4 \text{ (МДж}/\text{м}^3)^{0.5}$  близок к его значению для некоторых других полимеров [7].

Точки составов смесей на рис. 2 получены из измерений  $T_c$  и относятся к разным температурам в диапазоне  $\sim 273$ – $383$  К. Эти данные о совместимости компонентов смеси должны сохраняться и при более высоких температурах, при которых проводили измерение вязкостей. Обоснованием этому служат известные литературные данные о том, что ветви фазовых диаграмм температура – состав полимеров в начальной области их концентраций проходят исключительно круто [7].

Изменение вязкости смесей полимеров с их составом привлекает внимание многих исследователей [7, 10, 11]. При этом отмечается сложная, подчас противоречивая картина, зависящая, в частности, от приложенного к смеси механического поля. Поэтому основное внимание было уделено наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$ , отражающей течение материала со структурой, не измененной напряжением или скоростью сдвига. Из рис. 3 видно, что общим для большинства исследованных смесей является снижение  $\eta_0$  при добавлении к ПММА менее вязких сополимеров или полимеров. В случае смесей, компоненты которых совместимы во всем диапазоне составов (смеси ПММА с сополимерами MMA + ЭМА и 85% MMA + 15% БМА), наблюдается линейная зависимость  $\lg \eta_0$  от состава смеси.

Такая аддитивная зависимость  $\lg \eta_0$  смеси от ее состава известна для ряда совместимых низкомолекулярных жидкостей [7, 11]. Она обусловлена одинаковой величиной взаимодействия однородных и разнородных компонентов смеси. По-видимому, то же самое оказывается справедливым и в случае рассматриваемых полимерных смесей, компоненты которых обладают к тому же близкой степенью полимеризации. В пользу этого свидетельствуют низкие значения  $\Delta b$  в области неограниченной совместимости ПММА с его компонентами в смеси. В случае большинства остальных (несовместимых в широком диапазоне составов смесей) наблюдается отрицательное отклонение  $\lg \eta_0$  от его аддитивного значения. Такое отклонение, по-видимому, обусловлено влиянием на течение смеси взаимодействия ее компонентов. Это тем более вероятно, что получение смесей полимеров путем смешения их растворов с последующим испарением растворителя приводит к высокой дисперсности компонентов в смеси с развитой межфазной границей, по которой происходит их взаимодействие. В этом случае размер частиц дисперсной фазы составляет доли микрона [12]. Несовместимость исследуемых компонентов смеси при отсутствии сильного специфического взаимодействия типа донорно-акцепторного или взаимодействия с образованием водородных связей, подразумевает более-

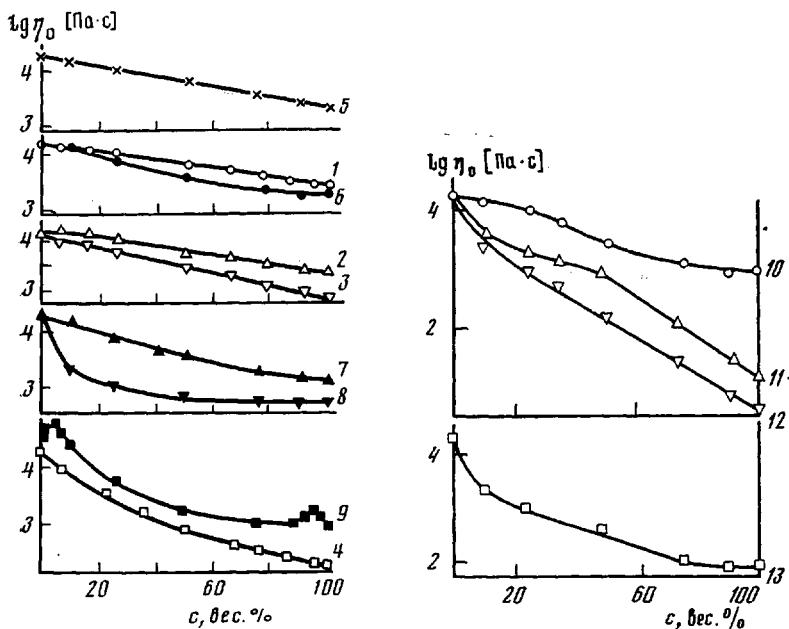


Рис. 3. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  смесей ПММА с различными сополимерами от содержания сополимера. Температура 483 К

слабое взаимодействие между фазами, чем взаимодействие внутри каждой из них. Это, вероятно, приводит к снижению вязкости смеси в целом. Подобная точка зрения высказывается и в работе [7], автор которой предполагает увеличение в этом случае свободного объема межфазного слоя по сравнению со свободным объемом фаз, что должно снижать вязкость смеси.

Из всех рассмотренных систем исключение составляют смеси ПММА с сополимерами, содержащими 25 и 50% ОМА. Для них наблюдается S-образное изменение  $\lg \eta_0$  с составом смеси, которое сравнительно редко встречается в литературе [7, 11]. Полагают [7, 11], что такое изменение вязкости обусловлено инверсией фаз при изменении состава смеси.

В случае смесей с ограниченной растворимостью компонентов, для которых были проведены подробные измерения вязкости в начальной и конечной области составов смеси, обнаруживаются максимумы вязкости в области однофазного состояния смеси (рис. 3, система ПММА – ПБМА). Экстремальные изменения вязкости, однако с прохождением через минимум, известны для ряда полимерных систем в узкой области составов, располагающейся между бинодалью и спинодалью фазовой диаграммы [7, 10]. В данном случае речь идет о другом явлении. Еще в пятидесятых годах Семенченко теоретически показал для смесей низкомолекулярных жидкостей [13], а в начале шестидесятых годов экспериментально установили для концентрированных растворов полимеров [14], что вязкость двухкомпонентных систем должна возрастать при их приближении к температурой к бинодали фазовой диаграммы из-за появления в системе гомофазных флуктуаций плотности. Вероятно, такие же флуктуации плотности и соответствующее им повышение вязкости должны происходить и в случае бинарных полимерных систем при их приближении с изменением состава к бинодали фазовой диаграммы. Дальнейший переход в двухфазное состояние и завершение фазового распада должны приводить к падению вязкости смеси [7, 10].

Характерно, что переход в области неニュтоновского течения способствует снижению максимумов вязкости смесей ПММА – ПБМА (рис. 4). При высоких скоростях сдвига  $\gamma$  в этом случае наблюдается даже не возрастание, а некоторое снижение вязкости. Очевидно, такое поведение обусловлено распадом флуктуаций плотности с ростом скорости сдвига.

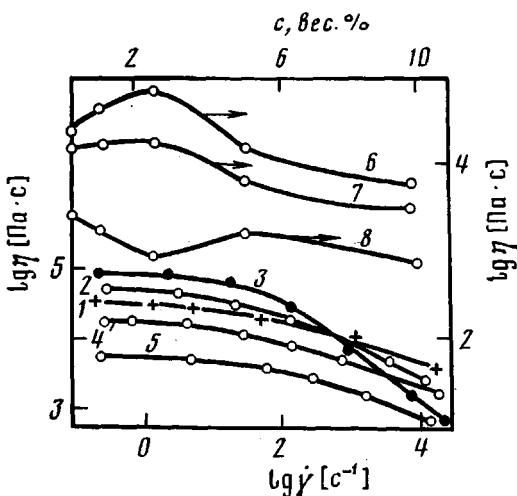


Рис. 4. Зависимость вязкости смесей ПММА с ПБМА от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (1–5) и содержания ПБМА (6–8). Содержание ПБМА в смеси 0 (1); 1 (2); 2,5 (3); 5 (4), 10 вес.% (5).  $\dot{\gamma}=1$  (6), 100 (7), 1000  $\text{с}^{-1}$  (8). Температура 483 К

Это приводит также к зависимости порядка взаимного расположения криевых вязкость — скорость сдвига однофазных смесей ПММА — ПБМА разной концентрации от скорости сдвига (рис. 4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краузе С. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1984. 550 с.
2. Емельянов Д. Н., Рябов А. В., Мясникова Л. И., Шацкий О. В., Мячев В. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 5. С. 749.
3. Рафиков С. Ф., Буттов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
4. Тейтельбаум. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. 239 с.
5. Камский Р. А., Мячев В. А. // Физ.-химич. основы синтеза и свойства полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1983. С. 108.
6. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 245 с.
7. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
8. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3d ed. N. Y., 1980. 360 p.
9. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.
10. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.
11. Utracki L. // Polymer Engng and Sci. 1983. V. 23. № 11. P. 602.
12. Мячев В. А., Емельянов Д. Н., Мясникова Л. И. // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров/Межвуз. сб. ГГУ, Горький, 1984. С. 90.
13. Семенченко В. К. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1461.
14. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хабарова К. Г. // Высокомолек соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1593.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию:  
25.05.89

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

D. N. Yemel'yanov, V. A. Myachev, V. Ye. Dreval'

#### GLASS TRANSITION, COMPATIBILITY AND VISCOSITY OF BLENDS OF POLYMETHYL METHACRYLATE WITH ITS COPOLYMERS

#### S u m m a r y

Glass transition temperatures and viscosities of binary blends of PMMA with random copolymers of methyl methacrylate with ethyl, butyl and octyl methacrylate and of blends of PMMA with polyethyl, polybutyl and polyoctyl methacrylates have been

studied. The regions of one- and two-phase state have been characterized from  $T_g$ . Blends of PMMA and copolymers of methyl and ethyl methacrylates form the one-phase systems in the wide range of blends and copolymers compositions. The transition to copolymers of methyl methacrylate with butyl and especially octyl methacrylates results in the sharp narrowing of composition ranges of these copolymers and their blends with PMMA where the one-phase systems are formed. The dependences of compatibility limits of these polymers on their solubility parameters are found. Viscosity of one-phase systems under study changes with the blend concentration following the logarithmic additivity rule. The transition to the two-phase systems results mostly in the negative deviation of the viscosity logarithm from the value predicted by this rule. In the region of transition from the one- to two-phase state the sharp increase of viscosity can be observed.