

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 9, с. 1519–1522

УДК 541.64:536.7:532.135

СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

© 1997 г. В. А. Мячев, Д. Н. Емельянов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 22.10.96 г.

Принята в печать 04.03.97 г.

Изучены термомеханические и вязкостные свойства смесей ПММА с ПВХ, приготовленных либо "сухим" смешением компонентов, либо с использованием общего растворителя – хлороформа. Содержание компонентов в смеси от 0 до 100 мас. %. Обнаружены области, в которых наблюдается независимое стеклование гомополимеров, а также образование растворов компонентов друг в друге. Последнее особенно характерно при введении малых количеств ПММА в ПВХ. Исследования вязкостных свойств расплава смесей методом капиллярной вискозиметрии показали, что максимум вязкости обнаруживается в области малого содержания (до ~5.5 мас. %) любого из компонентов. Зависимость энергии активации вязкого течения расплава смесей ПММА–ПВХ от их состава имеет сложный характер. Максимальные значения энергии активации наблюдаются при введении 2.5 мас. % ПММА в ПВХ (или наоборот). На характер зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения от состава смеси не влияет способ смешения компонентов.

Термомеханические и вязкостные свойства полимерных композиций, в значительной мере определяя условия формования и эксплуатации материала, зависят от совместимости полимерных компонентов смеси [1–3]. Исследованию совместимости и механических свойств смесей ПММА и ПВХ посвящено большое количество работ. Однако в большинстве случаев авторы изучали совместимость указанных компонентов вне ее связи с вязкостными свойствами расплавов смесей [4, 5]. При этом очень часто в смеси указанных полимеров присутствовали низкомолекулярные вещества – лубриканты и стабилизаторы, которые оказывали влияние на термомеханические и вязкостные свойства композиций.

Смеси ПММА с ПВХ обычно представляют собой гетерогенные системы [6]. Однако возможность образования однофазных композиций была доказана исследованием морфологии пленок смесей, полученных из растворов полимеров в ТГФ. Однофазная система формировалась при введении до ~5 мас. % ПВХ в ПММА или ~2.5 мас. % ПММА в ПВХ. Исследования стеклования таких пленок показали, что совместимость компонентов сохраняется при введении до 13 мас. % ПВХ в ПММА [7, 8]. Последующее прогревание этих пленок вы-

ше температуры стеклования T_c приводило к необратимому расслоению системы. Для пленок, полученных через расплав и прогретых выше температуры текучести T_t , совместимость компонентов наблюдали даже при введении 48 мас. % ПММА или 5 мас. % ПВХ [4, 5, 9]. Однако в последнем случае композиция содержала пластификаторы и смазку.

Цель данной работы – изучение термомеханических и вязкостных свойств смесей ПММА с ПВХ, приготовленных без использования пластификаторов, стабилизаторов и лубрикантов ПВХ, т.е. чисто двухкомпонентных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы промышленных полимеров: ПММА–ЛСО-М ($M = 1 \times 10^5$, $T_c = 100^\circ\text{C}$, $M_w/M_n = 1.8$) и ПВХ–С-70 ($M = 6 \times 10^4$, $T_c = 80^\circ\text{C}$). ММ полимеров определяли вискозиметрическим методом, используя в качестве растворителей ацетон для ПММА и ТГФ для ПВХ, при 25°C [10].

Смеси готовили двумя способами: "сухим" смешением порошкообразных компонентов в присутствии изопропанола, не вызывающего набухания и

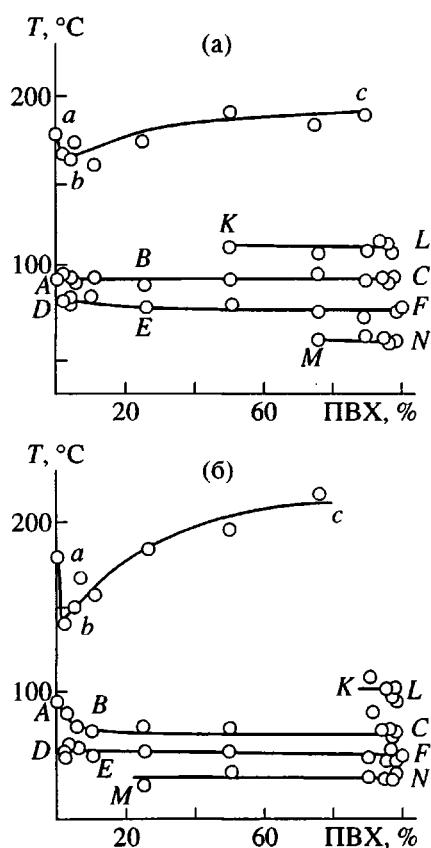


Рис. 1. Диаграмма состояний смесей ПММА–ПВХ, полученных “сухим” смешением компонентов (а) и набуханием компонентов в хлороформе (б). Пояснения в тексте.

тем более растворение полимеров, и смешением компонентов в общем растворителе – хлороформе, вызывающем набухание ПВХ и растворение ПММА за время приготовления композиции.

Контроль степени удаления растворителя (процесс проводили под вакуумом при 40–50°C) осуществляли по достижению постоянной массы образцов.

Содержание компонентов в смеси – от 0 до 100 мас. %.

Изучение термомеханических свойств композиций проводили с использованием метода порошковой термомеханики [9], определяя T_c и T_t в одном эксперименте. По числу раздельных T_c систем судили о количестве фаз в смеси.

Вязкостные свойства расплавов композиций оценивали на капиллярном вискозиметре АКВ-5 при 210°C и температурах, равноудаленных от T_t смеси каждого состава ($T_t + 30^\circ\text{C}$). Это условие выбрано, поскольку исследованные композиции характеризуются несколькими T_c [11]. Ранее было показано, что в выбранных условиях проведения эксперимента деструкция полимеров отсутствует [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены в виде диаграмм физических состояний экспериментальные результаты термомеханических исследований смесей ПММА с ПВХ. В сравнении с диаграммами смесей ПММА с полиметакрилатами трактовка полученных здесь результатов несколько отлична [13, 14]. Это обусловлено различиями морфологического строения смешируемых ПММА и ПВХ, что отражается на процессе монолитизации образца при переходе от стеклообразного к высокоэластическому состоянию [5, 6, 13]. При малом содержании ПММА он оказывает на ПВХ влияние, аналогичное введению низкомолекулярного пластификатора. Это отражается смещением температуры размягчения $T_{\text{размягч}}$ ПВХ. Согласно работе [6], взаимодействие пластификатора (в данном случае полимера) с ПВХ происходит с заметной скоростью лишь выше некоторой температуры, которая совпадает с $T_{\text{размягч}}$ (кривые MN на диаграммах для смесей ПММА–ПВХ (рис. 1)). Значение $T_{\text{размягч}}$ не зависит от концентрации компонентов, так как характеризует только начало процесса размягчения. Способ приготовления смеси влияет на $T_{\text{размягч}}$: чем более равномерно распределение компонентов, тем протяженнее область проявления $T_{\text{размягч}}$. При большом содержании ПММА в смеси наблюдается совпадение $T_{\text{размягч}}$ с T_c ПВХ (линия DEF). Линии ABC и DEF диаграммы отвечают стеклованию фаз, образованных ПММА и ПВХ соответственно.

Если для ПММА $T_{\text{размягч}}$ практически совпадает с T_c , то для ПВХ она ниже T_c . Другая важная характеристика, получаемая при термомеханических испытаниях смесей, – температура, отражаемая линией KL . Как показано в работах [12, 13], при этой температуре заканчивается монолитизация образца. Причем, чем лучше по “качеству” растворитель по отношению к обоим полимерам, тем меньшее количество ПММА нужно ввести в систему для завершения монолитизации. При использовании растворителя, вызывающего набухание (растворение) полимеров, наблюдается снижение значений температур переходов, что, вероятно, связано с морфологическими изменениями в ПВХ [6].

Зависимость температуры текучести T_t от состава также представлена на рис. 1 кривыми abc . Видно, что эта зависимость экстремальна: введение малых количеств (~1.0–2.5 мас.%) ПВХ сопровождается резким снижением T_t смеси (участок ab). Дальнейшее увеличение доли ПВХ в смеси сопровождается увеличением T_t смеси, а при высокой концентрации ПВХ величина T_t системы становится практически постоянной. На участке bc морфология смеси, вероятно, характеризуется увеличением как числа, так и размера частиц дисперсной фазы [4].

Рассмотрим изменение вязкости расплава смесей полимеров в зависимости от состава при постоянной температуре (210°C) (рис. 2, кривые 1). Видно, что характер изменения наибольшей ньютоновской вязкости $\eta_{\text{нб}}$ расплава от состава смесей практически не зависит от способов смешения. Так как смеси исследованных полимеров гетерогенны, отсутствует резко выраженное экстремальное изменение вязкостных свойств системы [1]. Однако при введении ПММА в ПВХ происходит небольшое экстремальное изменение $\eta_{\text{нб}}$ расплава композиции. Максимум $\eta_{\text{нб}}$ наблюдается при содержании ~ 5 мас. % ПММА. Можно предположить, что это связано с увеличением плотности композиции вследствие сорбции низкомолекулярных фракций одного полимера высокомолекулярными фракциями другого [1, 4]. Подтверждением такого предположения являются приведенные выше данные термомеханических исследований смесей (рис. 1). Значения величин $\eta_{\text{нб}}$ неаддитивны по отношению к $\eta_{\text{нб}}$ исходных компонентов, что характерно для гетерогенных систем [8].

Изменения вязкости при равном удалении от T_t смесей позволили сопоставить значения $\eta_{\text{нб}}$ расплавов, находящихся в одинаковом вязкотекучем состоянии (рис. 2, кривые 2). Как видно, независимо от способа приготовления смесей закономерности изменения вязкостных свойств расплавов аналогичны. В широкой области составов не наблюдаются значительные изменения $\eta_{\text{нб}}$. Однако при малом содержании одного из полимеров имеет место экстремальная зависимость $\eta_{\text{нб}}$ от состава смеси. Подобное явление было обнаружено на системах ПВХ–пластификатор и объяснялось различным характером взаимодействия между компонентами [6].

Взаимовлияние фаз при течении расплава композиции оценим по зависимости энергии активации вязкого течения E_a от состава смеси. Представленные на рис. 3 кривые можно разделить на несколько участков. Как отмечено выше, исследованная система гетерогенна практически во всем интервале соотношения компонентов. В связи с этим резкое изменение E_a при введении малых количеств одного полимера в другой (участки ab и $a'b'$) отвечает изменению структуры системы. Этот эффект наблюдается при введении не более ~ 2.5 мас. % ПВХ или ПММА в систему. Дальнейшее увеличение содержания вводимого полимера сопровождается образованием значительного по объему межфазного слоя (участки bc и $b'c'$). Межфазный слой представляет собой раствор одного полимера в другом [1]. Это сопровождается увеличением E_a смесей с ростом содержания ПВХ. Образовавшийся слой может пластифицировать течение матричного полимера ПММА, и тогда E_a уменьшается снова (участки cd и $c'd'$).

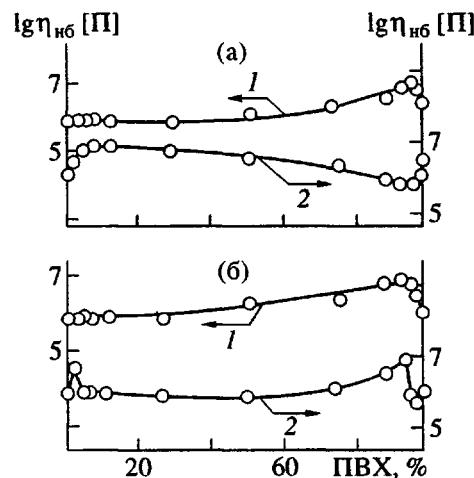


Рис. 2. Зависимость от состава $\eta_{\text{нб}}$ расплавов смесей ПММА–ПВХ, полученных "сухим" смешением компонентов (а) и набуханием компонентов в хлороформе (б). $T = 210^{\circ}\text{C}$ (1) и $T_t + 30^{\circ}\text{C}$ (2).

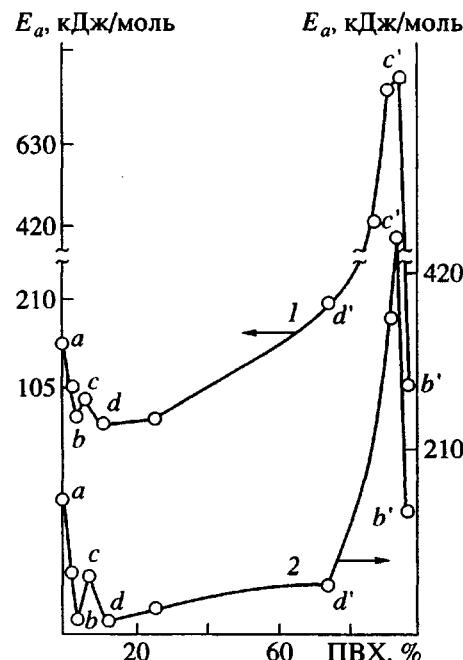


Рис. 3. Зависимость от состава E_a расплавов смесей ПММА–ПВХ, полученных "сухим" смешением компонентов (1) и набуханием компонентов в хлороформе (2).

Сопоставляя полученные экспериментальные и литературные данные, можно оценить влияние способа приготовления смесей на совместимость исследованных компонентов, которая в значительной мере обусловлена образованием межфазного слоя. Формирование межфазного слоя определяется растворяющей способностью использованных растворителей по отношению к

обоим полимерам [4]. Можно предположить, что в смесях полимеров, приготовленных с использованием "хорошего" растворителя компонентов, будет наблюдаться более тонкое "эмulsionное" распределение низкомолекулярных фракций полимеров на границе раздела фаз. Это приводит к увеличению объема межфазного слоя. Ухудшение качества растворителя сопровождается уменьшением объема межфазного слоя. Наиболее наглядным подтверждением этого является характер изменения вязкостных свойств систем, особенно в области малого содержания одного из компонентов в смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Краузе С. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. I. С. 21, 144.
3. Parmier L.S., Dickinson L.C., Porter R.S. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 295.
4. Фаминская Л.А., Маслова В.А., Рабинович И.Б., Урьяш В.Ф. Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 74.
5. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1978.
6. Разинская И.Н., Видяйкина Л.И., Радбиль Т.И., Штаркман Б.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 968.
7. Schneider J.A., Cahegary E.M. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. № 6. P. 861.
8. Schurer I.W., De Boer, Challa G. // Polymer. 1965. V. 16. № 1. P. 201.
9. Крапивина Л.П., Аржаков С.А., Разинская И.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 3. № 5. С. 815.
10. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
11. Емельянов Д.Н., Мячев В.А., Древаль В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1611.
12. Разинская И.Н., Радбиль Т.И., Видяйкина Л.И., Штаркман Б.П. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1972. Вып. 3. С. 3.
13. Yemel'yanov D.N., Myachev V.A., Dreval' V.E. // Int. J. Polym. Mater. 1990. V. 14. P. 191.
14. Липатов Ю.С. // Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1978. С. 38.

Poly(methyl methacrylate)-Poly(vinyl chloride) Blends: Compatibility of the Components and Viscous Properties

V. A. Myachev and D. N. Emel'yanov

Nizhnii Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Thermomechanical and viscous properties of the PMMA-PVC blends containing from 0 to 100 wt % of each component were studied. The blends were prepared either by "dry" blending of the components or by using a common solvent (chloroform). The composition regions were discovered in that independent vitrification of the individual homopolymers takes place or the solutions of the components in each other are formed (especially on addition of small amounts of PMMA to PVC). The viscous properties of the blend melts were studied by capillary viscometry, and it was shown that the maximal viscosity is observed at low (up to ~5.5 wt %) contents of any component. The activation energy for the viscous flow of the PMMA-PVC blend melts depends on the blend composition in a complex pattern. The maximal activation energies are observed on addition of 2.5 wt % of PMMA to PVC (or vice versa). The patterns of the plots of the viscosity and the activation energy of viscous flow vs. the blend composition do not depend on the procedure of component blending.