

УДК 536.4:532.77

**ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ
РАСТВОР ОЛИГОМЕРА — НАПОЛНИТЕЛЬ**

B. П. Захарычев, П. И. Ермилов

В последнее время большое внимание уделяется проблеме установления взаимосвязи между температурными переходами и структурообразованием в полимерных системах. В этой связи под температурным переходом понимают [1] изменение характера температурной зависимости некоторых измеряемых свойств системы, обусловленное изменением структуры полимера. Показано [1], что для аморфных полимеров выше температуры стеклования характерен переход T_g , соответствующий превращению одного жидкого состояния в другое. Появление T_g объясняется уменьшением межмолекулярного взаимодействия, увеличением подвижности и свободного объема полимерных цепей. Можно предполагать, что высокотемпературный переход связан с разрушением вторичных надмолекулярных образований.

Переход того же характера обнаружен нами [2] на температурных зависимостях вязкости η и электропроводности κ олигомера (алкидная смола 90) и его растворов в различных растворителях. Независимо от применяемого метода исследования и вида растворителя область T_g находится в интервале температур 30—50°. Излом на зависимостях $\lg \eta$ и $\lg \kappa$ от $1/T$ в области 40—45° характерен также для других исследованных олигомеров (пентафталевые и эпоксидные смолы). При T_g происходит уменьшение значений эффективных энергий активации вязкого течения E_η и электропроводности E_κ растворов (особенно концентрированных), вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия и коренных изменений характера структурообразования.

Определенные сведения о природе существующего температурного перехода можно получить при изучении структурообразования в наполненных растворах полимеров. Считают [3], что процессы структурообразования в таких суспензиях и наполненных блочных полимерах адекватны. В первом случае осуществляется более быстрое перераспределение макромолекул и их вторичных образований и формирование на поверхности частиц наполнителя достаточно толстых адсорбционных стабилизирующих слоев. Свойства таких слоев зависят от степени структурирования исходного раствора, размера и характера вторичных надмолекулярных образований, типа агрегатов, пачек и т. п. [4—7]. При толщине слоев, соизмеримой с размерами частиц наполнителя, структура адсорбированного полимера полностью определяет механизм структурообразования и свойства наполненных дисперсий. В этой связи необходимо исследовать влияние наполнения на характер температурных зависимостей вязкоупругих свойств полимерных систем. Недавно [8] в наполненных полимерных системах обнаружен высокотемпературный переход, совпадающий по величине с T_g для тех же полимеров без наполнителя [1]. Это согласуется с результатами работ [9, 10], в которых показано, что количество высокодисперсного наполнителя не оказывает влияния на величину E_η полимера. Механизм течения исходного полимера и его наполненных смесей практически одинаков.

В данной работе на примере алкидной смолы 90 [2] исследованы температурные зависимости вязкости наполненных растворов олигомера и определены значения E_η . Изучено влияние температуры на скорость диспергирования и смачивание наполнителя, которые определяются поверхностью активностью, характером вторичных структурных образований макромолекул и условиями разрушения надмолекулярных структур в растворе.

Методика эксперимента

Использовали полизэфирную глифталевую смолу, модифицированную касторовым маслом, с теми же характеристиками, что в работе [2]. Растворитель — *m*-ксиол (х.ч.). В качестве дисперсного наполнителя приготовленных растворов смолы применяли пигментную двуокись титана — «рутин» марки РО-2 с удельной поверхностью $S = 7,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (по низкотемпературной адсорбции азота).

Наполнение системы проводили посредством тонкого распределения дисперской фазы на низкочастотном ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 в течение 2–3 мин. до максимального размера частиц 10 мк . Вязкость приготовленных образцов и растворов олигомера определяли на реовискозиметре Хёпплера (при постоянном напряжении $P = 10\text{--}200 \text{ г/см}^2$) и ротационном вискозиметре «Реотест» (при постоянном градиенте скорости сдвига 1300 сек^{-1}) в интервале температур $10\text{--}80^\circ$, с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Изучение смачивания наполнителя растворами олигомера при различных температурах осуществляли на приборе Барбурга по количеству десорбированных газов Q [11], а моделирование процесса диспергирования твердой фазы — на лабораторной бисерной мельнице (скорость вращения мешалки 250 об/мин) по кинетике уменьшения размера частиц, фиксируемого по прибору «Клин».

Результаты и их обсуждение

В работе [2] отмечалось, что при $c > 15\%$ в растворах алкидной смолы 90 начинаются процессы структурообразования, связанные с агрегацией макромолекул и образованием вторичных структур. На рис. 1 пред-

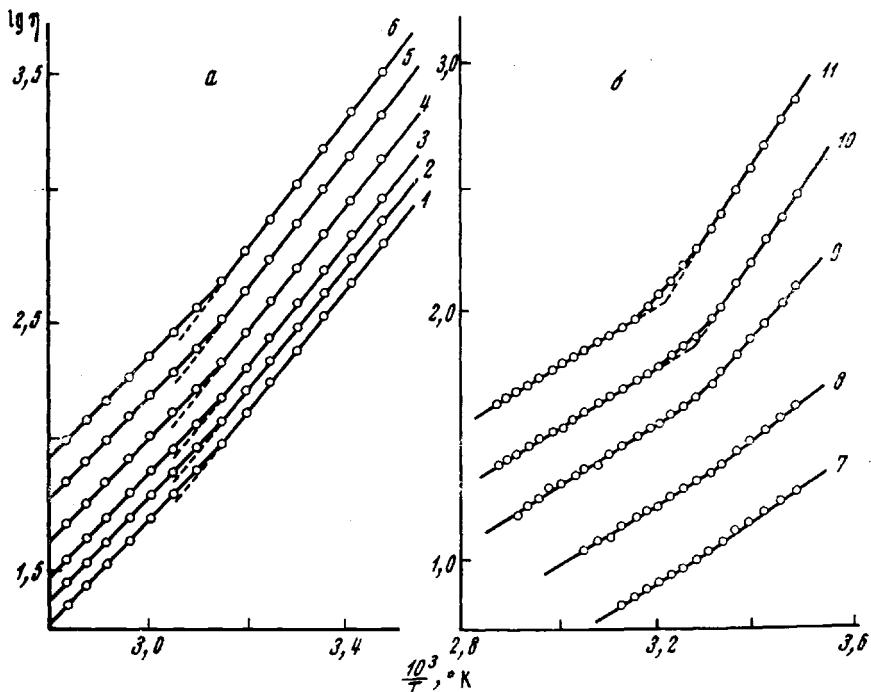


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости концентрированных ($c = 50 \text{ об. \%}$) (a) и разбавленных ($c = 15 \text{ об. \%}$) (b) растворов полиэфирной смолы 90 с $\phi = 0$ (1); 0,04 (2); 0,08 (3); 0,12 (4); 0,16 (5); 0,175 (7); 0,2 (6, 8); 0,225 (9); 0,25 (10) и 0,275 об. долей TiO_2 (11)

ставлены температурные зависимости вязкости концентрированных и разбавленных растворов с различным объемным содержанием (ϕ) высокодисперсного наполнителя. Количество вводимой двуокиси титана не оказывает влияния на положение температурного перехода ($T_a = 42,5^\circ$); его существование обусловлено природой растворенного олигомера. Значения E_η растворов и дисперсий рассчитывали из зависимостей, показанных на рис. 1. Изменение E_η от концентрации наполнителя в дисперсии можно проследить на рис. 2. Степень объемного наполнения ϕ не влияет на значение E_η вплоть до некоторого критического значения Φ_k двуокиси титана. При $\phi = \Phi_k$ относительная доля смолы к наполнителю приблизительно равна 200 мг/г , что соответствует покрытию слоем толщиной $\delta = 0,025 \text{ мк}$, т. е. $0,1$ диаметра частиц $d \text{ TiO}_2$. Эта величина близка к $\delta_k = 0,01 \text{ мк}$ — структурно-механическому барьере, обеспечивающему экранирование сил

притяжения между частицами $d = 0,25 \text{ мк}$ и агрегативную устойчивость дисперсий [12]. При $\varphi \leq \varphi_k$ молекулярный механизм вязкого течения исходного раствора и дисперсий TiO_2 одинаков за счет полной стабилизации разделенных частиц наполнителя. На примере супензий в концентрированных растворах (рис. 1, a) показано, что в случае $\varphi \leq \varphi_k$ значения E_η до и после температурного перехода не зависят от φ . Это согласуется с утверждением, что при температурном переходе происходит коренное изменение структуры олигомера. В условиях $\varphi > \varphi_k$ механизм вязкого течения дисперсий изменяется вследствие формирования на поверхности частиц наполнителя тонких адсорбционных слоев ($\delta \leq \delta_k$), не позволяющих исключить слипание частиц. Нарушение механизма течения сопровождается эффективным взаимодействием частиц друг с другом и образованием дополнительной структурной сетки пигмента.

При изучении температурных зависимостей вязко-текущих свойств наполненных систем удается выделить определенные закономерности структурообразования и оценить изменения структуры олигомеров с температурой. Температурный переход исходного раствора и дисперсий характеризуется изменением межмолекулярного взаимодействия, разрушением вторичных надмолекулярных образований и повышением подвижности макромолекул в растворе. Поверхностная активность молекул определяет эффективность взаимодействия олигомера с твердой поверхностью и характер процессов, происходящих на границе раздела жидкой и твердой фаз: смачивания и диспергирования наполнителя. Таким образом, в результате исследования скорости диспергирования и смачивания двуокиси титана в зависимости от температуры можно констатировать существование вторичных структур макромолекул в растворе.

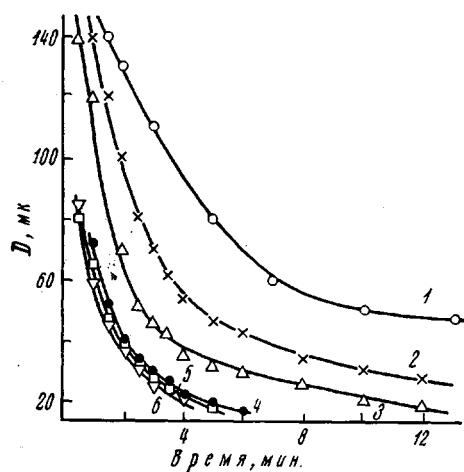


Рис. 3. Кинетика уменьшения максимального размера частиц наполнителя D с $\varphi = 0,2$ об. доли в 50%-ном растворе полиэфирной смолы 90 при 14 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5) и 70° (6)

На рис. 3 представлены кинетические кривые диспергирования частиц двуокиси титана, снятые при различных температурах и количественном составе, соответствующем точке A на рис. 2. При увеличении температуры до 40—50° скорость диспергирования возрастает, что, по-видимому, свидетельствует о повышении поверхностной активности макромолекул

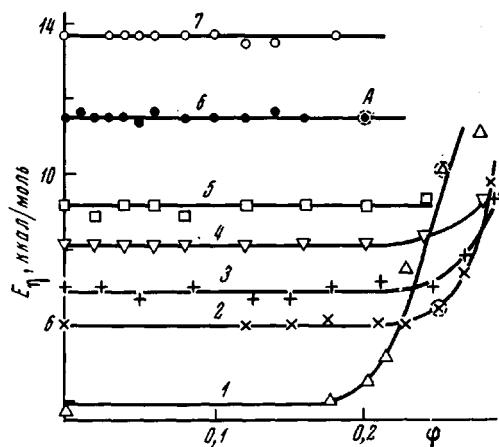


Рис. 2. Зависимость E_η наполненных растворов полиэфирной смолы 90 от φ при концентрации смолы в растворе 15 (1), 25 (2), 30 (3), 35 (4), 40 (5), 50 (6) и 60 об. % (7); $T < T_n$

вследствие разрушения их вторичных образований. Последующее увеличение температуры не приводит к изменению скорости диспергирования частиц в результате полного разрушения надмолекулярных структур и достижения наибольшей поверхностной активности макромолекул. Изменение вязкости той же дисперсии TiO_2 показано на рис. 1, а, кривая 6.

Вязкость суспензии при $T > 40^\circ$ продолжает снижаться, в то время как скорость диспергирования постоянна. Следует указать, что резкое изменение характера процесса

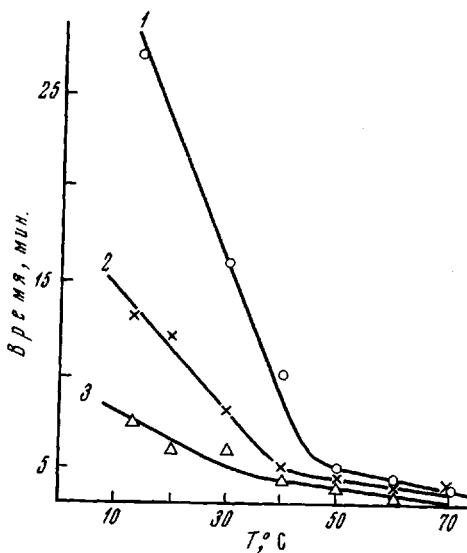


Рис. 4. Зависимость продолжительности диспергирования частиц наполнителя (до 20 мк) в растворах полиэфирной смолы 90 от температуры

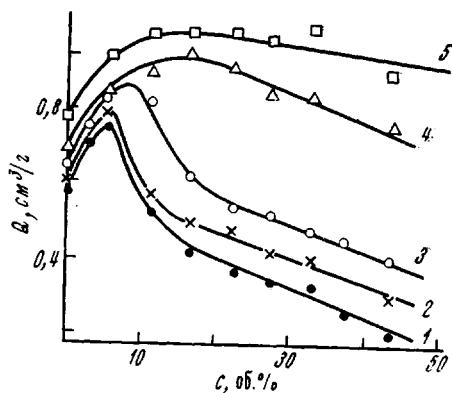


Рис. 5. Влияние концентрации полиэфирной смолы 90 на десорбцию газов с поверхности двуокиси титана при 20° (1); 30° (2), 45° (3); 50° (4) и 60° (5)

диспергирования соответствует температурному переходу, отмеченному на температурной зависимости вязкости.

На рис. 4 отражено влияние температуры и концентрации олигомера в растворе на длительность диспергирования наполнителя. Установленные выше закономерности наблюдаются и для случая дисперсий TiO_2 в более разбавленных растворах. В области температур ниже T_p продолжительность процесса зависит от исходной концентрации олигомера и температуры. Чем ниже концентрация олигомера в растворе, тем меньше проявляется влияние температуры на длительность диспергирования наполнителя (общая степень структурообразования в растворах ниже). При условии $T > T_p$ влияния концентрации и температуры практически не наблюдается.

Следует заключить, что скорость диспергирования твердой фазы определяется характером структурообразования, температурными условиями разрушения вторичных (надмолекулярных) образований полимера в растворах, а не является функцией только вязкости дисперсий. Обнаруженный температурный переход T_p в области 40–50° обусловлен разрушением вторичных структур олигомера — агрегатов, пачек и т. п.

Исследование процесса смачивания (рис. 5) высокодисперсного наполнителя растворами алкидной смолы подтверждает факт полного разрушения вторичных образований олигомера в области температурного перехода. Переход в область $T > T_p$ сопровождается резким увеличением объема десорбируемых с твердой поверхности газов. Кривые 4, 5 стремятся к равновесному положению, не зависящему от исходной концентрации олигомера. Необходимо отметить, что описанные выше закономерности структурообразования для наполненных растворов олигомера полностью подтверждены исследованием электропроводности тех же образцов.

Выводы

1. При изучении температурных зависимостей вязко-текучих свойств наполненных растворов олигомера обнаружен температурный переход в области 40—50°, характеризующий изменение структуры олигомера. Изменение структуры макромолекул в растворе и температурный переход не зависят от степени наполнения.

2. Исследованием влияния температуры на кинетику диспергирования наполнителя и десорбцию газов с его поверхности подтверждено существование температурного перехода в области 40—50°. Переход обусловлен полным разрушением вторичных надмолекулярных образований олигомера.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
22 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Бойер, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968, стр. 305.
2. В. П. Захарычев, В. С. Каверинский, П. И. Ермилов, Высокомолек. соед., Б12, 614, 1970.
3. Е. Д. Яхнин, Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 128.
4. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
5. Ю. С. Липатов, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., 2, 1564, 1960.
6. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, В. П. Максимова, Высокомолек. соед., 2, 1569, 1960.
7. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
8. В. П. Соломко, С. П. Пасько, Н. Ф. Вовкотруб, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., Б11, 783, 1969.
9. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Коллоидн. ж., 24, 121, 1962; 27, 473, 1965.
10. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, Коллоидн. ж., 28, 171, 1966.
11. П. И. Ермилов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 4, 23.
12. V. T. Crowsl, J. Oil and Colour. Chemists Assoc., 50, 1023, 1967.

TEMPERATURE TRANSITION IN THE OLIGOMER SOLUTION-FILLER SYSTEM

V. P. Zakharychev, P. I. Ermilov

Summary

A study has been made of the temperature dependences of alkyd resin solutions with functional groups —OH, —COOH containing different amounts of filler and the apparent activation energies of viscous flow have been determined. A temperature transition has been observed, which characterizes the change in the oligomer structure in solution and can be accounted for by maximum mobility of macromolecules. The temperature transition and the activation energy do not depend on the filler amount. The study of the temperature dependence of the kinetics of filler dispersion and wetting supports the existence of the temperature transition in the region 40—50°.
