

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

VI. НЕКОТОРЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

*Ю. С. Липатов **

Исследование свойств растворов полимеров в присутствии наполнителей представляет большой практический интерес для лакокрасочной промышленности, промышленности армированных пластиков и пр. Между тем, исследованию свойств таких растворов посвящено относительно небольшое число работ. Наиболее существенные результаты в исследовании этой проблемы принадлежат Ребиндера и сотр. [1, 2, 3]. В последнее время сильно возрос интерес к свойствам суспензий неорганических веществ в растворах полимеров или в связующих смолах, что связано с широким применением таких суспензий [4]. Было установлено, что введение наполнителя в раствор или смолу приводит к возникновению тиксотропных свойств, а введение в мономер — к изменению свойств получаемого после полимеризации полимера [5, 6, 7].

В свете изложенного представляло интерес исследовать влияние тонкодисперсного стеклянного порошка на некоторые реологические свойства растворов полимеров. Такое исследование должно дать определенные сведения о характере структурообразования в растворах и о взаимодействии между наполнителем и полимером, определяющим усиливающее действие [2].

Выбор объектов исследования был продиктован интересом к сопоставлению условий взаимодействия полимеров с наполнителями в случаях, когда полимер находится в растворе или в твердом состоянии. Для исследования были взяты водные растворы желатины, как полимера, адгезия которого к стеклу очень велика и который легко образует структурированные растворы, растворы поливинилового спирта, также склонного к структурообразованию за счет возникновения межмолекулярных водородных связей, и бензольные растворы полистирола как полимера, не склонного к структурообразованию в данном растворителе и имеющего слабую адгезию к стеклу. Мы исследовали также суспензии стекла в некоторых полизэфиролакатах, применяемых в качестве связующих для стеклопластиков [8].

Методика эксперимента

Вязкость разбавленных растворов определяли с помощью вискозиметра типа Остwalda для летучих растворителей. Время истечения воды при 22° составляло 93 сек. Были определены вязкости водных растворов желатины при концентрациях 0,05—0,5% и поливинилового спирта при концентрациях 0,1—1% в присутствии добавок стекла 10—50% от веса полимера в растворе.

* Экспериментальная часть работы выполнена М. Г. Барковской.

Вязкости концентрированных растворов желатины, поливинилового спирта, полистиrola и полиэфиракрилатов определяли с помощью реовискозиметра Геппльера при температуре 22° (для растворов желатины — при 29°).

При помощи реовискозиметра Геппльера были получены кривые зависимости скорости течения от величины действующей нагрузки ($s/t - P$), на основании которых были определены величины эффективной вязкости исследованных систем ($\eta_{\text{эфф}}$). Все измерения проводили на одном и том же растворе, к которому последовательно добавляли необходимые количества наполнителя. Измерение вязкости проводили через 10 мин. после приготовления суспензии. Специальными опытами было установлено, что при повторных измерениях вязкости, следующих одно за другим, наблюдается постепенное снижение вязкости до достижения более или менее постоянного значения, указывающее на тиксотропный характер приготавляемых суспензий. Ниже в скобках приводятся данные первых измерений вязкости.

Примененные полимеры не подвергали какой-либо специальной очистке. Стеклянny порошок готовили путем размола стекла в ступке и затем в шаровой мельнице в течение 24—36 час. с последующим просеиванием через сито, содержащее 13900 отверстий на 1 см².

Результаты измерений

1. Концентрированные растворы. а) Растворы желатины
Для растворов желатины концентраций от 1 до 7% при добавках стекла в количестве от 1 до 50% от веса полимера были получены кривые зависимости скорости течения s/t от нагрузки P (в Г/см²), пропорциональной напряжению сдвига. На рис. 1 такие зависимости представлены для 4%-ного раствора желатины. Соответствующие кривые для растворов других концентраций имеют аналогичный вид с тем отличием, что при

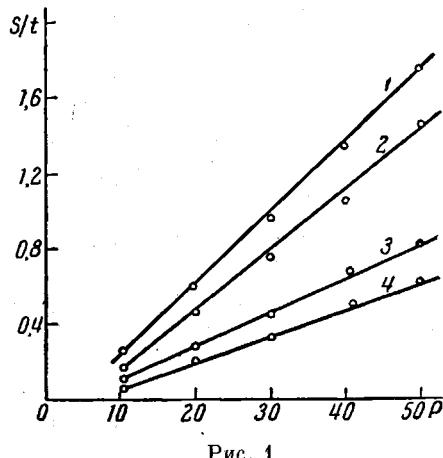


Рис. 1

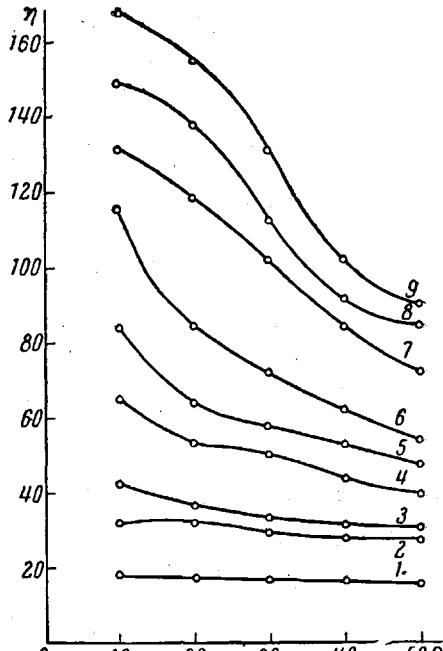


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости течения от напряжения сдвига для 4%-ных растворов желатины в присутствии различных количеств наполнителя:
1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 20%

Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости (слуз) от напряжения для 5%-ного раствора желатины в присутствии наполнителя:
1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 30; 8 — 40; 9 — 50%

более высоких концентрациях в присутствии большого количества наполнителя наблюдается некоторое отклонение от линейности при больших напряжениях. На рис. 2 приведены зависимости эффективной вязкости от величины действующей нагрузки для 5%-ного раствора желатины.

Как видно из рис. 1 и 2, зависимости скорости течения от нагрузки являются практически линейными, а зависимости эффективной вязкости от нагрузки указывают на ее сильное уменьшение с ростом напряжения сдвига. Аналогичные кривые были получены для растворов всех исследованных концентраций. Эти данные указывают на то, что исследованные

Таблица 1

Условный предел текучести* и пластическая вязкость растворов желатины в присутствии стеклянного порошка

Содержание стеклянного порошка г/з полимера	Концентрация растворов желатины, %			
	1		4	
	P_k	$\eta_{\text{пласт}}$	P_k	$\eta_{\text{пласт}}$
0,0	0,77	9,23	2,2	29,64
0,1	1,0	15,57	4,0	71,4
0,3	1,8	13,4	3,6	96
0,5	1,1	13,9	1,03	104,2

* Приведенное в таблице значение P_k является величиной, пропорциональной истинной, так как при расчете по формуле использовались значения нагрузок на реовискосизиметре.

системы являются структурированными. Вместе с тем линейность зависимостей s/t от P в исследованной области напряжений, отвечающей нагрузке на реовискосизиметре до 50 г, и то обстоятельство, что соответствующие прямые линии отсекают на оси напряжений некоторый отрезок, позволяют считать, что в данном случае мы имеем дело с течением, с постоянной пластической вязкостью и что систему можно охарактеризовать условным пределом текучести [3]. Ограниченные возможности методики не позволили нам снять всю кривую течения, характеризующуюся тремя участками. Если, однако, считать, что в указанной области напряжений проявляется пластическое течение, то мы можем по формуле [3]

$$\eta_{\text{эфф}} = \eta_{\text{пласт}} \frac{P}{P - P_k}$$

рассчитать предел текучести P_k и величину пластической вязкости. Проведенные таким образом расчеты показали, что с увеличением содержания стекла в растворе происходит изменение обеих величин. Соответствующие данные для растворов желатины концентрации 1 и 4 % приведены в табл. 1.

Рассматривая данные о влиянии наполнителя на вязкость, следует прежде всего отметить, что введение наполнителя приводит к росту и

Таблица 2

Значения отношения эффективных вязкостей при различающихся в 5 раз напряжениях сдвига для растворов и полизэфиролакрилатов в присутствии стеклянного порошка

Содержание стеклянного порошка, % от веса полимера в растворе	Концентрация раствора, %				
	1	3	5	7	9
Растворы желатины					
0	1,25	1,43	1,11	1,43	
1	1,20	1,43	1,20	1,53	
3	1,55	1,72	1,40	1,28	
5	1,50	1,57	1,66	1,74	
10	1,59	1,40	1,76	—	
20	1,43	1,40	2,14	—	
30	1,49	1,48	1,84	—	
40	1,58	1,58	1,79	—	
50	1,47	1,69	1,87	—	
Растворы поливинилового спирта					
0	1,50	1,30	1,33	1,42	1,75
1	1,35	1,24	1,35	1,37	1,59
3	1,54	1,26	1,55	1,37	1,62
5	1,62	1,29	1,84	1,57	1,69
10	1,52	1,30	2,0	1,64	1,45
20	1,78	1,33	2,5	1,60	1,41
30	1,62	1,29	2,5	1,62	1,70
40	1,62	1,29	2,5	1,62	1,65
50	1,62	1,31	2,42	1,65	1,60
Полизэфиролакрилаты МГФ-9, МГФ-11					
0	1,34	1,22			
1	1,40	1,20			
3	1,29	1,38			
5	1,37	1,28			
10	1,31	1,28			
20	1,35	1,28			
30	1,31	1,28			
40	1,40	1,27			
50	1,33	1,18			

эффективной и пластической вязкости раствора. Если при этом оценивать степень разрушения структуры раствора по величине изменения эффективной вязкости при изменении напряжения сдвига в 5 раз, то, как видно из рис. 2 и данных табл. 2, эти изменения не одинаковы для растворов разных концентраций. С увеличением содержания наполнителя в растворе наблюдается постепенное увеличение степени разрушения структуры, сказывающееся в большем падении эффективной вязкости с ростом напряжения. Таким образом, очевидно, что в присутствии

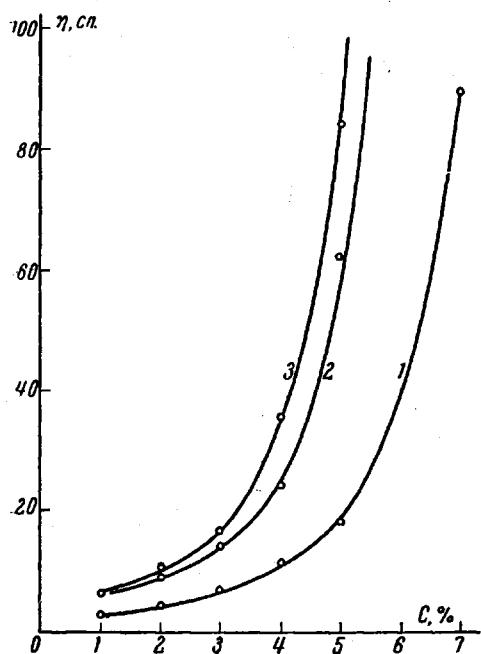


Рис. 3

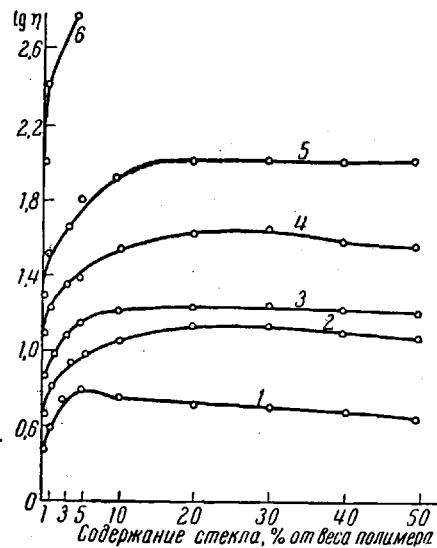


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости растворов желатины (спаг) в присутствии наполнителя от концентрации:

1 — 0; 2 — 5; 3 — 10% наполнителя

Рис. 4. Влияние содержания наполнителя на вязкость растворов желатины:

1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5 — 5; 6 — 7%

наполнителя в растворе не возникают более прочные структуры, поддающиеся разрушению с большим трудом, по сравнению со структурами, возникающими в отсутствие наполнителя. Наполнитель приводит лишь к дополнительному структурированию, вызывающему возрастание эффективной вязкости. Но взаимодействие между макромолекулами полимера в растворе и частицами наполнителя не является достаточно сильным и не приводит к образованию более прочной сетки.

Построенные нами на основании полученных данных кривые зависимости вязкости от концентрации в присутствии различных количеств наполнителя (рис. 3) показывают, что при введении наполнителя процесс структурирования раствора начинается при меньших концентрациях.

Представляет интерес выяснить характер влияния содержания наполнителя на вязкость растворов (рис. 4). Наибольшее влияние на вязкость оказывает введение относительно небольших количеств наполнителя. С увеличением его количества эффективность наполнителя как структурирующей добавки сильно снижается. Далее, влияние наполнителя на вязкость различно для растворов разной концентрации. Так, для 1%-ного раствора имеется максимум вязкости при содержании наполнителя 5% от веса полимера, для 4%-ного раствора рост вязкости

прекращается с содержания наполнителя 20%, а для 5%-ного раствора наблюдается постоянный рост вязкости с ростом содержания наполнителя. Следовательно, характер взаимодействия полимера с наполнителем зависит не только от его содержания в системе, но и от концентрации полимера в растворе.

б) Поливиниловый спирт. Исследования, аналогичные проведенным для растворов желатины, были проведены также для водных ра-

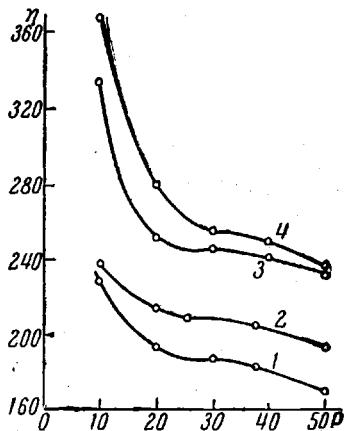


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости (*спута*) от напряжения для 7%-ного раствора поливинилового спирта в присутствии наполнителя:

1 — 0; 2 — 3; 3 — 10; 4 — 50%

Рис. 6. Зависимость вязкости полизэфиракрилатов от содержания наполнителя:

1 — МГФ-9; 2 — МГФ-11

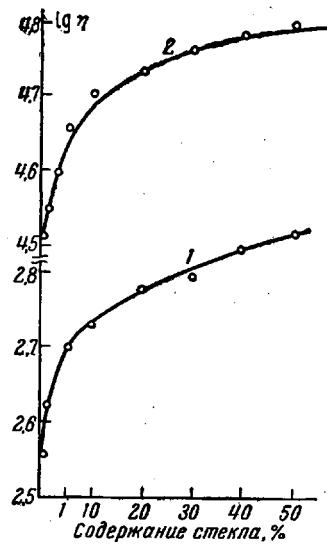


Рис. 6

волов поливинилового спирта концентрации от 1 до 9% с добавками стеклянного порошка от 1 до 50% от веса полимера. Для этих растворов в основном наблюдаются те же закономерности изменения эффективной вязкости с повышением содержания наполнителя с ростом напряжения сдвига (рис. 5, табл. 2). В этом случае также существует некоторый предел текучести. Однако в отличие от растворов желатины введение наполнителя в количестве более 10% практически уже не приводит к дальнейшему росту эффективной вязкости в исследованной нами области концентраций. Это может быть связано с тем, что растворы поливинилового спирта менее склонны к структурированию, чем растворы желатины, а взаимодействие макромолекул с частицами наполнителя слабее. Увеличение содержания наполнителя, вызывая рост эффективной вязкости, приводит одновременно к уменьшению прочности структурной сетки (табл. 2).

в) Полизэфиракрилаты. Известно, что введение наполнителей в полизэфирные композиции, применяемые при производстве стеклопластиков, приводит к приданию им необходимых свойств. Нами было исследовано влияние введения стеклянного порошка на вязкость олигомерных полизэфиракрилатов, представляющих собой продукты конденсационной теломеризации [9] диэтиленгликоля, фталевого ангидрида и метакриловой кислоты. Мы применили технические зингибированные продукты молекулярных весов 2516 и 3126 (технические наименования МГФ-9 и МГФ-11). На рис. 6 приведены зависимости вязкости полизэфиракрилатов от содержания наполнителя, из которых следует, что и в этом случае

введение наполнителя приводит к возрастанию вязкости, которое становится заметным уже при содержании наполнителя 5%. Дальнейший рост вязкости происходит с меньшей скоростью. Зависимость вязкости от напряжения сдвига указывает на то, что некоторое структурирование имеет место и в самих полиэфиракрилатах (табл. 2). Введение наполнителя приводит к дополнительному структурированию, однако прочность связи с частицами наполнителя, очевидно, не превышает прочности межмолекулярных связей, так как изменения вязкости с напряжением сдвига одинаковы как для исходных полимеров, так и для суспензий.

г) Растворы полистирола в бензоле. Нами были исследованы вязкости растворов полистирола в бензоле при концентрациях полистирола до 17%. Отсутствие склонности к структурированию в бензольных растворах полистирола и слабое взаимодействие с частицами наполнителя приводило к тому, что в отличие от рассмотренных выше случаев имело место очень быстрое оседание частиц наполнителя, в результате чего невозможно было введение наполнителя в количестве выше 5%. Оседание частиц имело место и в предыдущих случаях, но оно было незначительно за время проведения измерений. Оседание препятствовало определению вязкостей суспензий до концентраций полимера в растворе 12—17%, где в силу высоких вязкостей оседание частиц было уже невелико. В таких концентрированных растворах влияние наполнителя на свойства также аналогично уже рассмотренному выше.

2. Разбавленные растворы. С целью получения сведений о характере взаимодействия макромолекул в растворах с поверхностью частиц наполнителя в условиях, не осложненных явлениями структурообразования, нами были проведены измерения вязкостей разбавленных растворов полимеров в присутствии того же наполнителя. Эти измерения были проведены для растворов желатины концентрации 0,05—0,5% и поливинилового спирта 0,1—1%. Содержание стеклянного порошка изменяли вплоть до 50% от веса полимера в растворе. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Удельные вязкости водных растворов желатины и поливинилового спирта в присутствии стеклянного порошка

Содержание стеклянного порошка, % от веса полимера	Концентрация раствора, %					
	0,1		0,3		0,5	
	$\eta_{оп}^*$	$\eta_{расч}^{**}$	$\eta_{оп}$	$\eta_{расч}$	$\eta_{оп}$	$\eta_{расч}$
Растворы желатины						
0	0,098		0,240		0,461	—
10	0,137	0,0981	0,244	0,2403	0,464	0,4615
20	0,148	0,0982	0,250	0,2406	0,470	0,462
30	0,144	0,0983	0,257	0,2409	0,477	0,4625
50	0,150	0,0985	0,261	0,2415	0,485	0,4635
Растворы поливинилового спирта						
0	0,130		0,480		0,935	
10	0,135	0,1301	0,483	0,4803	0,940	0,9355
20	0,140	0,1302	0,491	0,4806	0,948	0,940
30	0,149	0,1303	0,496	0,4809	0,950	0,950
50	0,152	0,1305	0,500	0,4815	0,957	0,960

* $\eta_{оп}$ — опытное значение. ** $\eta_{расч}$ — вычисленное по уравнению Эйнштейна.

Обсуждение результатов

Полученные нами данные показывают, что исследованные растворы полимеров в присутствии наполнителя являются структурированными системами. Возникновение структур в растворах обусловлено общими

причинами, вызывающими структурообразование в растворах полимеров [3, 10]. Поведение исследованных систем, очевидно, может быть описано как поведение жидкокристаллических систем [3]. Введение наполнителя приводит к усилению структурирования раствора, что согласуется с представлениями, развитыми Ребиндером [3]. Большие изменения вязкости, наблюдающиеся при изменении напряжения сдвига в исследованных нами системах, указывают на то, что возникающие структуры носят тиксотропный характер, причем степень тиксотропности возрастает с ростом содержания наполнителя. Исходные растворы, однако, также являются структурированными. При этом на основании полученных нами данных можно заключить, что структурная сетка исходного раствора, образованная за счет взаимодействия макромолекул друг с другом, является более прочной, чем сетка, возникающая при введении наполнителя, так как степень ее разрушения при изменении напряжения сдвига меньше, чем для растворов в присутствии наполнителя. Таким образом, можно считать, что введение в растворы наполнителя (стеклянного порошка) приводит к увеличению общей степени структурированности системы в результате того, что частицы наполнителя становятся дополнительными узлами уже существующей в растворе структурной сетки. Дополнительные узлы являются менее прочными. Мы полагаем, что это связано с тем, что растворитель (вода) препятствует образованию прочных связей между частицами наполнителя и молекулами полимера. Известно, что стекло активно взаимодействует с водой. Адсорбционный слой воды на поверхности частиц стеклянного наполнителя препятствует образованию прочных связей между наполнителем и полимером, и взаимодействие осуществляется через тонкую остаточную прослойку растворителя. Такое взаимодействие, естественно, не может быть прочным. Это соответствует полученным ранее [11] данным об адсорбции желатины из водных растворов на поверхности стекловолокна. Конкуренция за места на поверхности между растворителем и полимером приводит к тому, что влияние наполнителя на вязкость оказывается более заметно в концентрированных растворах, где такая конкуренция уменьшена и во взаимодействии участвуют не отдельные макромолекулы, а их вторичные структурные образования. Наибольшее влияние первых количеств стекла может быть связано с более равномерным его распределением в растворе, в результате чего создаются лучшие условия для смачивания частиц. При больших концентрациях наполнителя вследствие взаимодействия его частиц

Таблица 4

Вязкости растворов полимеров (в сантимпуазах) в отсутствие ($\eta_{p=p}$) и в присутствии (η_{hp}) 5% наполнителя

Концентрация раствора полимера, %	$\eta_{p=p}$	η_{hp}	$\eta_{hp}/\eta_{p=p}$	Концентрация раствора полимера, %	$\eta_{p=p}$	η_{hp}	$\eta_{hp}/\eta_{p=p}$
Растворы поливинилового спирта							
1	8,1	12,6	1,56	1	3,0	6,3	2,1
2	21,4	27,8	1,30	2	4,2	9,6	2,28
3	47,6	53,4	1,12	3	6,9	14,05	2,06
4	87,2	94,7	1,08	4	11,4	24,2	2,12
5	112	154	1,38	5	18,0	64,7	3,6
7	229	320	1,40	7	90	648	7,2
Растворы желатины							

друг с другом часть поверхности исключается из взаимодействия с полимером и не участвует в образовании дополнительной сетки. Для желатины дополнительная сетка становится тем более частой, чем выше концентрация раствора. Для менее склонного к структурированию поливинилового спирта все эффекты влияния наполнителя выражены слабее.

Эти представления до некоторой степени подтверждаются данными табл. 4. Очевидно, что различиями в степени структурированности исходного раствора объясняются также различные изменения вязкости растворов разной концентрации с изменением содержания наполнителя. Подобные явления происходят, очевидно, и для суспензий наполнителя в полизифир-акрилатах.

Особый интерес представляют данные о вязкости разбавленных растворов. Можно было ожидать независимого поведения частиц наполнителя в суспензии и молекул полимера в растворе. В этом случае вязкость раствора складывалась бы из вязкости суспензии, определяемой законом Эйнштейна, и вязкости собственно раствора полимера. Для проверки нами были произведены расчеты удельных вязкостей водных суспензий для различных количеств стеклянного порошка в предположении, что для таких суспензий при относительно небольших количествах стекла (до 0,05%) соблюдаются закон Эйнштейна и расчеты вязкостей суспензий стекла в растворе полимера, который рассматривали как дисперсионную среду суспензии. Полученные данные, приведенные в табл. 3, показали, что во всех случаях найденные экспериментально значения вязкостей заметно (с учетом погрешности эксперимента) превосходят расчетные значения, вычисленные в предположении аддитивности вязкостей раствора и суспензии. Таким образом, очевидно, что даже в разбавленных растворах имеет место вполне определенное взаимодействие между частицами наполнителя и макромолекулами, которое может приводить к явлениям агрегации молекул и частиц в результате адсорбционного взаимодействия. Это определяет отклонения вязкости от закона Эйнштейна.

Автор приносит глубокую благодарность В. А. Каргину за предложенную тему исследования.

Выводы

1. На примере водных растворов желатины и поливинилового спирта и бензольных растворов полистирола сравнительно высоких концентраций исследовано влияние добавок тонкодисперсного порошка стекла на некоторые реологические характеристики.
2. Установлено, что введение наполнителя приводит к значительному повышению структурной вязкости и возникновению тиксотропных структур, прочность которых меньше прочности исходной структурной сетки раствора.
3. Установлено, что наибольшее влияние на вязкость оказывает введение 5—10% стекла от веса полимера в растворе, после чего возрастание эффективной вязкости становится менее заметным.
4. Введение стеклянного порошка в полизифир-акрилаты МГФ-9 и МГФ-11 также приводит к повышению эффективной вязкости и возникновению тиксотропных структур.
5. Высказано предположение, что наблюдаемые эффекты связаны с образованием дополнительных узлов пространственной сетки раствора, возникающих в результате адсорбционного взаимодействия молекул полимера с частицами наполнителя.
6. На основании исследования вязкостей растворов желатины и поливинилового спирта при концентрациях не выше 1% в присутствии наполнителя установлено, что введение наполнителя и в разбавленном растворе приводит к повышению вязкости, превышающему рост вязкости, рассчитанный на основании уравнения Эйнштейна.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 49, 354, 1946.
2. Я. Б. Арон, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 52, 235, 1946.
3. П. А. Ребиндер, Л. В. Иванова-Чумакова, Успехи химии и технологии полимеров, вып. 2, Госхимиздат, 1959.
4. Стеклопластики, под ред. Моргана. Изд. ин. лит., 1961.
5. П. И. Зубов, Н. Ф. Пропшлякова, Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, 13, 1960.
6. Г. А. Штрайхман, И. М. Альшиц, И. А. Жидобина, Г. Г. Лучко, Ж. прикл. хим., 33, 2586, 1960.
7. И. А. Усков, Высокомолек. соед., 2, 200, 1960.
8. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, № 2, 12, 1960.
9. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
10. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Пропшлякова, Успехи химии, 30, 513, 1961.
11. Ю. С. Липатов, Н. Г. Перышкина, Я. П. Василенко, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 4, 596, 1962.

STUDIES OF POLYMER—FILLER INTERACTION. VI. SOME RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF FILLERS

Yu. S. Lipatov

Summary

The properties of concentrated aqueous solutions of gelatin and polyvinyl alcohol and of benzene solutions of polystyrene in the presence of finely disperse glass powder as filler have been studied by the Hoppler rheoviscometer. The filler has been found to considerably augment the effective viscosity and to lead to the formation of thixotropic structures, the strength of which is less than that of the initial structural network of the solution. The highest effect on the viscosity is exerted by the glass in amounts 5–10% of the weight of the polymer in the solution, following which the increase in effective viscosity of the solution becomes less appreciable. The observed effects are explained by formation of additional crosslinks in the three-dimensional network of the solution as a result of the adsorptive interaction between the molecules or aggregates of the polymer and the filler particles. The viscosity studies of dilute solutions of gelatin and polyvinyl alcohol in the presence of the filler showed that in this case also an increase in viscosity of the solution takes place exceeding that calculated on the basis of Einstein's law for suspensions.