

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА И ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА¹

© 2007 г. Е. М. Чайка, В. Г. Васильев, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 30.05.2006 г.

Принята в печать 12.09.2006 г.

Методом капиллярной вискозиметрии исследованы реологические свойства смесей ПДМС и полидиэтилсилоксана в интервале 20–100°C, включающем области существования полидиэтилсилоксана в мезоморфном и аморфном состоянии. Течение этих смесей в исследованном интервале напряжений сдвига 10^3 – 10^5 Па подчиняется степенному закону. Если полидиэтилсилоксан находится в мезоморфном состоянии и является матрицей, смеси ведут себя как вязкопластические тела, для которых характерно наличие предела текучести. Течение таких смесей сопровождается значительной ориентацией полидиэтилсилоксановой фазы. Смеси, в которых мезоморфный полидиэтилсилоксан является дисперсной фазой, текут как аномально вязкие жидкости, в которых полидиэтилсилоксан играет роль структурирующего наполнителя. Изотропизация полидиэтилсилоксана приводит к уменьшению его вязкости и соответственно вязкости смеси. Логарифм эффективной вязкости таких смесей как при постоянной скорости сдвига, так и при постоянном напряжении сдвига может быть представлен как линейная функция состава. Введение полидиэтилсилоксана в ПДМС существенно влияет на разбухание экструдата на выходе из капилляра, которое зависит от фазового состояния полидиэтилсилоксана и его содержания в смеси. Добавление в смесь небольшого количества полидиметил-полидиэтилсилоксанового блок-сополимера (совмещающей добавки) приближает вязкость смеси к вязкости компонента с большим содержанием. Это, по-видимому, связано с тем, что блок-сополимер способствует возникновению более однородной морфологии смеси, в частности непрерывной дисперсионной фазы. Данный фактор совместно со спецификой деформационного поведения полидиэтилсилоксана проявляется также при растяжении и последующем сокращении сшитых резин на основе исследованных смесей.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси полимеров – одна из наиболее интенсивно развивающихся областей полимерной науки. Это связано с тем, что смешение полимеров представляет собой технологичный и экономически выгодный подход к созданию широкого набора разнообразных материалов, совмещающих в себе в различных соотношениях полезные свойства составных компонентов [1–3]. В историческом аспекте особое положение занимают смеси эластомеров, поскольку именно они впервые продемонстрировали эффективность использования смесевых композиций для успешной модификации свойств резин [4–6]. За последние 30 лет этот под-

ход был успешно распространен на термопласти и получил дальнейшее развитие как в академическом, так и в прикладном направлении. В частности, была показана перспективность смешения термопластов с термотропными ЖК-полимерами для понижения вязкости их расплавов и соответственно облегчения переработки, а также для улучшения механических свойств конечных изделий [7, 8]. Такой прием привлекателен и для модификации эластомеров. Особенно это относится к таким материалам, как термостойкие ПДМС-резины, недостатком которых являются невысокие прочностные характеристики, обусловленные низкой энергией когезии. В этом контексте несомненный интерес, на наш взгляд, представляет попытка улучшения механических свойств резин путем смешения ПДМС с полидиэтилсилоксаном (ПДЭС), который образует особый тип мезофаз [9–12], называемый колончатой мезофазой [10]

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32186) и фонда INTAS (грант 00-525).

E-mail: echaika@ineos.ac.ru (Чайка Елена Михайловна).

или конформационно разупорядоченным кристаллом [12]. Указанная фаза обладает высокой пластичностью и способностью к большим степеням ориентации приложении сдвиговых и растягивающих напряжений, что благоприятствует повышению прочности эластомерной матрицы.

Высокомолекулярные ПДМС и ПДЭС термодинамически несовместимы [13, 14]. Соответственно энергия взаимодействия на границе фаз в смесях этих полимеров и морфология смеси являются ключевыми факторами, от которых зависят механические свойства резин на их основе. Морфология, возникающая при механическом смещении полимеров, взаимосвязана с реологическим поведением смеси, которое в свою очередь определяется реологическими свойствами матрицы и дисперсной фазы, а также их взаимодействием [7, 15–17].

Известен ряд теоретических и экспериментальных работ, посвященных установлению связи между межфазным поверхностным напряжением, реологическим поведением смесей и их морфологией, возникающей при наложении сдвигового поля, в частности с размером капель дисперсной фазы в матрице [18–20]. Предметом теоретических исследований были упрощенные модели, рассматривающие смеси ньютоновских жидкостей [21] и механическое поведение смесей низковязких вязкоупругих жидкостей при действии динамических нагрузок с малой амплитудой [22]. В смесях вязкоупругих высокомолекулярных полимерных компонентов вклад в общее напряжение сдвига при течении от упругой деформации сферических частиц дисперсной фазы может намного превышать вклад от увеличения их поверхности при деформации. Для этого случая получение теоретических соотношений между межфазным напряжением, реологическими параметрами смеси и ее морфологией остается нерешенной задачей. Для ряда таких систем комплексное реологическое и морфологическое исследование позволило установить полезные качественные и количественные эмпирические соотношения между указанными выше характеристиками [19, 20, 23–26]. Очевидно, что изучение реологии является важной составной частью общего описания свойств любых бинарных смесей полимеров, в частности смеси ПДМС и ПДЭС,

как предпосылка достижения оптимальных механических свойств материалов на их основе.

Настоящая работа посвящена установлению общих закономерностей течения смесей ПДМС и ПДЭС в капилляре в диапазоне температур, который соответствует как мезоморфному, так и аморфному состоянию ПДЭС. Исследовали также течение смесей указанных полимеров, содержащих в качестве третьего компонента небольшое количество блок-сополимера ПДМС–ПДЭС, способного сорбироваться на межфазной границе, изменяя уровень взаимодействия дисперсной и дисперсионной фаз. Интерес к исследованию реологических свойств смесей ПДМС и ПДЭС связан не только с указанным выше прикладным аспектом, но и с тем, что они представляют собой удобную модель для установления общих закономерностей течения смесей аморфного полимера и полимера, образующего специфический тип колончатой мезофазы. В отличие от классических ЖК-полимеров и их смесей с аморфными термопластами, реология которых исследована достаточно подробно [7, 27–31], сведения о реологическом поведении самих колончатых мезофаз [32–34], и особенно в смесях с аморфными полимерами [35], малочисленны. Настоящую работу можно рассматривать как развитие исследований в указанной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленный линейный ПДМС марки СКТВ-1, ПДЭС, синтезированный по методике [36], блок-сополимер, содержащий диметилсилоксановые $[Si(CH_3)_2O]_n$ и диэтилсилоксановые блоки $[Si(C_2H_5)_2O]_m$ со степенями полимеризации $n = 22$, $m = 18$ и мольной долей диэтилсилоксановых звеньев 0.54. Синтез блок-сополимера описан в работе [14]. Согласно определенной ММ, часть молекул блок-сополимера являлись не двублочными, а содержали ~2–3 блока каждого компонента. Молекулярно-массовые характеристики исследованных объектов получены методами ГХП или вискозиметрии. Значения $M_w = 7.27 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.22$ для ПДЭС, $M_\eta = 5.0 \times 10^5$ для ПДМС, а также $M_w = 0.065 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.50$ для блок-сополимера ПДМС–ПДЭС.

Бинарные смеси ПДМС–ПДЭС готовили через общий однофазный раствор в толуоле (суммарная концентрация полимеров 3%) с последующей сушкой в вакууме до постоянной массы и предварительным многократным пропусканием смеси через капилляр вискозиметра перед проведением реологических измерений. Исследовали также смеси, модифицированные блок-сополимером. Их получали аналогичным способом. Рассмотрение смесей под микроскопом МИН-8 показало, что при содержании ПДЭС до ~40 об. % дисперсионной фазой является ПДМС, а ПДЭС становится дисперсионной фазой при его содержании ≥70 об. %. Если концентрация ПДЭС равна 40–70 об. %, то наблюдается смешанная, более сложная морфология смеси.

ПДЭС является кристаллизующимся полимером. Температура плавления α_2 и β_2 кристаллических фаз составляет 7 и 17°C соответственно [36, 37]. После плавления ПДЭС образует термотропную 2D мезофазу, изотропизация которой происходит в интервале 35–50°C [38]. Поскольку условия приготовления образцов смесей могут оказывать влияние на глубину формирования мезофазы и ее морфологию [14], все они имели одинаковую предысторию. Их предварительно нагревали до 60°C и затем выдерживали при 20°C в течение нескольких недель. При охлаждении до комнатной температуры формируется мезофаза, а кристаллизация не происходит [39]. Непосредственно перед проведением эксперимента образцы терmostатировали в ячейке вискозиметра под небольшой нагрузкой при температуре эксперимента.

Реологические исследования проводили на капиллярном микровискозиметре MB-2 конструкции СКБ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН [40]. Измерения осуществляли на капилляре диаметром 2.1 и длиной 10 мм по стандартной методике с учетом поправок на концевые эффекты, вычисленных с использованием метода двух капилляров [41].

Из смесей, содержащих равные доли ПДМС и ПДЭС, перекисной вулканизацией с использованием перекиси кумила при 150°C, получили образцы слабосшитых резин с добавлением 5 об. % блок-сополимера и без него.

Механические свойства смесей исследовали в условиях одноосного растяжения–сокращения.

Относительная скорость растяжения/сокращения составляла 0.017 с⁻¹.

Рентгенографические исследования экструдата выполняли на дифрактометре ДРОН-3. Использовали $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni-фольгой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реологические свойства смесей ПДМС–ПДЭС

Реологическое поведение бинарной смеси несмешивающихся полимеров определяется индивидуальными свойствами матрицы и дисперсной фазы, а также их взаимодействием и морфологией смеси, возникающей в процессе ее течения и зависящей в свою очередь от указанных выше факторов. Как следствие, реологическое поведение такой системы является сложной функцией ее состава, фазового состояния компонентов и температуры. Особенность смесей ПДМС–ПДЭС состоит в том, что ПДЭС в интервале температур 20–100°C способен находиться в двух фазовых состояниях – мезоморфном и аморфном и соответственно вести себя как вязкопластическое тело и как аномально-вязкая жидкость.

Рассмотрим сначала влияние температуры на реологическое поведение смесей ПДМС–ПДЭС, в которых матрицей является ПДЭС. На рис. 1 (точки 1–6) представлены кривые течения в координатах $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ для смеси, содержащей 70 об. % ПДЭС, при разной температуре. Кривые течения полностью, или по крайней мере большая их часть, могут быть аппроксимированы прямыми. Соответственно реологическое поведение этих смесей, как и многих иных полимерных систем, можно формально описать известными эмпирическими степенными уравнениями [42]

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad \text{или} \quad \eta = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, k – константа, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ – эффективная вязкость, n – индекс течения. Можно выделить две группы прямых, существенно отличающихся по наклону. Для всех кривых течения $n < 1$, что означает, что смесь при всех температурах ведет себя как неニュтоновская жидкость.

Первая группа кривых в области более высоких напряжений с $n \sim 0.2$ относится к температуре

18–34°C, при которой ПДЭС находится в мезоморфном состоянии. Кривые второй группы отвечают температурам выше 50°C, когда оба компонента аморфны. Все они характеризуются более высоким значением $n \sim 0.6$. В промежуточном интервале температур 35–50°C в ПДЭС происходит переход мезофаза–аморфная фаза. На рис. 1 в качестве примера приведена кривая течения при 37°C (точки 4). Видно, что кривые течения в переходной области состоят из двух участков: большей линейной части с наклоном, отвечающим $n \sim 0.4$, и участка при $\lg \tau > 4.7$, на котором наблюдается резкое увеличение $\lg \dot{\gamma}$.

Если матрицей является ПДМС, то при изменении температуры и соответственно фазового состояния дисперсной фазы ПДЭС значительных различий в величине n (0.6–0.7) и форме кривых течения не наблюдается. Примером может служить смесь, содержащая 37 об. % ПДЭС (рис. 1, точки 7–10).

Представление о том, как влияет на вязкость смесей изменение их состава при разной температуре, дает рис. 2. На нем приведены кривые течения ПДЭС, ПДМС и их смесей в координатах $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ при 20, 37 и 60°C. При 20°C, т.е. в области существования мезофазы, вязкость $\eta_{\dot{\gamma}}$ при одинаковой скорости сдвига у мезоморфного ПДЭС и аморфного ПДМС различается на ~1–1.5 порядка в зависимости от $\dot{\gamma}$ (а вязкости η_{τ} при одинаковом напряжении сдвига – до трех порядков). Представленные на рис. 2 кривые течения смесей можно разбить на две группы с различным индексом течения n . Зависимость n от состава смеси показана на рис. 3а (кривая 1).

Реологическое поведение всех смесей, в которых матрицей является ПДМС, описывается уравнением (1) со значениями n , близкими к n для этого полимера (~0.7). В интервале концентраций ПДЭС от 40 до 60 об. %, в котором происходит обращение фаз, значение n резко снижается и становится равным ~0.2, как и у мезоморфного ПДЭС. Отметим также, что течение смесей с содержанием ПДЭС более 50 об. %, как и течение чистого мезоморфного ПДЭС, начинается только после достижения критического напряжения сдвига τ_{kp} (предела текучести). Экспериментальное определение точных значений τ_{kp} крайне за-

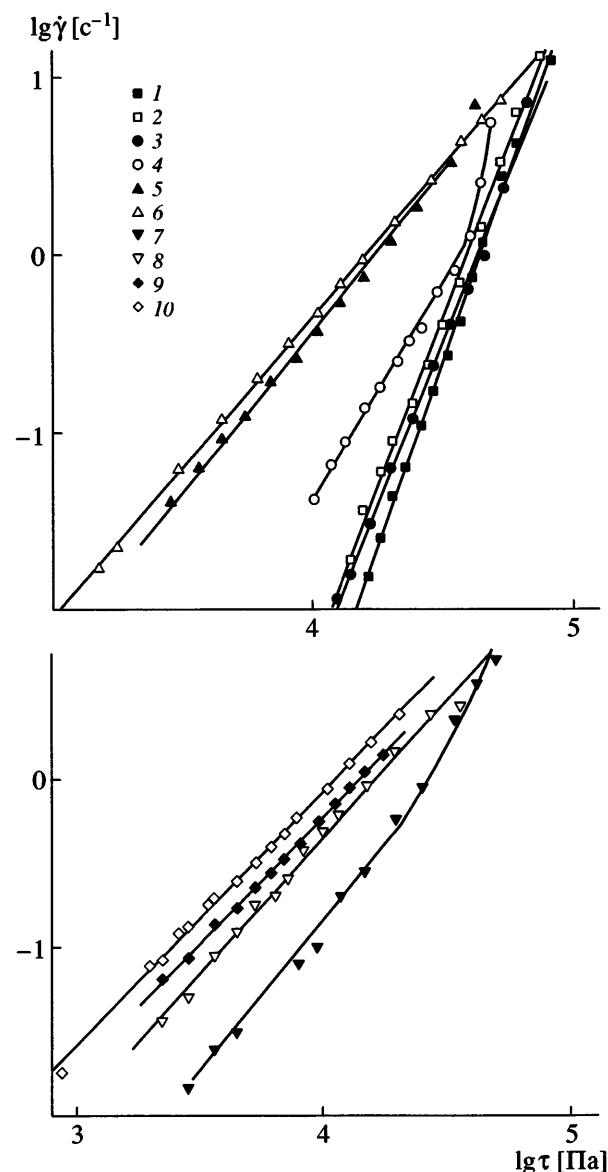


Рис. 1. Кривые течения смесей ПДМС–ПДЭС при 18 (1), 23 (2), 34 (3), 37 (4), 60 (5), 74 (6), 80 (6), 20 (7), 41 (8), 55 (9), 74°C (10). [ПДЭС] = 70 (1–6) и 37 об. % (7–10).

труднено и для его оценки использовали уравнение Кессона [43]

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (2)$$

связывающее напряжение сдвига τ с $\dot{\gamma}$. Здесь k_0 и k_1 – константы, а k_0 имеет смысл $\tau_{kp}^{1/2}$ (значение $\tau^{1/2}$, экстраполированное к $\dot{\gamma} = 0$). Ранее это уравнение было успешно применено для определения предела текучести некоторых органических ЖК-

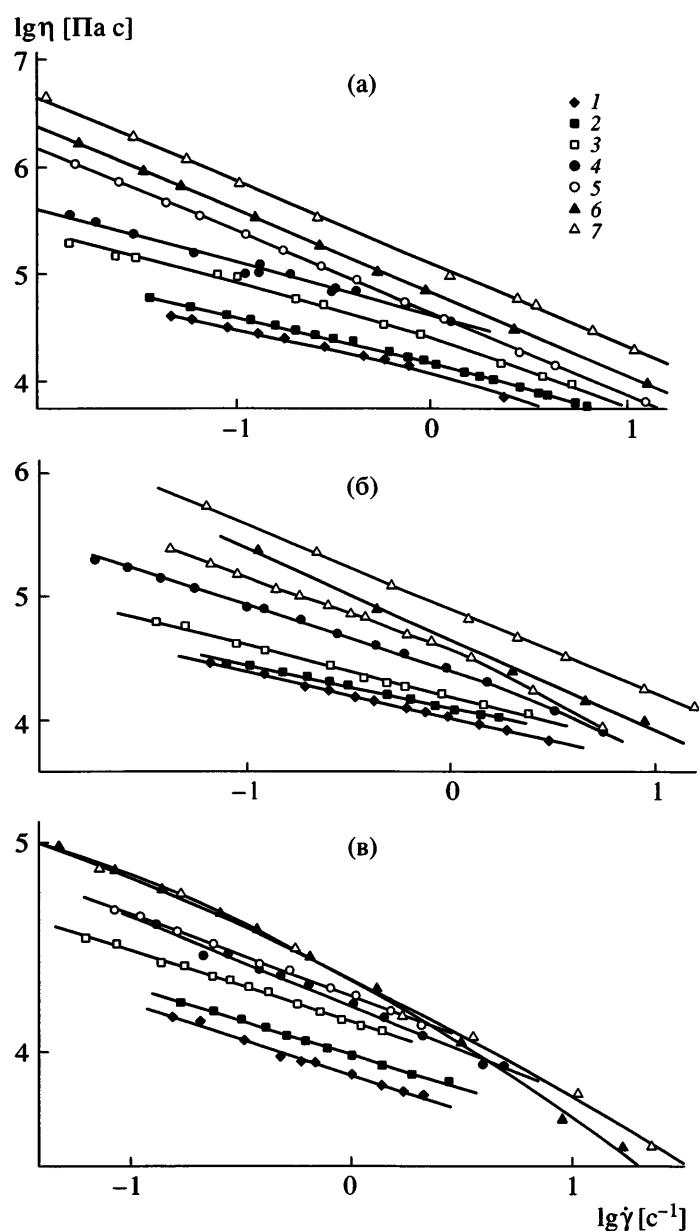


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для смесей ПДМС–ПДЭС при 20 (а), 37 (б) и 60°C (в). [ПДЭС] = 0 (1), 11 (2), 37 (3), 50 (4), 70 (5), 80 (6) и 100 об. % (7).

полимеров [44, 45] и мезоморфных полиорганосилоксанов, включая ПДЭС [34]. Зависимость рассчитанного значения τ_{kp} от состава смеси при 20°C представлена на рис. 4 (кривая 1). Таким образом, смеси с содержанием мезоморфного ПДЭС более 50 об. % ведут себя как вязкопластические тела, для которых характерны наличие предела текучести и низкие значения n в уравнении (1).

Реологические свойства смесей в температурной области перехода ПДЭС из мезофазы в изо-

тропный расплав (35–50°C) иллюстрирует рис. 2б, где представлены кривые течения исходных полимеров и их смесей. На рис. 3б приведена зависимость индекса течения от состава смеси при 37°C. Если матрицей является ПДЭС, смеси при этих температурах представляют собой вязкопластичные материалы, как и в области более низких температур, когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии (τ_{kp} для системы с 70 об. % ПДЭС составляет $\sim 6 \times 10^3$ Па). Индекс течения в диапазоне концентраций ПДЭС, равном 0–70 об. %,

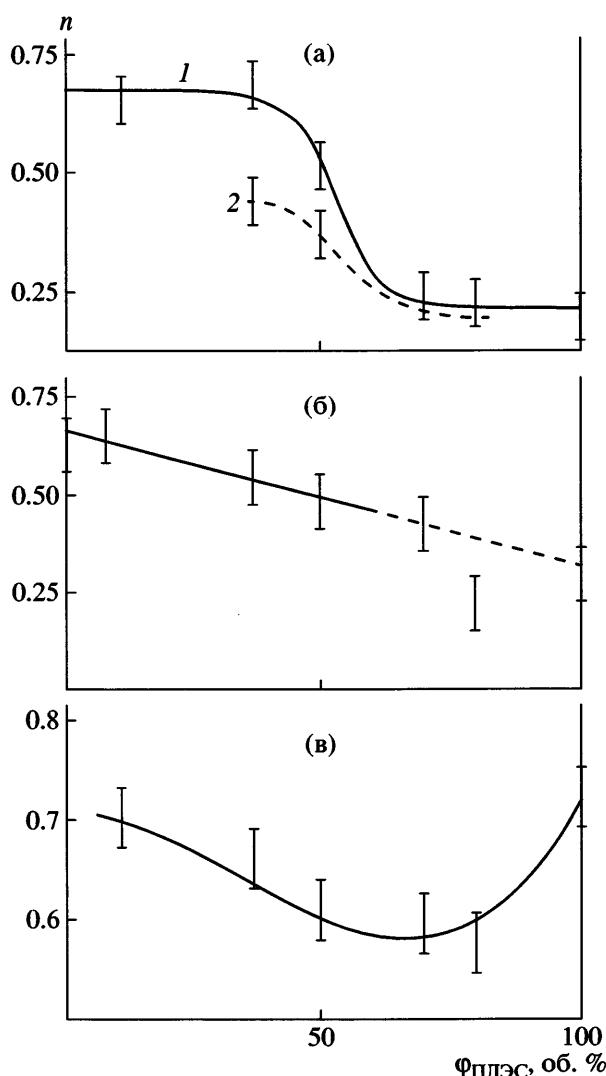


Рис. 3. Зависимость индекса течения n от состава при 20 (а), 37 (б) и 60°C (в) для смесей ПДМС–ПДЭС (1) и смесей с добавкой блок-сополимера (2).

практически линейно уменьшается при увеличении содержания ПДЭС. При концентрации ПДЭС выше 70 об. % происходит более резкое снижение значения индекса течения с 0.4 до 0.2, наблюдаемого для ПДЭС. Отметим, что при высоких скоростях ($\dot{\gamma} > 1 \text{ с}^{-1}$) и напряжениях сдвига ($\lg \tau > 4.7$) после излома на кривых течения смесей с содержанием ПДЭС 50 и 70 об. % не удается достигнуть установившегося течения, и экструдат приобретает искаженную форму.

После изотропизации ПДЭС оба компонента смеси аморфны, а отношение их вязкостей при достигнутых скоростях сдвига составляет 2–4. На

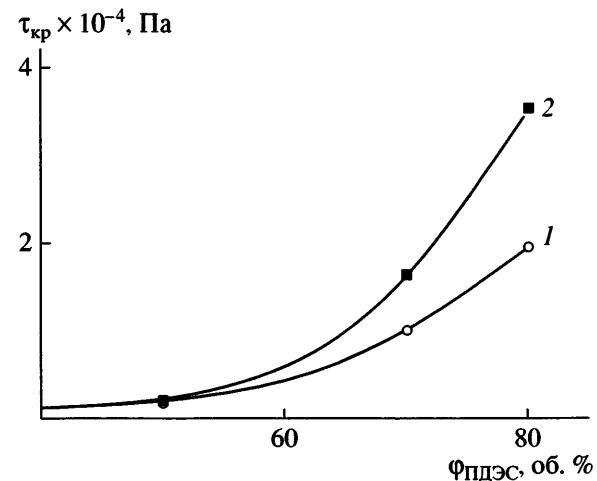


Рис. 4. Зависимость предельного напряжения τ_{kp} от состава при 20°C для смесей ПДМС–ПДЭС (1) и смесей с добавкой блок-сополимера (2).

рис. 2в и 3в представлены зависимости $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ и значения n для индивидуальных полимеров и их смесей при 60°C. Значения n изменяются в узком интервале 0.6–0.7.

Полученные данные обобщены на рис. 5 в виде зависимостей $\lg \eta_{\dot{\gamma}}$ и $\lg \eta_{\tau}$ смесей от их состава при разной температуре. Эти зависимости существенно различны. Логарифм вязкости $\eta_{\dot{\gamma}}$ при скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 0.1$ и 3.16 с^{-1} можно считать в первом приближении линейной функцией от состава смеси (рис. 5а, 5б), что формально отвечает известному правилу логарифмической аддитивности вязкости бинарной смеси ньютоновских жидкостей [1, 18, 19]

$$\lg(\eta_{\text{см}}) = \varphi_d \lg(\eta_d) + (1 - \varphi_d) \lg(\eta_m) \quad (3)$$

Здесь $\eta_{\text{см}}$, η_m и η_d – вязкость смеси, матрицы и дисперсной фазы соответственно, φ_d – объемная доля последней. Но, если быть более точным, представленные зависимости несколько отличаются от линейных в положительную сторону (особенно при 60°C, когда оба компонента аморфны) и лучше могут быть описаны более общим уравнением, применяемым для описания вязкости гетерогенных систем [19]:

$$\eta_{\text{см}}^a = \varphi_d \eta_d^a + (1 - \varphi_d) \eta_m^a, \quad (4)$$

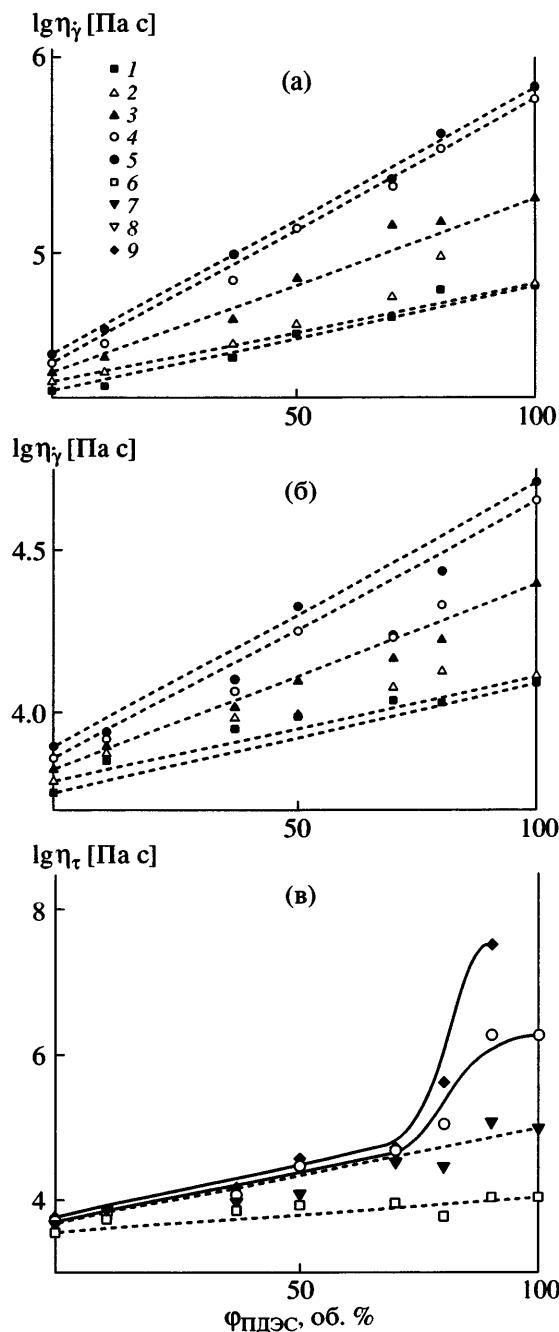


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости от состава смеси при различных скоростях сдвига, напряжении сдвига и температуре. $\dot{\gamma} = 0.1$ (а) и 3.16 c^{-1} (б); $\lg \tau = 4.6 \text{ Па}$ (в); $T = 60$ (1, 6), 50 (2), 40 (3, 7), 30 (4, 8) и 20°C (5, 9). Штриховые линии соответствуют аддитивной величине вязкости смеси.

где a – эмпирическая константа (в нашем случае при 60°C и $\lg \tau = 4.6$ $a = 2.5$); это выражение сводится к уравнению (3) при $a \rightarrow 0$.

Концентрационная зависимость η_τ носит более сложный характер. При анализе формы кон-

центрационной зависимости вязкости смеси следует иметь в виду, что она может существенно зависеть от различия в показателях степени n в реологическом уравнении (1) для смеси и ее компонентов [46]. Влияние именно этого фактора проявляется в зависимости η_τ от состава смеси, которая представлена на рис. 5в. Видно, что при 60°C , когда ПДМС и ПДЭС аморфны, величина логарифма вязкости практически линейно зависит от состава смеси. При $20\text{--}35^\circ\text{C}$, когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии, зависимость вязкости смеси от ее состава носит более сложный характер. При увеличении содержания ПДЭС от нуля до по крайней мере 50 об. %, когда изменения n малы (рис. 3а, 3б), логарифм вязкости смеси возрастает приблизительно линейно, но он значительно ниже аддитивной величины. Формально это указывает на то, что дисперсная фаза мезоморфного ПДЭС играет преимущественно роль структурирующего наполнителя, который увеличивает вязкость ПДМС-матрицы. Однако в отличие от твердых наполнителей частицы мезоморфного ПДЭС при достижении определенных сдвиговых напряжений также способны деформироваться, и их псевдопластическое течение должно влиять в некоторой степени на характер течения смеси в целом.

При содержании ПДЭС более 70 об. %, когда он становится матричной фазой, вязкость η_τ смеси резко возрастает и достигает значений, приближающихся к вязкости ПДЭС, которая тем выше, чем ниже температура. Как уже было указано, в диапазоне концентраций ПДЭС 50–70 об. % происходит скачкообразное уменьшение n до значения, отвечающего течению самого мезоморфного ПДЭС, а течение смесей с содержанием ПДЭС более 50 об. % начинается только выше некоторого предельного напряжения (рис. 4). Смеси ведут себя как вязкопластические тела, что проявляется в резком изменении зависимости $\lg \eta_\tau$ от состава смеси.

Таким образом, вязкость при постоянном напряжении сдвига более наглядно иллюстрирует изменение характера течения, проявляющегося в изменении n , чем вязкость при постоянной скорости сдвига. В принципе, это следует из уравнения (1), поскольку коэффициент пропорциональности логарифмической зависимости вязкости от скорости сдвига равен ($n - 1$), а от напряжения

сдвига – $(n - 1)/n$. Такое различие коэффициентов является причиной того, что резкое уменьшение n до ~0.2 при большом содержании ПДЭС в смеси приводит к изменению вида кривой концентрационной зависимости η_t от начального линейного участка до S-образного (рис. 5в). Приведенные на рис. 5в концентрационные зависимости η_t для нескольких температур позволяют также судить об изменении вязкости и характера течения смесей различного состава при повышении температуры и переходе ПДЭС из мезоморфного состояния в изотропный расплав. Более наглядное представление об этом можно получить из рис. 6, на котором показаны зависимости $\lg \eta_t$ от обратной температуры для ряда смесей при $\lg \tau = 3.8$ (кривые 1–4) и 4.2 Па (кривые 5–8).

Выше температуры изотропизации эта зависимость для всех составов смеси линейна с приблизительно одинаковым наклоном, дающим значение кажущейся энергии активации течения аморфных смесей 13–16 кДж/моль. Оно близко к опубликованным значениям этого параметра для ПДМС и ПДЭС, равным 14 ± 1 и 17 ± 1 кДж/моль соответственно [42, 34, 47]. Переход ПДЭС из аморфного состояния в мезоморфное сопровождается скачкообразным увеличением вязкости смесей, отчетливо проявляющимся при содержании ПДЭС более 37 об. %. В смесях с содержанием ПДЭС 11 и 37 об. %, в которых матрицей является ПДМС, частицы мезоморфного ПДЭС играют в основном роль наполнителя. Они повышают вязкость, но, судя по наклону линейных участков кривых ниже температуры изотропизации, не оказывают заметного влияния на величину энергии активации вязкого течения ПДМС-фазы. Смеси с содержанием мезоморфного ПДЭС более 50 об. %, как было сказано выше, ведут себя аналогично вязкопластическим телам, для которых характерно наличие предела текучести. В этом случае температурный коэффициент изменения вязкости смесей $1/\eta_t [d\eta_t/d(1/T)]$ должен существенно зависеть от температурной зависимости предела текучести, и его величина, по-видимому, очень мала, как и у самого ПДЭС [47].

Поведение экструдата на выходе из капилляра

Течение макромолекул может сопровождаться их заметным растяжением и ориентацией, что влияет на реологическое поведение полимерной

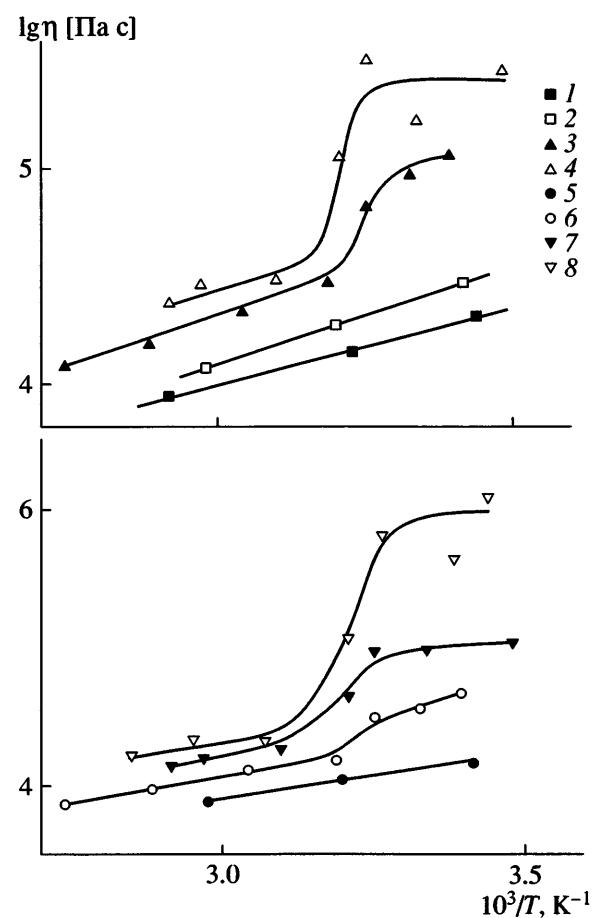


Рис. 6. Температурная зависимость вязкости в координатах $\lg \eta_t - 1/T$ для смесей при $\lg \tau = 3.8$ (1–4) и 4.2 Па (5–8). [ПДЭС] = 0 (1), 11 (2, 5), 37 (3, 6), 50 (4, 7) и 70 об. % (8).

системы. Косвенно судить об этом можно, анализируя поведение струи полимерного расплава на выходе из капилляра. Как известно, при сдвиговом течении вязкоупругой жидкости возникают нормальные напряжения [42]. При течении аморфных расплавов полимеров через капилляр первая разность нормальных напряжений положительна, что вызывает увеличение диаметра выходящего экструдата относительно диаметра капилляра (раздутие или разбухание) [48]. Разбухание связано также с изменением параболического профиля скорости течения в капилляре на однородный по диаметру экструдата (прямоугольный) на некотором расстоянии от его выхода, и оно может наблюдаться и у вязких жидкостей [49]. Однако при течении полимеров развитие упругих деформаций (вследствие растяжения макромолекул), по-видимому, вносит основной вклад в обсуждаемый эффект [42]. При течении

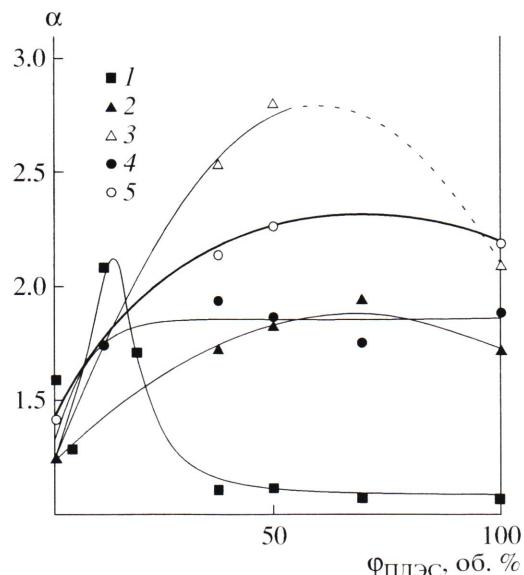


Рис. 7. Зависимость степени разбухания экструдата от состава смеси. $\lg \tau = 4.6$ (1, 2, 4) и 4.9 Па (3, 5); $T = 32$ (1), 63 (2, 3) и 100°C (4, 5).

анизотропных расплавов ЖК-полимеров вследствие стремления макромолекул к ориентации в сдвиговом поле первая разность нормальных напряжений может быть отрицательной и диаметр экструдатов не изменяется или даже уменьшается [50]. В этом аспекте величина разбухания экструдатов смесей несовместимых аморфных и мезоморфных полимеров может быть параметром, характеризующим в определенной степени взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды при течении смесей, различных по составу и морфологии.

Были выполнены измерения коэффициента разбухания α (отношения диаметра экструдата на выходе из капилляра к диаметру капилляра) для смесей ПДМС и ПДЭС во всем интервале составов при нескольких температурах, при которых ПДЭС находится в мезоморфном и аморфном состоянии. На рис. 7 представлена зависимость α экструдатов смесей от состава при разной температуре и напряжении сдвига. Величина α для смесей, содержащих ПДЭС в мезоморфном состоянии, сначала резко возрастает при увеличении содержания ПДЭС до ~ 15 об. %, а затем снижается и выше ~ 40 об. % практически отсутствует, как и у экструдатов чистого ПДЭС (кривая 1, $T = 32^\circ\text{C}$). Увеличение α при небольшом содержании фазы мезоморфного ПДЭС и наличие максимума указывает на ее двойственный эффект. Во-первых,

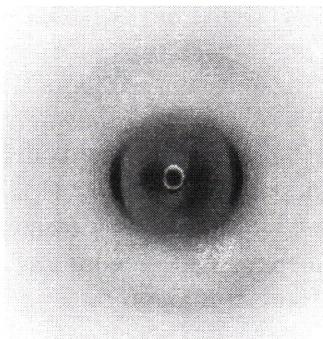


Рис. 8. Текстуррентгенограмма экструдата смеси ПДМС-ПДЭС, содержащей 90% ПДЭС. Экструдат получен при 20°C и $\lg \tau = 4.9$ Па.

эта фаза играет роль наполнителя и увеличивает не только эффективную вязкость матрицы, как это уже указывалось выше, но также упругую деформацию молекул ПДМС при их течении и соответственно нормальное напряжение, вызывающее разбухание экструдата. Во-вторых, способность мезоморфного ПДЭС к развитию пластических деформаций вносит свой вклад в суммарный механизм течения смеси, понижая α . Именно при содержании ПДЭС порядка 40 об. % начинает падать индекс течения и появляется предел текучести (рис. 4), а при концентрации ПДЭС более 50 об. % смеси текут, как уже указывалось выше, как вязкопластичные тела. Начало инверсии фаз и пластическое течение частиц мезоморфного ПДЭС в указанной области составов смесей приводит, по-видимому, к возникновению их особой морфологии, которая способна существенно замедлять или полностью препятствовать сокращению молекул ПДМС, растягиваемых при течении. Рассмотрение экструдатов смесей в световом микроскопе показало, что при содержании ПДЭС 50–60 об. % их морфология в основном может быть охарактеризована как существование взаимопроникающих фаз обоих компонентов. Для смесей, содержащих 70 об. % и более фазы ПДЭС, по данным РСА, последняя хорошо ориентируется при течении (текстуррентгенограмма на рис. 8). Отметим также, что высокая степень ориентации ПДЭС-фазы, а также формирование нитеобразных и лентообразных ПДМС-включений в таких смесях приводят к тому, что экструдат при охлаждении в струе жидкого азота множественно расщепляется вдоль продольной оси.

При рассмотрении разбухания экструдатов аморфных смесей ПДМС и ПДЭС прежде всего следует отметить, что чистый аморфный ПДЭС характеризуется более высоким раздутьем, чем ПДМС. Это предполагает большее растяжение его макромолекул при течении и соответственно большую величину α , что в принципе можно отнести не только к наличию большего числа межмолекулярных зацеплений в ПДЭС, но и к формированию мезофазы, инициируемого, как известно, приложением даже небольших растягивающих напряжений [39]. В мезоморфных доменах, возникающих в сдвиговом поле, макромолекулы ориентированы вдоль направления течения, и их сокращение при плавлении на выходе из капилляра должно вносить вклад в разбухание экструдата. Такие домены также способны играть роль физических узлов, способствуя растяжению аморфных участков макромолекул.

Для аморфных смесей при температуре, близкой к температуре изотропизации ПДЭС, на кривых зависимости α от состава смеси (в частности при 63°C) наблюдается широкий максимум в области ~65 об. % ПДЭС. Это указывает на то, что дисперсная и дисперсионная фазы проявляют взаимное структурирующее действие, способствуя большей упругой деформации макромолекул в каждой из них. С увеличением напряжения сдвига максимум становится более резко выраженным. В принципе, этот факт также свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о возможном влиянии формирования мезоморфных доменов в ПДЭС-фазе в сдвиговом поле на разбухание экструдата.

К образованию мезофазы можно, по-видимому, отнести следующие макроскопические особенности течения аморфных смесей ПДМС и ПДЭС при температурах, близких к конечной температуре изотропизации ПДЭС. При содержании ПДЭС более 50 об. % и при высоких напряжениях сдвига ($\lg \tau \geq 4.9$) возникает нестационарное течение (рис. 7, пунктирный участок кривой 3), и поверхность экструдата приобретает искаженную форму вследствие ее отрыва от стенки капилляра в процессе течения. При напряжении сдвига $\lg \tau = 5.2$ Па экструдат смесей с содержанием ПДЭС 60–80 об. % приобретает спиралеобразную форму (рис. 9) предположительно вследствие различного растяжения и последующего

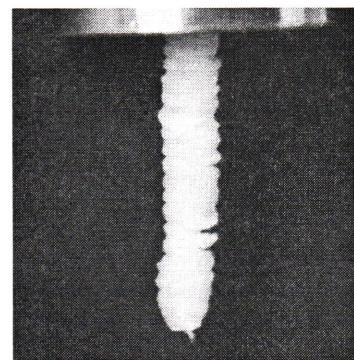


Рис. 9. Форма экструдата смеси, содержащей 70 об. % ПДЭС. Экструдат получен при 65°C и $\lg \tau = 5.2$ Па.

сокращения при выходе из капилляра макромолекул в фазах ПДЭС и ПДМС.

При температурах заметно выше T_u (в частности при 100°C; рис. 7, кривые 4, 5), когда реализуемые напряжения сдвига могут быть недостаточны для образования мезофазы, максимум на кривых практически отсутствует и при соотношении компонентов порядка 1 : 1 значение α смесевого экструдата становится близким к величине, наблюдавшейся для чистого ПДЭС.

Реологические свойства смесей с добавкой блок-сополимера

Введение в смесь двух термодинамически несовместимых полимеров небольшого количества блок-сополимеров, содержащих блоки, идентичные по химическому составу обоим компонентам, – известный прием регулирования взаимодействия дисперсной и дисперсионной фаз, используемый для улучшения механических свойств смесевых материалов [51]. В этой связи мы также исследовали, как влияет на реологическое поведение смесей ПДМС–ПДЭС введение совмещающей добавки – блок-сополимера ПДМС–ПДЭС. Ранее было показано, что блок-сополимер в больших и приблизительно одинаковых количествах растворим в ПДМС и ПДЭС (до ~40 об. % при 60°C [14]). Поэтому мы предположили, что он способен играть роль совмещающей добавки, способствующей усилинию межфазного взаимодействия. На рис. 10 в логарифмических координатах сопоставлены зависимости вязкости смесей различного состава, содержащие 1 об. % блок-сополимера, от напряжения сдвига при 20 и 60°C, соответству-

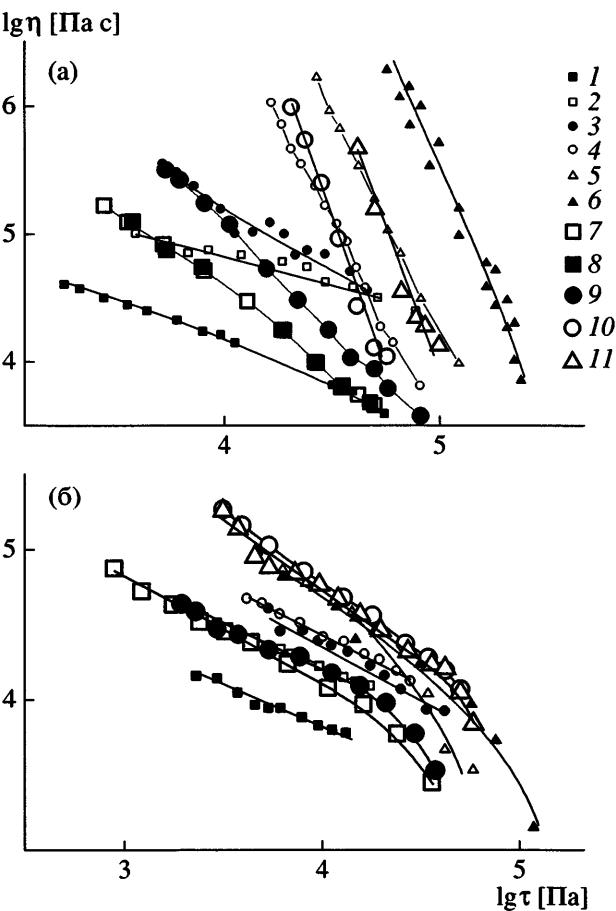


Рис. 10. Сопоставление кривых течения бинарных смесей ПДМС–ПДЭС, не содержащих (1–6) и содержащих блок-сополимер (7–11) при 20 (а) и 60°C (б). [ПДЭС] = 0 (1), 37 (2, 7, 8), 50 (3, 9), 70 (4, 10), 80 (5, 11) и 100 об. % (6); [блок-сополимер] = 5 (7), 0.12 (8) и 1.0 об. % (9–11).

ющих мезоморфному и аморфному состоянию ПДЭС. Были сопоставлены смеси, содержащие 1 об. % блок-сополимера исходя из следующих соображений. Во-первых, установлено, что в интервале концентраций блок-сополимера 0.12–5 об. %, кривые для каждого состава смеси практически совпадают (рис. 10а, кривые 7 и 8 для смеси, содержащей 37 об. % ПДЭС). Во-вторых, исходя из того, что этого количества вполне достаточно для заполнения межфазной границы, и что вследствие высокой растворимости блок-сополимера в обоих аморфных компонентах при его более высоких концентрациях, возможен дополнительный эффект, связанный с пластификацией обеих фаз.

При 20°C, когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии, заметный эффект от введения

блок-сополимера проявляется только в смесях с преобладающим содержанием ПДМС. Он состоит в том, что с увеличением τ их вязкость уменьшается более резко, чем исходных смесей (ср. индексы течения на рис. 3а). В смесях с преобладающей долей мезоморфного ПДЭС введение блок-сополимера влияет на зависимость η от τ в существенно меньшей степени. Кривые течения для таких исходных и модифицированных смесей близки друг к другу, однако значения τ_{kp} , оцененные с использованием уравнения (2), в последнем случае несколько выше (рис. 4).

При 60°C, когда оба компонента находятся в аморфном состоянии, введение блок-сополимера в смеси с содержанием ПДМС $\geq 50\%$ вызывает большее или меньшее снижение вязкости смесей при всех значениях τ . При содержании в смесях ПДЭС более 80% введение блок-сополимера почти совсем не оказывается на их вязкости, которая остается практически равной вязкости чистого ПДЭС. К этому значению также приближается вязкость смеси с содержанием ПДЭС 70 об. %.

Однозначно объяснить обнаруженные эффекты от введения блок-сополимера ПДМС–ПДЭС на данном этапе исследования не представляется возможным. Однако можно предположить, что важным фактором, влияющим на реологию смесей, является соответствующее изменение морфологии смеси в присутствии блок-сополимера, который, вероятно, способствует формированию более однородной морфологии, в частности непрерывных фаз ПДЭС и ПДМС в смесях, граничных по составу с областью инверсии фаз.

В этом аспекте заслуживает внимания сопоставление кривых растяжения и сокращения слабосшитых резин на основе смесей ПДМС и ПДЭС в соотношении 1 : 1, полученных без и с добавлением 5 об. % блок-сополимера (рис. 11). Рассмотрение смесей под микроскопом показало, что в присутствии блок-сополимера формируются продолжительные по длине области со взаимопроникающими фазами ПДЭС и ПДМС, а в отсутствие блок-сополимера распределение в образце резины микрообластей ПДМС и ПДЭС в большой степени неоднородно. Как следствие, при растяжении резины первого типа при 18°C (мезоморфное состояние ПДЭС-фазы) и при 50°C (аморфное состояние ПДЭС-фазы) проявляются черты, характерные для растяжения чистых слабосши-

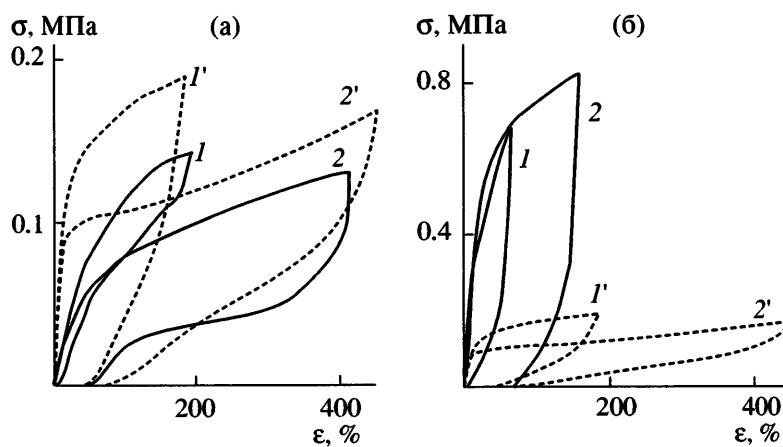


Рис. 11. Сопоставление кривых растяжение–сокращение для образцов резин на основе смеси с объемным соотношением ПДМС : ПДЭС = 1 : 1, не содержащей (1, 1') и содержащей 5 об. % блок-сополимера (2, 2'), при разной температуре. а: $T = 50^{\circ}\text{C}$ (1, 2) и 18°C (1', 2'); б: $T = -10$ (1, 2) и 18°C (1', 2'). Относительная скорость растяжения/сокращения 0.017 c^{-1} .

тых ПДЭС резин. В мезоморфном состоянии это упругое растяжение при небольших деформациях, и после достижения предела вынужденной высокоэластичности “холодная вытяжка” с достижением высоких степеней растяжения и ориентации. В аморфном состоянии – это развитие высокоэластических деформаций на начальном этапе растяжения с последующим образованием мезофазы и ее ориентация [39, 52, 53]. Для сравнения на рис. 12 приведены характерные кривые растяжения слабосшитой ПДЭС-резины, полученной перекисной вулканизацией [52].

При снятии напряжения при 18°C достигнутая степень растяжения и ориентации мезоморфной ПДЭС-фазы в значительной степени сохраняются. Это приводит к появлению гистерезисной петли в цикле нагрузка–разгрузка, а сам образец резины скручивается вследствие несоразмерности длины растянутой мезоморфной ПДЭС-фазы и сократившейся ПДМС-фазы. При нагревании выше температуры изотропизации растянутая ПДЭС-фаза сокращается, и образец резины возвращается к исходной форме. В процессе разгрузки при 50°C образовавшаяся ориентированная мезофаза изотропизуется и сокращается, но с некоторым отставанием от скорости движения захима. Вследствие этого также наблюдается гистерезисная петля, но образец постепенно возвращается к своей исходной форме.

В резине, полученной из смеси, не содержащей блок-сополимер, способность ПДЭС-фазы к вы-

сокой степени растяжения и ориентации в полной степени не реализуется вследствие более слабого межфазного взаимодействия. Кроме того, многие ПДЭС-домены окружены ПДМС-фазой. Прочностные свойства последней должны определять максимально достижимую степень растяжения такого образца при 18 и 50°C . При растяжении при -10°C фаза ПДЭС находится в кристаллическом состоянии (α_2 - и β_2 -модификации [54]), выполняя роль усиливающего наполнителя. В этом случае вид кривых растяжения, по-видимому, определяется в основном деформационными свойствами ПДМС-фазы, а разрыв образцов обо-

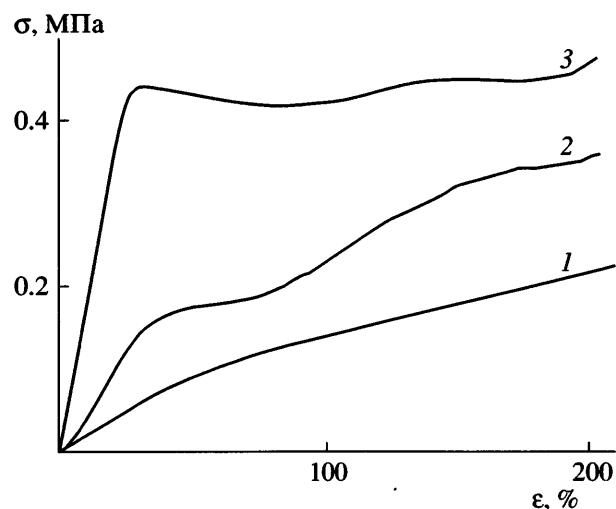


Рис. 12. Кривые растяжения сшитых образцов ПДЭС при 18 (1), 2 (2) и -15°C (3). Относительная скорость растяжения 0.0065 c^{-1} .

их типов резин происходит при напряжениях ниже или в области предела вынужденной высокоэластичности кристаллической ПДЭС-фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смеси ПДМС и мезоморфного ПДЭС представляются удобной и единственной доступной в настоящее время модельной системой, которая позволяет получить подробное представление о реологических свойствах смеси аморфного и мезоморфного эластомеров и проследить за изменением ее реологических параметров вследствие превращения в смесь двух аморфных эластомеров того же композиционного состава при достаточно низких температурах.

Когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии и является матрицей, смеси ведут себя как вязкопластические тела, для которых характерны наличие предела текучести и низкие значения индекса течения ($n \sim 0.2$) в уравнении (1), как и у самого ПДЭС. Течение таких смесей сопровождается значительной ориентацией ПДЭС-фазы.

Если мезоморфный ПДЭС является дисперсной фазой, смеси текут как аномально вязкие жидкости с большим значением индекса течения $n \sim 0.6\text{--}0.7$. В этом случае дисперсная фаза мезоморфного ПДЭС играет преимущественно роль структурирующего наполнителя, который увеличивает вязкость ПДМС-матрицы и, судя по разбуханию экструдата на выходе из капилляра, степень растяжения ПДМС-макромолекул. Однако в отличие от твердых наполнителей частицы мезоморфного ПДЭС при достижении определенных сдвиговых напряжений также способны деформироваться, и их псевдопластическое течение, по-видимому, в некоторой степени влияет на характер течения смеси в целом.

Инверсия фаз легко прослеживается по скачкообразному уменьшению индекса течения и увеличению эффективной вязкости при постоянном напряжении. Переходная область лежит в интервале содержания ПДЭС 40–60 об. %. Ей отвечает сосуществование обоих компонентов смеси в виде более или менее взаимопроникающих фаз. Зависимость вязкости при постоянной скорости сдвига от состава смеси практически линейна в логарифмических координатах и не чувствительна к изменению морфологии смеси.

Изотропизация ПДЭС приводит к уменьшению его вязкости и, как следствие, вязкости смесей. Реологическое поведение смесей аморфных ПДМС и ПДЭС подобно таковому для смесей других аморфных полимеров. Логарифм эффективной вязкости как при постоянном напряжении, так и при постоянной скорости сдвига может быть в хорошем приближении представлен как линейная функция состава смеси. Отличительной чертой смесей аморфных ПДМС и ПДЭС является способность аморфного ПДЭС образовывать мезофазу под действием даже небольших растягивающих напряжений. Этот фактор может оказывать дополнительное влияние на реологические параметры смеси, но его вклад зависит от температуры и приложенного напряжения сдвига.

Введение в смеси небольшого количества блок-сополимера ПДМС–ПДЭС в качестве совмещающей добавки оказывает определенное влияние на их реологические свойства, способствуя приближению вязкости смеси к вязкости компонента, содержащегося в смеси в большем количестве. Такие смеси с мезоморфной ПДЭС-матрицей характеризуются более высокими значениями предела текучести, а в смесях, различных по составу с областью инверсии фаз, формируется более однородная непрерывная матричная фаза.

В аспекте практического использования ПДЭС для оптимизации механических свойств ПДМС-резин особый интерес представляет способность ПДЭС-фазы ориентироваться при течении. Этот вопрос требует дополнительных исследований, особенно в случае небольшого содержания ПДЭС в смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров М.: Химия, 1980.
2. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000.
3. Utracki L.A. Encyclopaedic Dictionary of Commercial Polymer Blends. Toronto, Canada: Chemtec Publ., 1996.
4. Mangaraj D. // Rubber Chem. Technol. 2002. V. 75. № 3. P. 365.
5. Corrish P.J. // Science and Technology of Rubber / Ed. by Eirich F.R. New York: Acad. Press, 1978. P. 489.

6. Roland C.M. // Handbook of Elastomers / Ed. by Brown-mik A.K., Stevens H.L. New York: Marcel Dekker, 2001. P. 197, 227.
7. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
8. Handlos A.A., Baird D.G. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1995. № 1. V. 35. P. 183.
9. Шнейдер Н., Деспер К., Бирс Дж.В. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейн А. М.: Мир, 1981. Гл. 9.
10. Wunderlich B., Grebovicz J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60. № 1. P. 1.
11. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. № 1. P. 127.
12. Ungar N. // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2050.
13. Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Папков В.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1268.
14. Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Дубовик И.И., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 270.
15. Favis B.D. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000. V. 1. Ch. 16.
16. Мирошников Ю.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 1996.
17. Favis B.D., Willis J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2259.
18. Борисенкова Е.К., Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 1. С. 193.
19. Grizzuti N., Buonocore G., Iorio G. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 1. P. 149.
20. Janssene T., Moldenaers P., Mewis J. // J. Rheol. 2003. V. 47. № 4. P. 829.
21. Doi M., Ohta T. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 2. P. 1242.
22. Palierne J.F. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 1. P. 204.
23. Macaubas P.H.P., Demarquette N.R. // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 2543.
24. Kitade S., Ichikawa A., Imura N., Takahashi Y. // J. Rheol. 1997. V. 41. № 5. P. 1039.
25. Ziegler V., Wolf B.A. // J. Rheol. 1999. V. 43. № 4. P. 1033.
26. Janssene T., Mewis J., Moldenaers P., Minale M., Maffettone P.L. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2000. V. 93. № 1. P. 153.
27. Tsung-Tang Hsieh, Carlos Tiu, George P. Simon, Ru Yu.Wu. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. V. 86. № 1–2. P. 15.
28. Liquid-Crystalline Polymers / Ed. by Brostow W., Dzie-mianowicz T.S., Hess M., Kosfeld R., In Wiess R.A., Ober C.K. Washington: ACS Symp. Ser., 1990. Ch. 28. P. 435.
29. Roetting O., Hinichen G. // Adv. Polym. Technol. 1994. № 13. P. 57.
30. Riise B.L., Mikler N., Denn M.M. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. V. 86. № 1–2. P. 3.
31. Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Antipov E.M., Parsamyan I.L., Plate N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 2. P. 363.
32. Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1809.
33. Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Купцов С.А., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1823.
34. Папков В.С., Васильев В.Г., Бузин М.И., Дубовик И.И., Ильина М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 330.
35. Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Литвинов И.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1505.
36. Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
37. Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
38. Годовский Ю.К., Папков В.С. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. академика Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. Гл. 4.
39. Папков В.С., Годовский Ю.К., Свистунов В.С., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1577.
40. Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А. // Пласт. массы. 1963. № 10. С. 45.
41. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
42. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров М.: Химия, 1977.
43. Cason N. // Rheology of Disperse Systems / Ed. by Mill C.C. New York: Pergamon Press, 1959. P. 84.

44. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.
45. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
46. X. ван Оуэн // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Гл. 7.
47. Mollenberg A.R. Doctor Theses: Columnar Morphologies of Polysiloxane and Their Block Copolymers. Ulm: University Ulm, 1997.
48. Северс Э.Т. Реология полимеров. М.: Химия, 1966.
49. Раувендааль К. // Экструзия полимеров / Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. Спб.: Профессия, 2006.
50. Muir M.C., Porter R.S. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 83.
51. Пол Д. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 2. Гл. 12.
52. Papkov V.S., Kvachev Yu.P. // Progress in Colloid and Polymer Science / Ed by Kilian H.-G., Lagaly G. Darmstadt: Steinkopff Verlag; New York: Springer Verlag, 1989. V. 80. P. 221.
53. Papkov V., Turetski A., Geradus J., Möller M. // Int. J. Polym. Mater. 2002. V. 51. № 4. P. 369.
54. Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.

Rheological Properties of Poly(dimethylsiloxane)–Poly(diethylsiloxane) Blends

E. M. Chaika, V. G. Vasil'ev, and V. S. Papkov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: echaika@ineos.ac.ru

Abstract—The rheological behavior of poly(dimethylsiloxane)–poly(diethylsiloxane) blends in the range 20 to 100°C, including the region of existence of poly(diethylsiloxane) in mesomorphic and amorphous states has been studied by capillary viscometry. The flow of these blends within the studied shear stress interval between 10³ and 10⁵ Pa obeys the power law. If poly(diethylsiloxane) occurs in the mesomorphic state and serves as a matrix, the blends behave as viscoplastic bodies and feature the yield stress. The flow of these blends is accompanied by an appreciable orientation of the poly(diethylsiloxane) phase. Blends in which the mesomorphic poly(diethylsiloxane) is a disperse phase flow as abnormally viscous fluids in which poly(diethylsiloxane) plays the role of a structuring filler. The isotropization of poly(diethylsiloxane) leads to a reduction in its viscosity and, accordingly, in the viscosity of the blend. The logarithm of the effective viscosity of such blends both at the constant shear rate and constant shear stress is the linear function of their composition. The addition of poly(diethylsiloxane) to poly(dimethylsiloxane) strongly affects the degree of swelling of an extrudate at the exit of a capillary, and this parameter depends on the phase state of poly(diethylsiloxane) and its content in the blend. Upon incorporation of a small amount of a poly(dimethylsiloxane)–poly(diethylsiloxane) block copolymer (compatibilizer) into the blend, the viscosity of the blend approaches that of the predominant component. This phenomenon is apparently related to the fact that the block copolymer facilitates development of a more uniform morphology of the blend, in particular, the continuous dispersion phase. This factor along with the specifics of the deformational behavior of poly(diethylsiloxane) also manifests itself during drawing and subsequent shrinkage of crosslinked resins prepared from the blends under study.