

УДК 541.64 : 539.55 : 546.284

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ  
НА ВЯЗКОСТЬ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИЭФИР — АЭРОСИЛ

*В. Ф. Шумской, Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк,  
И. П. Гетманчук*

В широком интервале скоростей сдвига при различных температурах исследована вязкость полиэфира и его раствора в стироле, содержащих различные количества немодифицированного и модифицированного аэросила. Показано, что модификация аэросила путем прививки на его поверхности молекул гликолов одного гомологического ряда приводит к резкому изменению вязкостных свойств наполненных олигомерных систем, связанному с наличием в таких смесях сплошной структурной сетки наполнителя. Предел текучести наполненного модифицированным аэросилом раствора полиэфира на порядок величины выше предела текучести системы с немодифицированным аэросилом. Произведена оценка толщины граничного слоя полиэфира на твердых частицах.

При изучении вязкостных свойств наполненных аэросилом олигомерных полиэфиров [1] было показано, что аэросил не образует структурной сетки, и такая дисперсная система ведет себя как ньютоновская жидкость в широком диапазоне скоростей сдвига вплоть до 10 об. % содержания аэросила в системе. В то же время введение в олигомер такого «неактивного» наполнителя, как мелкодисперсный стеклянный порошок в присутствии низкомолекулярной углеводородной среды (растворителя) [2] приводит к резкому изменению вязкостных свойств, связанному с наличием в системе подвижной тиксотропной структурной сетки. Структурная сетка в этом случае обусловлена молекулярными силами сцепления, связывающими частицы стеклянного порошка между собой через тонкие остаточные прослойки низкомолекулярной углеводородной среды [2, 3]. Таким образом, одним из возможных методов придания наполненной олигомерной системе реологических свойств, характерных для обычных пластичных дисперсных систем (см., например, [4–6]), является введение в дисперсную олигомерную систему с «неактивным» наполнителем низкомолекулярной углеводородной среды.

В последнее время для изменения свойств дисперсных систем широко используют модификацию поверхности твердого наполнителя. Например, известно пластифицирующее влияние на наполненные полимеры привитых на поверхности аэросила гликолов одного гомологического ряда [7]. Такая модификация поверхности наполнителя должна оказать существенное влияние и на реологические свойства наполненных полимерных систем. В литературе отсутствуют систематические экспериментальные данные о влиянии поверхностной модификации наполнителя на реологические свойства наполненных полимеров.

Цель настоящей работы — изучение влияния модификации поверхности аэросила на вязкостные свойства дисперсной системы полиэфир — аэросил в присутствии и отсутствие растворителя.

Объектами исследования служил сложный полиэфир, являющийся основой полиэфирного лака ПЭ-246, и 40%-ный раствор этого полиэфира в стироле. В качестве

наполнителя был взят аэросил марки А-175 с удельной поверхностью  $175 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $A_0$ ) и этот же аэросил, но модифицированный прививкой на его поверхности цепочек этиленгликоля  $A_1$  и диэтленгликоля  $A_2$ . Перед приготовлением наполненных образцов аэросилы  $A_0$ ,  $A_1$  и  $A_2$  предварительно выдерживали в течение 1 суток под вакуумом при  $200^\circ$ . Образцы для исследования получали путем непрерывного перемешивания аэросила в растворе полизфира при комнатной температуре и аэросила в полизфире при  $80^\circ$  в течение 4 час. в специально приготовленной для этой цели герметичной мешалке. Ранее проведенные электронно-микроскопические исследования наполненных аэросилом  $A_0$  полизфиров показали [1], что при таком методе смешения размеры частиц твердой фазы составляют 200–500 Å. Содержание аэросила в системе варьировали от 1 до 10 вес. %. Вязкость исследованных систем измеряли на вискозиметре «Реотест-2» на измерительных узлах цилиндр – цилиндр и конус – плоскость при  $15–120^\circ$  в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига ( $10^{-2}–10^3 \text{ сек}^{-1}$ ).

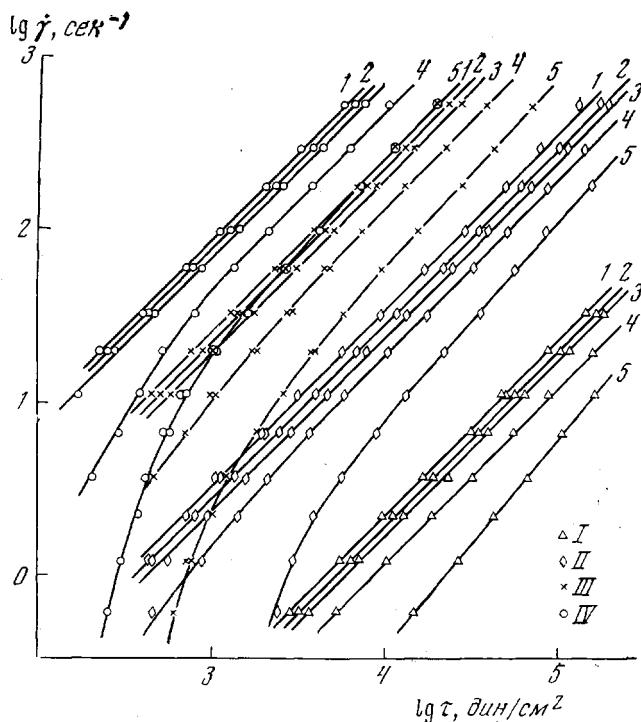


Рис. 1. Кривые течения наполненного полизфира с различным содержанием модифицированного аэросила  $A_2$  при  $60^\circ$  (I),  $80^\circ$  (II),  $100^\circ$  (III) и  $120^\circ$  (IV) и концентрациях аэросила 0 (I); 1 (2); 2 (3); 5 (4) и 10 вес. % (5)

Проведенные исследования показали, что введение в полизфир немодифицированного аэросила  $A_0$  не изменяет ньютоновского характера течения связующего, и весь эффект присутствия аэросила проявляется лишь в закономерном увеличении вязкости системы по мере увеличения концентрации наполнителя. Такой же характер течения был показан ранее [1] и для наполненных олигомерных систем: тетраметиленгликоль — аэросил и этиленгликольадипинат — аэросил. Таким образом, в олигомерной среде немодифицированный аэросил не образует структуры во всяком случае до 10%-ного содержания наполнителя в системе.

Совершенно другая картина наблюдается при введении в полизфир модифицированного аэросила. На рис. 1 в качестве примера показаны кривые течения дисперсий аэросила  $A_2$  в полизфире при различных температурах и концентрациях наполнителя. Видно, что, начиная с концентрации 5 вес. %, наблюдается отклонение от ньютоновского характера течения, слабо заметное при  $60^\circ$  и довольно резко проявляющееся при  $120^\circ$ . Это явление, очевидно, связано с процессами структурообразования аэро-

сила  $A_2$  в олигомерной среде и разрушения структуры по мере увеличения скорости сдвига. При скоростях сдвига выше  $10^2 \text{ сек}^{-1}$  мы имеем дело с системой с полностью (или почти полностью) разрушенной структурой наполнителя, и характер кривых течения ничем не отличается от кривых течения системы полиэфир — аэросил  $A_0$ . На рассмотрении процесса структурообразования модифицированных аэросилов в олигомерной среде мы остановимся ниже, здесь же отметим, что уменьшение вязкости дисперсионной среды при увеличении температуры приводит к тому, что влияние структурного каркаса становится более резко выраженным. Такая же закономерность была обнаружена ранее в работе [8].

Как уже отмечалось выше, введение в дисперсную систему с «неактивным» наполнителем низкомолекулярной углеводородной среды приводит

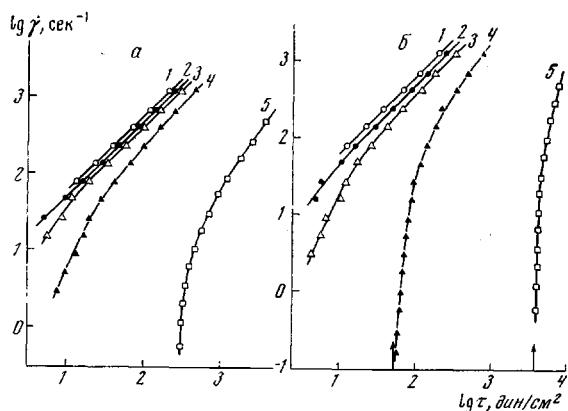


Рис. 2

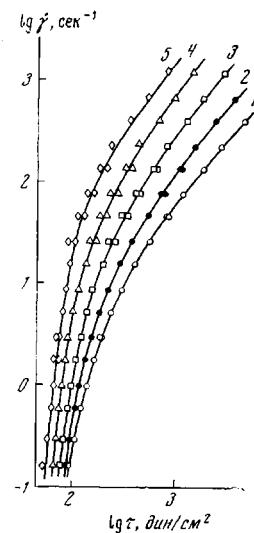


Рис. 3

Рис. 2. Кривые течения наполненного раствора полиэфира при 80° с содержанием аэросила  $A_0$  (а) и  $A_2$  (б) 0(1); 1(2); 2(3); 5(4) и 10 вес. % (5)

Рис. 3. Кривые течения дисперсий аэросила  $A_2$  в стирольном растворе полиэфира при концентрации наполнителя 5 вес. % и температуре 15(1); 25(2); 40(3); 60(4) и 80°(5)

к резкому изменению вязкостных свойств, обусловленному наличием в этом случае в системе структурной сетки наполнителя. Можно предположить, что и в случае немодифицированного аэросила  $A_0$  введение в систему низкомолекулярной углеводородной среды приведет к образованию сетки «неактивного» наполнителя. Действительно, рассмотрение кривых течения для смеси полиэфира и аэросила  $A_0$  в присутствии стирола (рис. 2, а) показывает, что, начиная уже с концентрации 2%, наблюдается отклонение от ньютоновского режима течения, связанного с наличием в такой системе структурной сетки «неактивного» наполнителя. В работе [8] было показано, что для дисперсных систем вообще и для саженаполненных полизобутиленов (полимера и олигомера), в частности, типично наличие на кривых течения вертикальных участков, являющихся следствием резкого падения вязкости в узком диапазоне напряжений сдвига. При этом вертикальный (или почти вертикальный) участок на кривой течения отвечает переходу через предел текучести, когда твердообразная система, течение которой сдерживается сплошной жесткой структурной сеткой наполнителя, разрушается и вследствие этого получается система с почти или, в конечном счете, полностью разрушенной структурой наполнителя, способная к необратимым деформациям. Вертикальные ветви на

кривых течения таких систем развиваются до тем больших скоростей сдвига, чем ниже молекулярная масса полимера (связующего) и выше температура, при которой проводится эксперимент, т. е. чем ниже вязкость дисперсионной среды, так как большая вязкость дисперсионной среды сдерживает проявление структурного каркаса. Это было показано для саженаполненных полизобутиленов [8] и для других дисперсных систем [5, 9, 10]. Такое же поведение обнаружено нами и для дисперсий немодифицированного аэросила  $A_0$  в полизифре в присутствии стирола, модифицированных аэросилов  $A_1$  и  $A_2$  в среде полизифира и особенно четко проявляется для дисперсной системы модифицированный аэросил — раствор полизифира в стироле. Все это хорошо иллюстрируется рис. 2, б и 3, на которых представлены кривые течения смесей модифицированного аэро-

**Расчет параметров уравнения Кессона для 5%-ной смеси раствора полизифира с модифицированным аэросилом  $A_2$  при 80°**

$\tau, \text{дин}/\text{см}^2$	$\tau^{1/2}$	$\dot{\gamma}, \text{сек}^{-1}$	$\eta_{\infty}^* \cdot \dot{\gamma}$	$(\eta_{\infty}^* \cdot \dot{\gamma})^{1/2}$	$K_0$	$\tau_0 = K_0^2$	$\lg \tau_0$
742,0	27,24	1312	600	24,49	2,75	7,56	0,88
468,0	21,63	729	333	18,25	3,38	11,42	1,06
323,5	18,00	437	200	14,14	3,86	14,90	1,17
219,0	14,80	243	111	10,54	4,26	18,15	1,26
170,0	13,04	146	66,6	8,16	4,88	23,81	1,38
135,0	11,62	81,0	37,0	6,08	5,54	30,69	1,49
112,2	10,59	48,6	22,20	4,71	5,88	34,57	1,54
95,6	9,78	27,0	12,34	3,51	6,27	39,31	1,59
87,1	9,33	16,2	7,40	2,72	6,61	43,69	1,64
79,4	8,91	9,0	4,11	2,03	6,88	47,38	1,68
74,2	8,61	5,4	2,47	1,57	7,04	49,59	1,70
69,2	8,32	3,0	1,37	1,17	7,15	51,12	1,71
66,1	8,13	1,8	0,82	0,91	7,22	52,17	1,72
63,1	7,94	1,0	0,46	0,68	7,27	52,85	1,72
60,3	7,75	0,6	0,27	0,52	7,23	52,27	1,72
57,6	7,59	0,3	0,14	0,37	7,22	52,13	1,72
55,0	7,42	0,17	0,08	0,28	7,14	51,12	1,71

\*  $\eta_{\infty} = 0,45 \text{ пуз.}$

сила  $A_2$  и полизифира в присутствии стирола в зависимости от концентрации твердой фазы при 80° (рис. 2, б) и в зависимости от температуры при концентрации 5% (рис. 3).

К сожалению, мы не располагали прямым экспериментальным методом для определения таких напряжений  $\tau_m$  (предела текучести), ниже которых в исследованных системах не обнаруживаются необратимые деформации. Однако аналогичный вид кривых течения с четко выраженным вертикальным участком для исследованных систем и кривых течения для саженаполненных полизобутиленов [8], для которых были экспериментально определены напряжения  $\tau_m$  и которые отвечали напряжениям, соответствующим резкому разрушению структурной сетки (вертикальные участки кривых течения), позволяет нам утверждать, что и смеси модифицированных аэросилов и полизифира в присутствии и отсутствие стирола проявляют свойства пластичных дисперсных систем. Таковыми являются: наличие области ползучести, в которой осуществляется течение с неразрушенной структурой, переход через предел текучести, которому соответствует очень резкое (скачкообразное) уменьшение эффективной вязкости на несколько порядков, и течение с разрушенной структурой, когда напряжения значительно превышают предел текучести, и вязкость системы по порядку величины приближается к вязкости дисперсионной среды.

Величина предела текучести  $\tau_m$  может быть в принципе определена с помощью уравнения Кессона [11]:

$$\tau^{1/2} = K_0 + K_1 \gamma^{1/2},$$

где  $K_0$  и  $K_1$  — константы вещества, которые определяются соотношениями:  $K_0^2 = \tau_0$  (по смыслу  $\tau_0 = \tau_m$ ) и  $k_1^2 = \eta_\infty$ , где  $\eta_\infty$  — вязкость дисперсной системы при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . Это уравнение было получено в предположении, что при  $\tau > \tau_0$  частицы дисперсной фазы вытягиваются в цепочечные структуры, ориентированные в направлении течения. Значения наименьшей ньютоновской вязкости  $\eta_\infty$ , соответствующей течению с полностью разрушенной структурой, в том случае, если они не были достигнуты в исследованной области скоростей сдвига, определяли путем экстраполяции значений

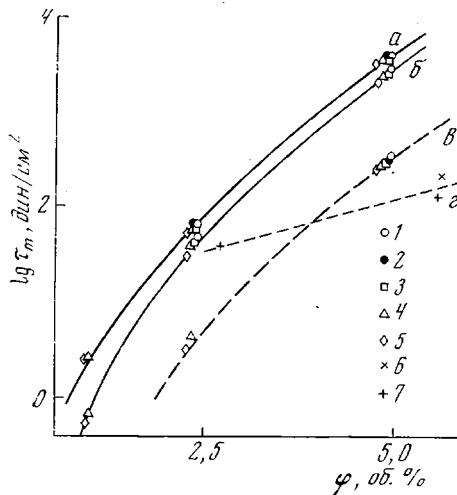


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость пределов текучести исследованных растворов полиэфиров  $A_2(a)$ ,  $A_1(b)$ ,  $A_0(c)$  и полиэфира  $A_2(e)$  от объемного содержания аэросила при 15(1), 25(2), 40(3), 60(4), 80(5), 100(6) и 120°(7)

Рис. 5. Зависимость предела текучести дисперсий аэросила в растворе полиэфира от длины молекулы гликоля,  $\varphi=5$  об. %

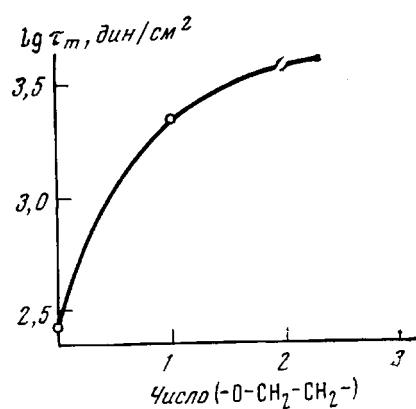


Рис. 5

эффективной вязкости  $\eta$  к бесконечному напряжению сдвига, строя график зависимости  $\lg \eta$  от  $\tau^{-1}$  [2]. Расчет значений  $\tau_0$  по уравнению Кессона (таблица) показал, что  $\tau_0 = \tau_m$  только в области напряжений, близких к пределу текучести, т. е. в области низких  $\dot{\gamma}$ . Поэтому во всех случаях  $\tau_m$  определяли как  $\tau_m = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \tau_0$ . На рис. 2, б стрелками показаны значения определенных таким образом  $\tau_m$ . Из этого рисунка видно, что значения  $\tau_m$  хорошо согласуются со значениями  $\tau$ , соответствующими вертикальным участкам кривых течения. Зависимости пределов текучести от концентрации наполнителя для исследованных в данной работе систем, для которых наблюдается резкое падение вязкости с ростом скорости сдвига, представлены на рис. 4. Возрастание  $\tau_m$  при увеличении содержания наполнителя для дисперсий аэросилов  $A_0$ ,  $A_1$  и  $A_2$  в полиэфире в присутствии стирола хорошо согласуется с данными работ [8, 12, 13], в которых также отмечалось возрастание  $\tau_m$  с увеличением содержания твердой фазы для ряда других дисперсных систем. В то же время предел текучести модифицированным аэросилом полиэфира не проявляет тенденции к сколько-нибудь заметному росту с концентрацией наполнителя.

Важным экспериментальным фактом является независимость величины предела текучести от вязкости дисперсионной среды, что доказывает обусловленность его прочностью структурного каркаса. Определяющая роль

прочности структурного каркаса, образованного частицами наполнителя, в переходе через предел текучести системы хорошо видна также из сопоставления кривых течения, например дисперсий  $A_2$ , в стирольном растворе полизэфира при изменении температуры от 15 до 80°. Этому отвечает изменение  $\eta/\eta_0; \eta_\infty/\eta_0$

вязкости дисперсионной среды в 16 раз.

В то же время (рис. 3, 4) никакого изменения предела текучести системы не наблюдается. Это вообще типично для тиксотропно-коагуляционных структур [8]. Появлению предела текучести, очевидно, отвечает формирование сплошной пространственной структуры из частиц аэросила. При этом значение концентрации, при которой формируется непрерывная структурная сетка, зависит от природы поверхности наполнителя и от взаимодействия наполнителя и среды.

Из рис. 4 видно, что предел текучести дисперсной системы растворов полизэфира — модифицированный аэросил на порядок выше предела текучести системы с немодифицированным аэросилом. Этот экспериментальный факт может быть объяснен следующим образом. Известно [2, 3], что при образовании тиксотропно-коагуляционной сетки и отдельных ее элементов (цепочек или агрегатов) в контакте между частицами остается весьма тонкая прослойка жидкой дисперсионной среды, толщина которой соответствует минимуму свободной энергии системы. В нашем случае такая прослойка дисперсионной среды между частицами аэросила состоит из стирола, так как в отсутствие стирола немодифицированный аэросил  $A_0$  в среде полизэфира структуры не образует. В дисперсной системе растворов полизэфира — аэросил  $A_0$  структурная сетка обусловлена вандерваальсовыми силами сцепления, связывающими частицы аэросила  $A_0$  между собой через тонкие остаточные прослойки стирола. В случае же смеси стирольного раствора полизэфира с модифицированным аэросилом  $A_2$  или  $A_4$  остаточная прослойка среды состоит, по-видимому, из стирола и молекул диэтиленгликоля или этиленгликоля, и структурная сетка образуется сцеплением частиц аэросила не только вандерваальсовыми силами, но и в результате специфического взаимодействия (водородная связь) между эфирным кислородом гликоля и водородом несвязанных гидроксильных групп на поверхности частиц аэросила. Этим и объясняется образование более прочной структурной сетки модифицированного аэросила в среде полизэфира в присутствии стирола. Зависимость предела текучести смеси полизэфира с аэросилом в присутствии стирола от длины молекулы гликоля, связанной с поверхностью аэросила, представлена на рис. 5.

В том случае, когда структура в дисперсной системе разрушена при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ , только вязкость дисперсионной среды, форма и концентрация частиц дисперсной фазы должны играть определяющую роль в остаточной вязкости [14]. На рис. 6 показана зависимость относительной вязкости от объемного содержания аэросила  $[\eta/\eta_0(\varphi), \eta_\infty/\eta_0(\varphi)]$ , где  $\eta$  — ньютоновская вязкость для случая, когда в системе не образуется структурная сетка,  $\eta_0$  — ньютоновская вязкость среды] для всех исследованных смесей при

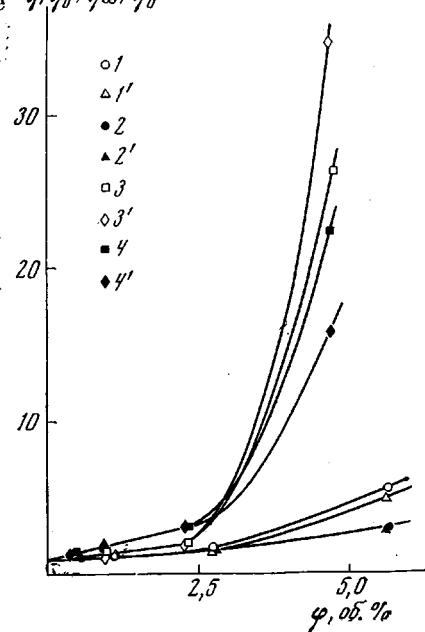


Рис. 6. Концентрационная зависимость относительной вязкости полизэфиров  $A_0(1, 1')$ ,  $A_2(2, 2')$  и растворов полизэфиров  $A_0(3, 3')$  и  $A_2(4, 4')$  при 60°(1-4) и 80°(1'-4')

различных температурах. Сопоставление зависимости, представленной на рис. 6, с обычными зависимостями относительной вязкости от концентрации наполнителя  $\phi$ , описанными для суспензий и модельных систем на маловязкой основе, показывает, что в рассматриваемом случае имеет место значительно более сильное возрастание относительной вязкости, чем это предсказывается даже такой сильной зависимостью, какую дает уравнение Муни [15]. Такое поведение свидетельствует о кажущемся возрастании доли дисперсной фазы в системе в результате образования слоя адсорбированного полизэфира на поверхности частиц аэросила. Толщину  $\Delta r$  адсорбированного слоя полизэфира на поверхности аэросила можно определить по формуле:

$$\phi/\phi_0 = V/V_0 = (r + \Delta r)^3/r^3,$$

где  $\phi$  в теоретических уравнениях (в частности в уравнении Муни) представляет собой суммарную долю твердой фазы с адсорбированным слоем полизэфира,  $\phi_0$  — «истинная» доля аэросила в системе,  $V_0$  и  $r$  — объем и диаметр частички наполнителя соответственно. Исходя из уравнения Муни (при  $K=2$ ) и принимая во внимание, что средний диаметр  $2r$  частичек аэросила равен  $\sim 250 \text{ \AA}$  [1], мы рассчитали толщину адсорбированного слоя полизэфира на поверхности аэросила. Оказалось, что если для смеси полизэфира с аэросилом толщина слоя не зависит от выбранного аэросила и равна  $\Delta r \approx 85 \text{ \AA}$ , то для дисперсии аэросила в полизэфире в присутствии стирола в случае немодифицированного аэросила  $A_0$   $\Delta r_{A_0} \approx 125 \text{ \AA}$ , для модифицированных аэросилов  $\Delta r_{A_1, A_2} \approx 150 \text{ \AA}$ . Во всех случаях величина  $\Delta r$  не зависит от температуры. Отсутствие температурной зависимости  $\Delta r$  ранее показано и для другой дисперсной системы [2].

Интересно отметить, что при  $\phi \leq 2,5\%$  относительная вязкость системы или не зависит от модификации поверхности аэросила (смесь полизэфира с аэросилом), или в случае модифицированных аэросилов выше относительной вязкости смеси с немодифицированным аэросилом (дисперсия аэросила в полизэфире в присутствии стирола), а при  $\phi > 2,5\%$  во всех случаях относительная вязкость выше для смесей с немодифицированным аэросилом, т. е. при  $\phi > 2,5\%$  присутствие молекул гликолей на поверхности аэросила оказывает пластифицирующее влияние на наполненную полимерную систему. Этот результат находится в согласии с данными работы [7].

Анализ температурной зависимости вязкости исследованных смесей показал, что при напряжениях сдвига  $\tau = \infty$  энергия активации вязкого течения не зависит от содержания и модификации поверхности наполнителя и во всех случаях равна энергии активации связующего. В области же напряжений, близких к пределу текучести, так же как и в работе [8], происходит изменение характера температурной зависимости вязкости по сравнению с областью высоких напряжений; эта зависимость определяется в данном случае наложением процессов течения дисперсионной среды и разрушения структурного каркаса наполнителя.

Таким образом, модификация аэросила путем прививки на его поверхности молекул гликолей одного гомологического ряда приводит к существенному изменению вязкостных свойств наполненных олигомеров, связанному с наличием в таких системах сплошной структурной сетки наполнителя.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
22 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., A15, 2106, 1973.
2. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, В. Ф. Шумский, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., A15, 2243, 1973.

3. П. А. Ребиндер, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3.
  4. Г. В. Виноградов, К. И. Климов, Докл. АН СССР, 71, 307, 1950.
  5. В. П. Павлов, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 28, 424, 1950.
  6. Н. Н. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 9, 381, 1947.
  7. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Б. М. Шиндак, О. О. Кащпрук, О. П. Новосад, Докл. АН УССР, 1974, серия Б, № 8, 720.
  8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, О. Ю. Сабсай, Н. Е. Николаева, Сб. Проблемы тепло- и массопереноса, «Энергия», 1970, стр. 222; Intern. J. Polymeric Mater., 2, 1, 1972.
  9. В. А. Федотова, Х. Хаджиева, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 177, 155, 1967.
  10. В. А. Федотова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 30, 644, 1968.
  11. N. Casson, in *Rheology of disperse systems*, ed by C. MiI, London, 1959.
  12. У. Andres, Коллоидн. ж., 22, 137, 1960.
  13. А. С. Колбановская, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянов, Коллоидн. ж., 12, 208, 1950.
  14. A. Doroszkowski, R. Lamourne, J. Colloidn. Interface Sci., 26, 214, 1968.
  15. D. G. Thomas, J. Colloid. Sci., 20, 287, 1965.
-