

УДК 541.64:532.435

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИДИСПЕРСНОГО ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

Межиковский С. М., Берлин А. А., Васильченко Е. И.,  
Прозоровская Н. В., Френкель Р. Ш., Тугов И. И.,  
Кузьмина Э. А., Евстратов В. Ф., Чуракова И. К.

Изучено реологическое поведение цис-полиизопрена в присутствии олигоэфиракрилатов различной природы и функциональности. Обнаружено повышение вязкости полидисперсного цис-полиизопрена в области малых добавок некоторых олигоэфиракрилатов. На основании полученных результатов высказано предположение о том, что олигоэфиракрилаты могут вызывать проявление трех различных механизмов пластификации полимеров.

Недавно [1-4] мы сообщали об аномальном изменении пластоэластических и некоторых реологических характеристик цис-полиизопрена при введении в него микродозировок олигоэфиракрилатов (ОЭА). Было высказано предположение, что повышение вязкости каучука при смешении его с жидким олигомером есть следствие изменения надмолекулярной структуры полимера.

Представляло интерес исследовать реологическое поведение цис-полиизопрена в присутствии ОЭА различной природы и функциональности в широком интервале напряжений  $\tau$  и скоростей  $\dot{\gamma}$  сдвига.

В работе использованы разные партии полидисперсного каучука: СКИ-3 промышленного производства, отличавшиеся исходной характеристической вязкостью и вязкостью по Муни, лабораторный образец цис-полиизопрена с узким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,02$ ,  $\bar{M}_w=1,6 \cdot 10^5$ ) и специально синтезированный\*, цис-полиизопрен [5], не содержащий гель-фракции ( $[\eta]=2,1 \text{ дL/g}$ ). С целью предотвращения возможного химического взаимодействия с полимерной матрицей и структурирования полимеризационноспособных олигомеров (ПСО) в ходе смешения с каучуком или течения композиций через капилляр вискозиметра образцы ОЭА были ингибираны гидрохиноном (0,1%). Выбранные для исследования ОЭА соответствовали средним формулам: три-(оксиэтилен)- $\alpha,\omega$ -диметакрилата;  $\alpha,\omega$ -диметакрил-(бис-глицерин)-2-фталата и  $\alpha$ -триметакрил- $\omega$ -метакрил-ди-(диметакрил-пентаэритрит)адипината (промышленные марки ТГМ-3, ТМГФ-11, 7-20). Они различались функциональностью (4, 8, 16 соответственно), средней молекулярной массой (225, 585, 1170), мольным объемом ( $\bar{v}_m=261,9$ ; 496,6 и  $840,0 \text{ cm}^3/\text{моль}$ ), вязкостью при  $20^\circ$  (4,7; 1815;  $\sim 18\,600 \text{ cP}$ ), Подробно указанные ОЭА описаны в [6].

ОЭА вводили в каучук на лабораторных вальцах или смешением компонентов в общем растворителе (толуоле) с последующим его удалением. В последнем случае образцы откачивались под вакуумом ( $10^{-4} \text{ torr}$ ). Отсутствие остатков растворителя регистрировали методами ДТА и ТГА.

Кривые течения снимали на КВПД-2 по общепринятой методике [7]. Образцы для электронно-микроскопических исследований (микроскоп ЭМВ-100) готовили методом желатиновых реплик с последующим угольно-хромовым напылением.

\* Образец синтезирован Эстриным А. С. и Алексеенко В. П. (ВНИИСК), которым авторы приносят благодарность.

Как было показано нами ранее [8], введение ОЭА в каучук вызывает изменение вязкости системы, но не меняет характера кривых течения в сравнительно широком интервале напряжений сдвига, при этом сохраняются особенности течения цис-полиизопрена, такие, как неニュтоновский характер течения, «срыв» струи и др., описанные в работах [9].

В то же время аналогичность экспериментального факта повышения вязкости смеси при введении в более вязкий полимер менее вязкого олигомера, т. е. проявление «антипластификации» [10–18], неизвестной ранее для вязкотекущего состояния полимера, требовала проверки и исключения возможного влияния «случайных» факторов, таких, например, как

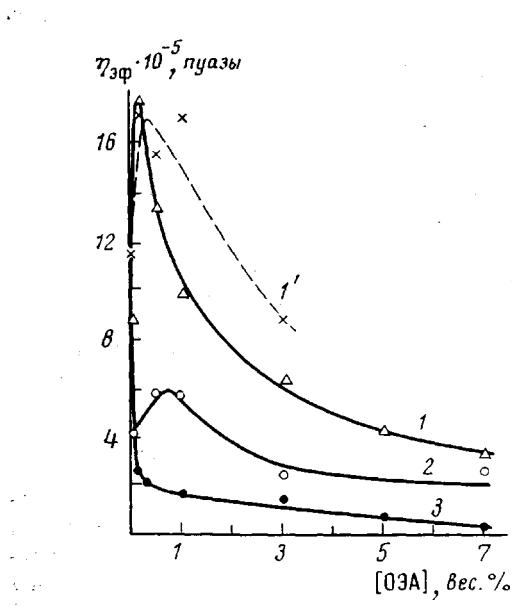


Рис. 1

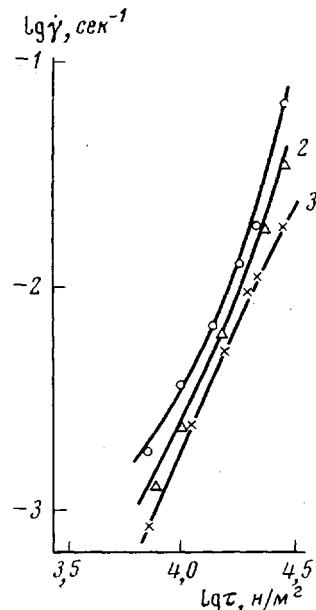


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости композиций цис-полиизопрена с ОЭА от концентрации ОЭА ( $T=383^{\circ}\text{K}$ ,  $\lg \tau=4,9$  ( $\text{Н}/\text{м}^2$ ):  
1, 1' — ТГМ-3, 2 — ТМГФ-11, 3 — 7-20; 1, 2, 3 — композиции изготовлены на вальцах; 1' — композиция получена из совместных растворов

Рис. 2. Кривые течения композиций цис-полиизопрена с динизобутиратом триэтиленгликоля (ТГИ-3),  $T=383^{\circ}\text{K}$ :

1 — исходный полизопрен, 2 — 0,2 вес. % ТГИ-3, 3 — 0,5 вес. % ТГИ-3

предыстория образца, связанная со способом введения добавки и неравновесностью состояния полимер-олигомерной системы, протеканием необратимых химических процессов, которые, в принципе, не исключены на стадии смешения компонентов или во время течения смеси через капилляр вискозиметра и т. д.

Экспериментально показано, что: а) время хранения композиции (до 30 суток) при  $20-25^{\circ}$  не сказывается на реологических свойствах системы [8]; б) в процессе течения полимер-олигомерной композиции в ней не происходит необратимых превращений [4, 8]; в) способ введения олигомера в каучук (через совместный раствор или на вальцах) не оказывает влияния на характер изменения реологических показателей, хотя абсолютные значения вязкости при этом различны (рис. 1).

Естественное предположение о том, что рост вязкости полимер-олигомерной смеси есть следствие химического взаимодействия между каучуком и реакционноспособным олигомером, было отвергнуто по следующим соображениям: полифункциональные ОЭА, у которых при одинаковом

мольном содержании реакционноспособность выше, чем у тетрафункциональных [6], в отличие от последних, оказывают только пластифицирующее действие (рис. 1); композиция ОЭА с *цис*-полиизопреном, не содержащим гель-фракцию, после смешения компонентов и пропускания через капилляр вискозиметра оказалась, как и исходные компоненты, полностью растворимой в органических растворителях; динизобутират триэтиленгликоля — нереакционноспособный аналог ТГМ-3 — также вызывает рост вязкости СКИ-3 при небольших добавках олигомера (рис. 2).

Таким образом, рост вязкости каучука в присутствии ОЭА вызван не методическими особенностями эксперимента, не химическим взаимодействием компонентов, а, по-видимому, специфическим влиянием ОЭА на структуру полимер-олигомерной смеси, которая в свою очередь зависит как от природы и концентрации олигомера, так и свойств каучука.

Рис. 1 иллюстрирует влияние дозировок разных типов ОЭА на эффективную вязкость каучук-олигомерной композиции. Из данных рисунка следует, что для линейного ОЭА ТГМ-3 (так же как и для ОЭА типа МГФ-1, МДФ-1, МГФ-9 и др. [3]) существует три области концентраций, в которых его влияние на вязкость системы различно. При дозировках ОЭА  $\leq 0,5$ –1,0 вес.% эффективная вязкость растет. Увеличение концентрации олигомера до 1,5–2,0 вес.% (интервал концентраций зависит от длины олигомерного блока, способа введения ОЭА в каучук, температуры испытания и др.) приводит к резкому падению вязкости системы. И, наконец, при дозировках ОЭА, больших 2–3 вес.%, вязкость каучук-олигомерной смеси монотонно уменьшается.

В ряду ТГМ-3 (олигомер на основе триэтиленгликоля), ТМГФ-11 (на основе глицерина), 7-20 (на основе пентаэритрита), т. е. с ростом мольного объема олигомера, относительный эффект повышения вязкости сначала уменьшается, а затем исчезает. Разветвленный ОЭА 7-20, имеющий наибольший мольный объем, оказывает на *цис*-полиизопрен только пластифицирующее действие во всем интервале исследованных концентраций.

Такой сложный и необычный характер зависимости вязкости эластомера от концентрации ОЭА экспериментально подтвержден на разных партиях полидисперсного промышленного СКИ-3, однако при введении 0,01–3 вес.% ТГМ-3 в образец полизопрена с узким ММР изменение вязкости системы вообще не проявляется\* (рис. 3).

«Антипластификация», проявляющаяся в повышении ряда физико-механических показателей жесткоцепных линейных [10–12] и сетчатых полимеров [22, 23], а также наполненных вулканизатов каучуков [19–21] при введении низкомолекулярных соединений, по мнению некоторых авторов [13, 14], является неким общим явлением, присущим определенному классу веществ. Однако критерии, позволяющие отнести то или иное вещество к классу «антипластификаторов», основанные на молекулярных признаках [13], как отмечено еще в работе [17], весьма расплывчаты. Более того, экспериментальные данные разных авторов и их трактовка противоречивы (например, работы [15] и [16]). Все это позволило поставить под сомнение общность «антипластификации» как явления [17, 23]. Результаты исследования свойств полимер-олигомерных смесей [3] также показывают несостоятельность указанной точки зрения Джексона и Калдвелла.

Прежде всего отметим, что при кажущемся сходстве проявления «антипластификации» в нашем случае и в случаях, известных ранее (например, обзоры [17] и [18]), между ними существуют принципиальные различия. Во-первых, основные свойства полимеров, аномальное изменение которых противоречило исторически сложившимся представлениям

\* Эксперимент проведен М. А. Забугиной в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, которой авторы приносят благодарность.

о пластификации и которые привели к развитию представлений об «антипластификации»: рост хрупкости и твердости полимера, повышение его разрывной прочности при введении жидких «антипластификаторов» до сих пор всегда сопровождались уменьшением относительного удлинения, ударной вязкости и других показателей, определяемых кинетической гибкостью молекул полимера [18]. Более того, во всех известных нам публикациях\*, посвященных модификации эластомеров микродобавками силиконовых, фторорганических и др. жидкостей, при увеличении разрывной и динамической прочности наполненных вулканизатов, авторы констатируют падение вязкости «сырых» резин [20, 21]. В нашем случае, при

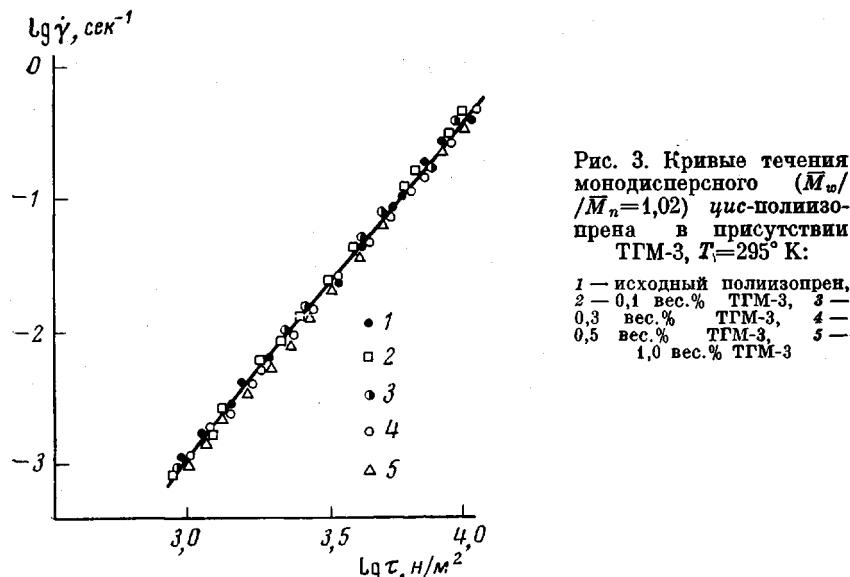


Рис. 3. Кривые течения монодисперсного ( $M_w/M_n=1,02$ ) цис-полиизопрена в присутствии ТГМ-3,  $T=295$  К:

1 — исходный полиизопрен,  
2 — 0,1 вес.% ТГМ-3, 3 —  
0,3 вес.% ТГМ-3, 4 —  
0,5 вес.% ТГМ-3, 5 —  
1,0 вес.% ТГМ-3

введении микродозировок ОЭА в цис-полиизопрен с ростом прочности растет и относительное удлинение вулканизатов [3], при этом растет и вязкость невулканизированных смесей. Отметим, что максимум прочности вулканизатов не совпадает с максимумом значения вязкости.

Во-вторых, отличие состоит и в том, что «классическая антипластификация» проявляется только при введении в полярный полимер полярной добавки [17, 18], в данной же работе аномальное изменение вязкости обнаружено в смеси полярная добавка — неполярный каучук. Это весьма существенное обстоятельство, так как основное объяснение «антипластификации» [13] строится на специфике электростатических взаимодействий полярных компонентов.

В-третьих, все известные экспериментальные данные [11, 13, 15, 16, 26, 27, 31] по «антипластификации» получены в стеклообразном состоянии полимера, в нашем случае «антипластификация» проявляется в вязкотекучем состоянии.

И, наконец, анализируя известные представления о пластификации («антипластификации») [17, 18], базирующиеся на общепринятых механизмах влияния низкомолекулярных веществ на силы межмолекулярного взаимодействия, трудно предположить возможность увеличения внутрен-

\* В частной беседе проф. Натов М. (Болгария) сообщил о том, что им, независимо от [1—3], обнаружено понижение индекса текучести каучука при добавлении некоторых пластификаторов.

чего трения гибких цепей макромолекул каучука при введении в него микроколичеств жидкого ОЭА.

Поэтому, отвергнув (см. выше) объяснение роста вязкости за счет химического взаимодействия компонентов \*, мы рассмотрели следующие схемы интерпретации эксперимента, основанные на «физической модели\*\*: 1) молекулы линейного ОЭА за счет «зашелестов», «захлестов» и др. способов переплетений цепей образуют подобие спивки элементов структуры каучука, изменяя, тем самым, «кинетический сегмент течения»; 2) молекулы полярных ОЭА при специфической сольватации соответствующих центров молекул каучука «ужестчают» [25] саму молекулу или ее сегменты, ответственные за единичное перемещение при деформации, что приводит к росту вязкости; 3) полимер-олигомерные смеси в области фазового расслоения при образовании «переходного слоя» [28] проявляют экстремальное изменение свойств [29]; 4) при микродозировках в области концентраций, соответствующих молекулярным растворам, ОЭА являются истинными пластификаторами чис-полизопрена и, повышая гибкость макромолекул, облегчают более плотную упаковку цепей в элементах надструктуры каучука и самих надмолекулярных образований. Как следствие этого — уменьшение свободного объема системы и рост вязкости.

Реализация первого предположения — образования в полимер-олигомерной системе физической сетки — должна, естественно, приводить к увеличению «сегмента течения», что в рамках представлений о кооперативном характере течения полимеров противоречит экспериментально наблюдаемому росту вязкости. Кроме того, из этой предпосылки не следует экстремум вязкости смеси по концентрации ОЭА. Последнее также плохо согласуется с предположением о повышении жесткости неполярных макромолекул каучука при специфической сольватации полярных ОЭА \*\*\*. Не исключая, в принципе, возможность сольватации ОЭА молекулами каучука в качестве некоторого реального состояния системы, мы не имеем пока никаких серьезных ни экспериментальных, ни теоретических данных, подтверждающих или исключающих эту предпосылку.

Хотя приложение представлений о «переходном слое» к полимер-олигомерным системам предполагает, в принципе, возможность экстремально-го изменения свойств, они не могут указать на первопричину роста вязкости при введении микродозировок ОЭА. Более того, в работе [28] эти представления используются для объяснения аномального падения вязкости.

Наиболее полное объяснение приведенные выше экспериментальные факты и литературные данные [1–4] находят в последнем из рассматриваемых пунктов: при растворении ОЭА в каучуке облегчается более плотная упаковка элементов надмолекулярной структуры каучука, что приводит к уменьшению свободного объема системы в целом. Естественно, что, чем меньше упорядоченность исходной структуры каучука, тем больше вероятность его более плотной упаковки в присутствии ОЭА и тем выше относительная величина роста вязкости композиции. Повышение концентрации пластификатора в полимерной матрице или увеличение разветвленности ОЭА (вследствие стерических или диффузионных ограничений) приводит к фазовому разделению и образованию микрогетерогенной системы, где ОЭА сначала играет роль межструктурного пластификатора, а

\* Химическое взаимодействие ОЭА с каучуком исключается только на стадии смешения, при вулканизации оно имеет место [24].

\*\* Модель, основанная на различиях в подвижности: полимера, сольватированного полимера и свободного пластификатора, которая частично используется в работах [23, 26], в данном случае исключена из-за пренебрежимо малой концентрации ОЭА в смеси.

\*\*\* Во всяком случае на современном теоретическом [25] и экспериментальном уровне [30] развития этих представлений эмпирическое объяснение конкретного случая выглядит недостаточно убедительным.

при больших дозировках олигомера может происходить инверсия фаз [28], и выполняются обычные законы пластификации [18]. В такой трактовке возражения, приводимые против «сетчатой» модели, исключаются, поскольку при уменьшении свободного объема системы увеличение «кинетического сегмента течения» (при выбранных деформирующих нагрузках) не может привести к падению вязкости. Это естественно вытекает из активационного механизма течения Френкеля — Эйринга [32, 33]: при уменьшении свободного объема и, следовательно, при уменьшении «дырок» и «пустот» затрудняется осуществление элементарных актов перескоков кинетических единиц.

В пользу того факта, что пластификация каучука ОЭА действительно приводит к упорядочению элементов его надмолекулярной структуры, свидетельствуют, например, данные электронной микроскопии. Как можно видеть (рис. 4), введение в каучук линейного олигомера ТГМ-3 в концентрациях, соответствующих восходящей ветви кривой рис. 1 (рост вязкости),

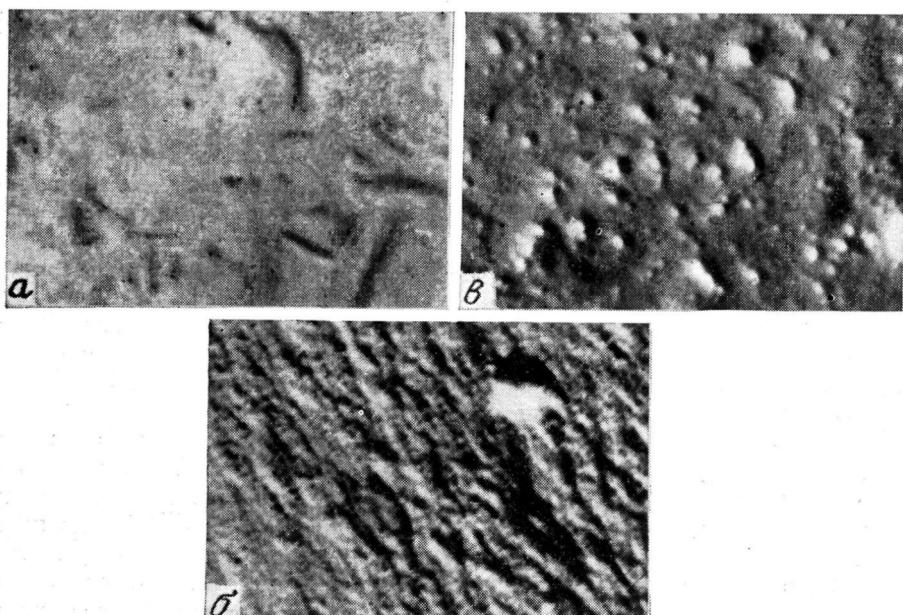


Рис. 4. Электронные микрофотографии пленок *цис*-полиизопрена с различным содержанием ТГМ-3 ( $\times 35\,000$ ):

*a* — исходный *цис*-полиизопрен, *b* — 0,2 вес.% ТГМ-3, *c* — 3,0 вес.% ТГМ-3

приводит к явному упорядочению и укрупнению элементов надмолекулярных образований. По мере увеличения концентрации ОЭА в каучуке олигомер постепенно выделяется в самостоятельную фазу, и это вызывает разупорядочение структуры (падение вязкости).

Таким образом, хотя данные, приведенные в настоящей статье, не позволяют пока дать однозначного объяснения аномального роста вязкости *цис*-полиизопрена в присутствии тетрафункциональных ОЭА и гипотетическая интерпретация обнаруженного явления потребует дополнительных доказательств, тем не менее, найдено непротиворечивое объяснение сложной картины концентрационной зависимости вязкости эластомер-олигомерной смеси.

Кроме того, весьма важным представляется и то обстоятельство, что впервые показано, что одно и то же вещество (линейный олигоэфиракрилат) в зависимости от концентрации вызывает проявление трех различных

механизмов пластификации полимеров, известных в настоящее время: «антипластификацию», «межструктурную (межпачечную) пластификацию» и собственно пластификацию.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 I 1977

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Всесоюзный научно-исследовательский  
конструкторско-технологический  
институт резиновой промышленности

Всесоюзный заочный  
политехнический институт

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Межиковский, А. А. Берлин, Е. И. Васильченко, А. С. Кузьминский, Н. В. Прозоровская, И. И. Тугов, Р. Ш. Френкель, И. К. Чуракова, Материалы XI Менделеевского съезда, т. 2, «Наука», 1975, стр. 207.
2. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Е. И. Васильченко, Н. В. Прозоровская, И. К. Чуракова, Р. Ш. Френкель, Е. В. Хабарова, И. И. Тугов, Коллоидн. ж., 38, 537, 1976.
3. С. М. Межиковский, А. А. Берлин, И. К. Чуракова, Е. И. Васильченко, Р. Ш. Френкель, Н. В. Прозоровская, Н. Л. Сахновский, В. Ф. Евстратов, Докл. АН СССР, 229, 410, 1976.
4. S. Mezhikowski, A. Berlin, E. Wasiltchenko, I. Tschurakova, Plaste und Kautschuk, 1976, № 10, 737.
5. Н. Ф. Ковалев, Г. А. Тихомирова, А. С. Эстрин, Каучук и резина, 1975, № 2, 6.
6. А. А. Берлин, Т. Я. Кебели, Г. В. Королев, Полиэфирыакрилаты, «Наука», 1967.
7. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
8. Е. И. Васильченко, Н. В. Прозоровская, Р. Ш. Френкель, И. К. Чуракова, Каучук и резина, 1976, № 10, 10.
9. Л. И. Иванова, Диссертация, Москва, Институт нефтехимического синтеза АН СССР, 1968; В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, В. С. Альтзицер, Б. Н. Андимов, Каучук и резина, 1976, № 6, 9.
10. W. Buchman, Forschung Industr. Wessen., 12, 171, 1941.
11. P. Chersa, Mod. Plast., 36, 135, 1958.
12. M. H. Litt, A. W. Tobolsky, J. Macromolec. Sci., B1, 433, 1967.
13. W. Jackson, J. Caldwell, Advances Chem. Ser., 48, 165, 1965; J. Appl. Polymer Sci., 11, 221, 227, 1967.
14. R. A. Horsley, Plastics Progress, London, 1957, p. 877.
15. L. M. Robeson, J. A. Faucher, J. Polymer Sci., B7, 35, 1969.
16. O. Fuchs, H. H. Frey, Kunststoffe, 49, 213, 1959.
17. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975.
18. П. В. Козлов, А. В. Ефимов, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 627.
19. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, П. Ф. Баденков, Докл. АН СССР, 187, 1343, 1969.
20. К. А. Андрианов, Д. В. Богуславский, М. А. Стоякова, С. Ф. Пряхина, Л. М. Ханашвили, Докл. АН СССР, 213, 589, 1973.
21. J. Horper, Rubber Chem. and Technol., 40, 463, 1967.
22. В. Г. Хозин, Р. М. Султанбаев, Н. С. Прохорова, Механика полимеров, 1975, 128.
23. В. Г. Хозин, А. Г. Фарацов, В. А. Чистяков, В. П. Прокопьев, В. А. Вознесенский, Высокомолек. соед., A18, 2293, 1976.
24. А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
25. Г. М. Гамбаров, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энгелис, Докл. АН СССР, 218, 375, 1974.
26. А. В. Ефимов, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 230, 639, 1976.
27. П. П. Перепечко, Л. А. Ушаков, Р. С. Барштейн, Пласт. массы, 1971, № 10, 35.
28. В. Н. Кулезнев, Сб. Многокомпонентные системы, «Химия», 1974.
29. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Е. И. Васильченко, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Коллоидн. ж., 38, 176, 1976.
30. В. С. Дериновский, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., A16, 1306, 1974.
31. М. А. Нагов, Е. Х. Джагарова, Высокомолек. соед., 8, 1841, 1966; Пласт. массы, 1967, № 4, 45; Makromolek. Chem., 100, 126, 1967.
32. С. Глесстон, К. Лейдер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, Изд-во иностр. лит., 1948.
33. Я. Ш. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, 1945.