

УДК 541.64:532.135

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

*Шапиро Т. М., Горшков В. С., Глотова Н. А.,
Комлев В. Е., Берлин А. А., Межиковский С. М.*

В широком интервале скоростей сдвига исследованы реологические свойства ПВХ-пластизолей, модифицированных олигоэфиракрилами (ОЭА). Обнаружена экстремальная зависимость вязкости и индекса неиньютоновского течения пластизолей от концентрации ОЭА. Установлена корреляция между вязкостью ОЭА и вязкостью пластизоля. Показано, что замена части низкомолекулярного пластификатора диоктилфталата менее вязким линейным ОЭА приводит к инверсии кривых течения исходного и модифицированного пластизолей. Рост вязкости модифицированного пластизоля, измеренной при низких скоростях сдвига, объясняется ассоциативной природой олигомера. При повышении скорости сдвига или уменьшении концентрации ОЭА ассоциаты разрушаются и вязкость системы определяется собственно вязкостью жидкой фазы. Высказано предположение о том, что повышение стабильности реологического поведения пластизолей при длительном хранении связано с возможными химическими превращениями ОЭА.

Модификация линейных термопластов полимеризационноспособными олигомерами (ПСО) — принцип «временной пластификации» [1] — приобретает в последние годы все большее значение в связи с развитием исследований в области гетерофазной полимеризации (сополимеризации) в сильновязких средах.

Это направление представляет особый интерес для пластизольных систем, так как в этом случае наиболее полно могут проявиться его преимущества: сочетание литьевой технологии с возможностью целенаправленной модификации свойств материала в ходе переработки.

Тем не менее работы, посвященные модификации ПВХ пластизолей олигомерами и мономерами акрилового ряда, единичны, сосредоточены в основном в патентной литературе и носят рецептурный характер [2—9].

Однако для прогнозирования свойств реактивных пластизольных систем необходимо решение целого ряда физико-химических задач, например таких, как выяснение влияния ассоциативной природы олигомеров на реологию модифицированных систем, изучение их молекулярной и надмолекулярной структуры, исследование специфики трехмерной полимеризации ПСО в полимерной матрице в условиях разбавления нереакционноспособным пластификатором и т. д.

Настоящая работа посвящена изучению влияния специфики надмолекулярной организации линейных и разветвленных олигоэфиракрилатов (ОЭА) на реологические свойства ПВХ-пластизолей.

В работе использован промышленный эмульсионный пастообразующий ПВХ марки Е-62. Образец, на котором проведен данный этап исследования, характеризуется следующими показателями: константа Фикентера — 60, пластификатороемкость — 49,3 мл ДОФ/100 г ПВХ; содержание эмульгатора — 3,4%; количество низкомолекулярной фракции — 34,8%; температура начала диспергирования и растворения в ДОФ — 119 и 140° соответственно. Дополнительно был определен гранулометрический состав: менее 5 мкм — 15%; 5—15 мкм — 36%, 15—30 мкм — 20%, 30—50 мкм — 4%; 50—100 мкм — 25%; и морфологический состав: круглых гладких зерен — 96,3%;

кольцеобразных — 1,41%, прозрачных зерен неправильной формы — 1,07%, с «внутренней структурой» — 0,86%, непрозрачных зерен — 0,36%. Размер первичных частиц от 0,01 до 0,6 мкм. Среди вторичных частиц преобладают округлые зерна компактной структуры, состоящие из мелких глобул.

Диоктилфталат (ДОФ) промышленного производства не подвергали дополнительной очистке. Некоторые свойства исходных ОЭА, использованных в работе, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика олигоэфиракрилатов [10]

ОЭА	Промышленная марка	\bar{M}	d при 20°	n_{D}^{20}	Эфирное число, мг KOH/g	Бромное число, г Br/100 г	Функциональность
Три-(оксиэтилен)- α,ω -диметакрилат	TGM-3	280	1,0922	1,4621	1,6	112,6	4
α -Триметакрилат- ω -метакрилпентаэритрит-(диметакрилпентаэритритидипинат)	7-1	930	1,1051	1,4898	8	75	12
α -Триметакрил- ω -метакрилпентаэритритид-(диметакрилпентаэритритидипинат)	7-20	1150	1,2190	1,4924	9	90	16

Промышленные образцы полифункциональных ОЭА (7-1 и 7-20), содержащие до 30—35% толуола, отгоняли под вакуумом (10^{-2} тор). Остаточное количество растворителя по термогравиметрическим данным менее 1%.

Экспериментальные данные, приведенные в настоящей работе, относятся только к пластизолям, в которых на 100 вес. ч. ПВХ приходится 67 вес. ч. пластификатора, причем лишь часть ДОФ заменили ОЭА. Использовали индивидуальные ОЭА и их смеси (компаунды). Концентрационные соотношения компонентов в смесях указаны в тексте. В композиции вводили также трет.бутилпербензоат (ТБПБ) в количестве 0,5—1% от массы ОЭА.

Пластизоли готовили в планетарной мешалке (1 час со скоростью 60 об/мин), а затем выдерживали 2 часа при 20°.

В тех случаях, когда в пластизоль вводили отверженный ТГМ-3, инициированную полимеризацию ОЭА проводили в блоке (по данным ИК-спектроскопии глубина полимеризации достигала 80—90%), затем продукт дробили (размер частиц 0,05—0,1 мкм), в течение суток оставляли набухать в ДОФ или жидкому ТГМ-3, после чего готовили пластизоль по описанной выше методике.

Реологические характеристики исходных продуктов и пластизолей определяли на ротационном вискозиметре «Реотест» при $20 \pm 0,1^\circ$ с погрешностью, не превышающей 5%. Скорость сдвига варьировали в пределах $0,3$ — 1310 сек $^{-1}$. Подробно методика описана в [11].

Поскольку реологическое поведение пластизолов во многом определяется вязкостью жидкой фазы [12], предварительно необходимо было изучить вязкостные характеристики ОЭА и их компаундов в условиях, близких к условиям исследования пластизолов.

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что исходные продукты и компаунды являются неильтоновскими жидкостями, проявляющими значительное уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига.

Наименьшая вязкость из исследованных продуктов у ТГМ-3. При $\dot{\gamma}=100$ сек $^{-1}$ он в 10 раз менее вязок, чем ДОФ. По мере роста молекулярной массы и увеличения разветвленности структуры ОЭА растет и их вязкость. Полифункциональный олигомер 7-20 в 100 раз превосходит по вязкости ДОФ.

Хотя компаунды ОЭА, как это видно из табл. 2, не проявляют аддитивности свойств по вязкости, однако общая тенденция снижения вязкости смеси при увеличении содержания менее вязкого продукта сохраняется во всем интервале исследованных соотношений компонентов.

Таблица 2:

**Вязкость пластификаторов и их смесей (компаундов)
при разных значениях скоростей сдвига $\dot{\gamma}$**

Пластифи- каторы	Весовое соот- ношение компонентов	Вязкость, пасы		
		при * $\dot{\gamma}=1 \text{ сек}^{-1}$ (η_1)	при $\dot{\gamma}=100 \text{ сек}^{-1}$ (η_{100})	при $\dot{\gamma}=1000 \text{ сек}^{-1}$ (η_{1000})
ДОФ	—	5,6	1,5	0,8
7-20	—	880,0	150,0	133,0
7-1	—	11,5	3,1	2,8
TGM-3	—	0,2	0,1	0,1
TGM-3:7-20	1:2	110,0	9,0	7,5
	1:1	31,0	2,9	2,0
	2:1	26,0	1,4	0,6
	4:1	3,0	0,5	0,3
TGM-3:7-1	1:2	5,6	1,3	0,8
	4:1	3,1	0,7	0,2

* По экстраполяции.

Сами пластизоли ПВХ как модифицированные ОЭА, так и эталонные (в отсутствие ОЭА) являются тиксотропными * неньютоновскими жидкостями (рис. 1).

В первом приближении кривую течения пластизоля можно описать уравнением Освальда де Вилля

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

а вязкость как функцию скорости сдвига уравнением

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \dot{\gamma}^{n-1}, \quad (2)$$

где τ — напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, n — показатель неньютоновского поведения (индекс течения), k — параметр, при $\dot{\gamma}=1 \text{ сек}^{-1}$ соответствующий η_1 , η_{100} , рассматриваемая также в работе, соответствует вязкости при $\dot{\gamma}=100 \text{ сек}^{-1}$.

Как следует из рис. 1–6, замена части ДОФ на ОЭА приводит к существенному, но не однозначному изменению реологических характеристик пластизолов. Хотя представления о неравновесных коллоидных системах, какими являются пластизоли, еще окончательно не сложились, можно считать общепринятым [12], что в процессе приготовления и хранения дисперсий ПВХ протекает ряд порой взаимопротивоположных по воздействию на систему физико-химических процессов, определяющих комплекс свойств паст. В принципе можно было ожидать влияния олигомера на любой из факторов, определяющих реологию пластизолов: собственно вязкость пластификатора, его сорбция и диффузия, разрушение зерен ПВХ, их растворение и т. д. [12].

Но поскольку в качестве третьего компонента использовали реакционноспособный ОЭА, возникает дополнительный вопрос — исходный ли ПСО или продукты его химического превращения столь существенно меняют реологическое поведение пластизолов.

Как видно из рис. 2, где приведены значения η_1 , η_{100} и n пластизолов, полученных в присутствии (кривые 1, 2) и отсутствие (точка 3) ТБПБ, введение в систему инициатора полимеризации ОЭА не оказывается на

* Для устранения эффекта тиксотропии в эксперименте измерения проводили только после интенсивного перемешивания пластизоля в рабочем узле вискозиметра, и показания фиксировали при переходе от большей скорости сдвига к меньшей.

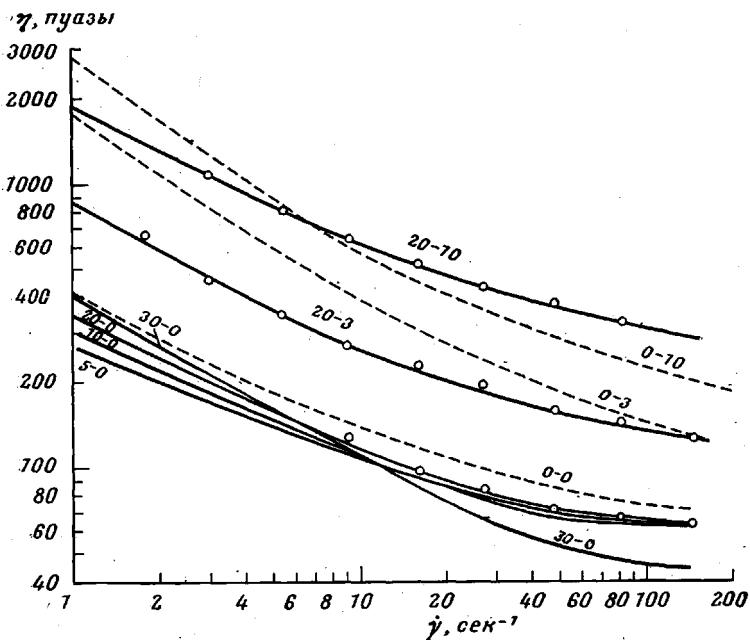


Рис. 1. Кривые течения ПВХ-пластизолов эталонных (пунктир) и модифицированных ТГМ-3 (сплошные кривые). На кривых: первая группа цифр – содержание ОЭА в вес.ч. на 100 вес.ч. ПВХ, вторая – время хранения, сутки

реологическом поведении свежеприготовленных пластизолов. Более того, полная растворимость паст в циклогексаноне и неизменность полос поглощения в области 1400–1500 и при 1640 см^{-1} в ИК-спектрах «инициированных» и «неинициированных» пластизолов свидетельствуют об отсутствии химических превращений ОЭА на стадии смешения компонентов. Следовательно, реология свежеприготовленных паст определяется спецификой влияния исходных ОЭА.

Если предположить простейшее, т. е. что снижение вязкости свежеприготовленных пластизолов в присутствии ТГМ-3 (рис. 1 и 2) – следствие его более низкой вязкости в сравнении с ДОФ (табл. 2), то на первый взгляд это противоречит другим экспериментальным факторам, например экстремальному изменению η_1 пластизолов от концентрации ТГМ-3 и большей эффективности вязких пластификаторов (компаунда ОЭА) при оценке вязкости пластизолов по η_1 (рис. 2, а и 3).

Один из подходов, снимающих эти противоречия, состоит в приложении известных представлений об ассоциативном характере олигомерных жидкостей [13] к рассматриваемым системам. Для линейных ОЭА было показано [14] существование ассоциатов молекул, которые могут оказывать значительное влияние на реологию системы.

В нашем случае разбавление ассоциированного ТГМ-3 низкомолекулярным ДОФ или привносящим «невыгодный порядок» [14] разветвленным олигомером 7-20 вызывает уменьшение количества ассоциатов в жидкости и приводит к ослаблению «структурированности» как самой жидкой фазы, так и главным образом всей системы в целом (рис. 2, в).

С этих позиций становится понятным, почему при введении вместо ТГМ-3 более вязкого компаунда ОЭА у пластизолов уменьшается η_1 и возрастает n – снижается «структурированность» системы. С другой стороны, можно объяснить экстремальную зависимость η_1 от концентрации ОЭА. В этом случае при введении низковязкого ТГМ-3, по-видимому,

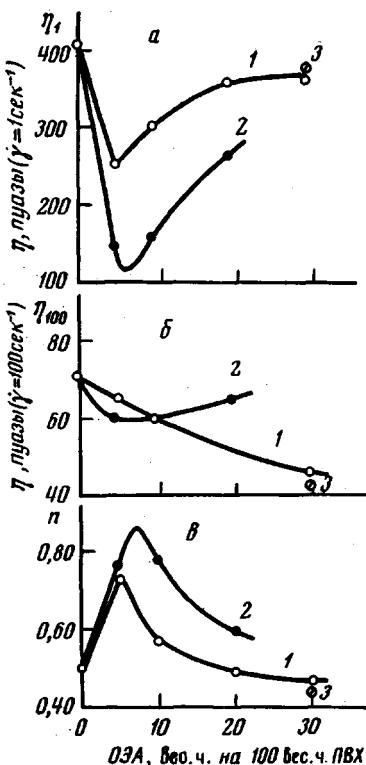


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость η_1 (а), η_{100} (б) и n (в) свежеприготовленных пластизолей от концентрации ОЭА. При использовании модификатора ТГМ-З (1, 3) и компаунда ТГМ-З : 7-20 в соотношении 4:1 (2) при концентрации трет.бутилпербензоата 1 (1, 2) и 0 (3) вес.ч. на ОЭА

Рис. 3. Зависимость η_1 (1), η_{100} (2), n (3) свежеприготовленных пластизолей и вязкости исходной пластифицирующей системы ОЭА (4) от соотношения ТГМ-З:7-20

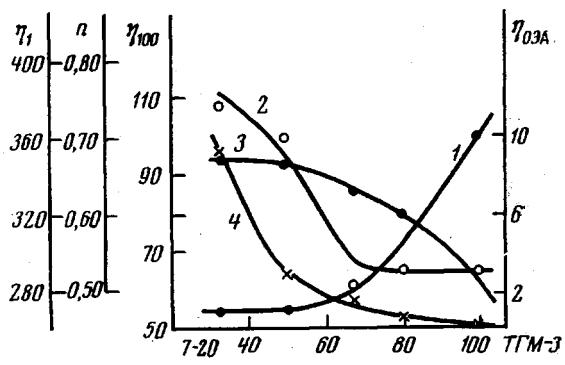


Рис. 3

имеет место конкуренция между снижением вязкости жидкой фазы и ассоциированностью системы, вызывающей рост η_1 пластизолей. В зависимости от преобладающего влияния того или иного фактора, который определяется соотношением ТГМ-З : ДОФ, меняется суммарная вязкость пластизолей.

Кроме того, отсюда логично вытекают рост η_1 пластизолей и одновременное уменьшение η_{100} с увеличением дозировки ТГМ-З в смеси ОЭА + ДОФ. Естественно, что при малых скоростях сдвига преобладает влияние ассоциированной структуры, но при больших $\dot{\gamma}$ «надмолекулярная» организация системы разрушается. В этом случае вязкость определяется собственно вязкостью жидкой фазы, а она, как было показано, у ТГМ-З меньше, чем у ДОФ.

Такой подход позволяет также объяснить и ряд других экспериментальных факторов, труднообъяснимых с иных позиций, например уменьшение η_1 пластизолия при повышении в системе пластификаторов доли высоковязкого ОЭА или практическую неизменность до определенных значений соотношения ТГМ-З : 7-20 величины η_{100} пластизолия и др.

В пользу принятого подхода свидетельствует также одинаковый характер изменения η_{100} пластизолия и исходной вязкости компаунда ОЭА при изменении соотношения ТГМ-З : 7-20 (рис. 3), что указывает на связь между вязкостью пластизольной системы, измеренной при больших скоростях сдвига, и вязкостью жидкой фазы. Кроме того, антибатность зависимости n и η_1 как функции концентрации ОЭА (рис. 2, а, б) и такой же характер зависимости n и η_1 от соотношения линейного и разветвленного ОЭА в компаунде пластификаторов (рис. 3) подтверждают влияние «надмолекулярной» структуры системы на вязкость пластизолия.

Сравнение зависимостей реологических показателей от концентрации ОЭА для свежеприготовленных и выдержаных пластизолей (рис. 2 и 5) показывает, что во многом их характер совпадает. Это позволяет приве-

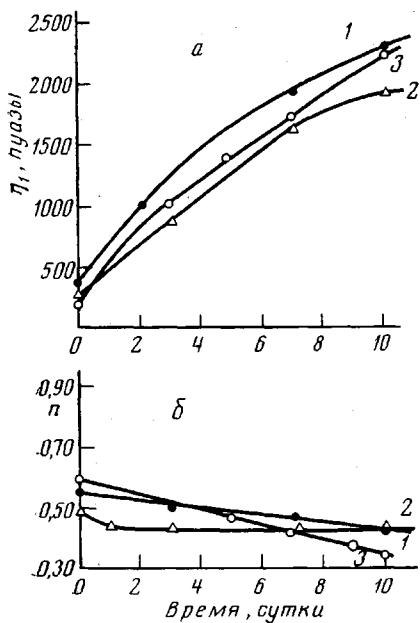


Рис. 4

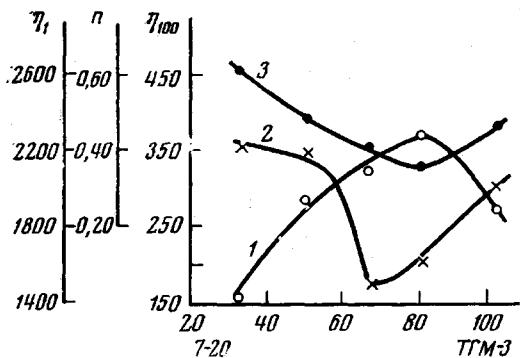


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость η_1 (а) и n (б) пластизолей ПВХ от времени хранения при 20°:
1 – эталонный; 2 – 20 вес.ч. ТГМ-3; 3 – 20 вес.ч. компаунда 7-20 – ТГМ-3

Рис. 5. Влияние концентрации ОЭА на реологические параметры пластизолей после 20 суток хранения (обозначения см. рис. 2)

Рис. 6. Влияние соотношения ТГМ-3 : 7-20 на реологические параметры пластизолей после 10 суток хранения (обозначения см. рис. 3)

денные соображения о влиянии ассоциативной природы ОЭА на вязкость приложить к объяснению поведения «состаренных» пластизолей.

Снижение степени нарастания вязкости модифицированных пластизолей в сравнении с эталонными и инверсия кривых временной зависимости вязкости в присутствии индивидуального ТГМ-3 и компаунда ОЭА (рис. 4, а) могут быть объяснены, например, лимитирующим влиянием ОЭА на скорость капиллярного впитывания жидкой фазы в полимер или различием в скоростях диффузии жидких компонентов модифицирующей системы. Однако нельзя исключить и иное предположение. В отличие от свежеприготовленных пластизолей, вязкость которых не меняется в присутствии и в отсутствие инициатора радикальной полимеризации ОЭА, вязкость «состаренных» пластизолей, содержащих ТБПБ (рис. 5, кри-

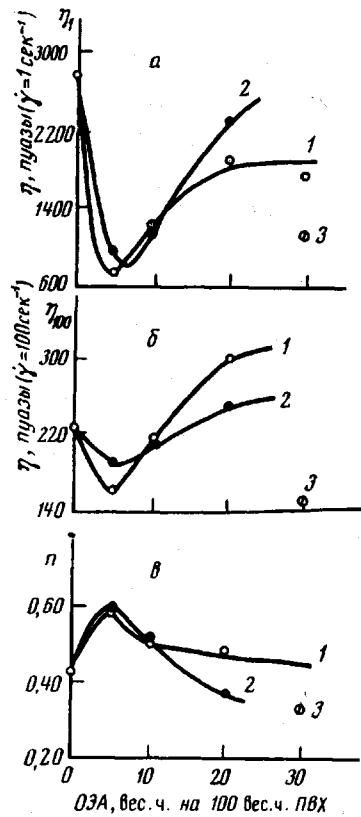


Рис. 5

вая 1), значительно выше «нейницированных» (точки 3). Это указывает на то, что при хранении пластизолей возможны химические превращения ОЭА*. Однако тот факт, что модифицированные ОЭА пластизоли после 10 суток хранения остаются растворимыми в циклогексаноне, показывает, что трехмерно-привитая сополимеризация в течение этого времени не происходит. Не происходит в этих условиях и гомополимеризации ОЭА до глубоких степеней превращения.

Действительно, как показали специальные опыты, в которых изучали реологические свойства паст, содержащих заранее отверженный ТГМ-3 (табл. 3), влияние трехмерной структуры полимера на вязкость пластизолей аналогично влиянию минеральных и органических наполнителей [15], но не адекватно тому влиянию, которое оказывают продукты превращения жидкого ТГМ-3 в полимерной матрице ПВХ в процессе хранения.

Таблица 3.

Реологические параметры свежеприготовленных и выдержаных 10 суток ПВХ-пластизолей, модифицированных ТГМ-3 и продуктами его превращения

Модификатор	Содержание вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ		A *, %	Свежеприготовленный			Через 10 суток			
	ДОФ	модификатор		η_1 , пазы	n	η_{100} , пазы	η_1 , пазы	n	η_{100} , пазы	
Нет (эталонный пластизоль)	67	0	—	410	0,50	70	2200	0,42	225	
ТГМ-3 (олигомер)	47	20	0:100	360	0,49	65	1890	0,48	300	
ТГМ-3 (полимер)	47	20	100:0	6600	0,52	1100	23 000	0,40	1950	
ТГМ-3 (полимер+ +олигомер)	47	20	50:50	375	0,74	140	3000	0,54	680	
То же	47	20	25:75	235	0,75	90	3700	0,55	730	

* A — соотношение полимер:олигомер в модификаторе.

Видимое противоречие между фактом химического превращения ОЭА в процессе хранения пластизолей (роль инициатора) и отсутствием его подтверждения экспериментами по растворимости системы и другими, связанными, по-видимому, с тем, что процесс трехмерной полимеризации ПСО протекает через стадию образования разветвленного растворимого продукта — β -полимера [16, 17].

В рассматриваемых системах в связи с большим разбавлением ОЭА нереакционноспособным ДОФ вероятность β -полимеризации значительно выше, чем в неразбавленном.

Поэтому на стадии хранения пластизоля (в исследованном интервале времен) химические превращения ОЭА ограничиваются частичным образованием β -полимера, который может быть ответствен за те изменения в реологическом поведении пластизолей, которые отмечены выше.

Косвенным подтверждением такой точки зрения служат экспериментальные данные, приведенные в табл. 3. Если в пластизоль ввести смесь отверженного и жидкого продукта ТГМ-3 и выдержать его в течение 10 суток, то η_1 у него значительно выше, чем у «состаренного» пластизоля, содержащего только частицы сетчатого полиэфиракрилата. Одновременно возрастает индекс течения. Значение же η_{100} у «олигомерного» пластизоля в 2,5–3 раза ниже, чем у «полимерного», что подтверждает наличие непреагировавшего ТГМ-3.

* Характеристики пластизолей, в состав которых был введен инициатор, но отсутствовал ОЭА, совпадают с эталонными.

Если же увеличить дозировку жидкого ТГМ-З при изготовлении такого типа «полимер-олигомерных» пластизолей при сохранении суммарного количества α,ω -диметакрилаттриэтиленгликоля, то у свежеприготовленных паст η_1 и η_{100} заметно снижается (разбавление системы), а у «старенных» повышается (предполагаемое негативное влияние β -полимера).

Таким образом, разветвленные растворимые продукты частичного превращения ОЭА способствуют росту вязкости жидкой фазы, но одновременно могут замедлять впитывание и диффузию пластификатора в полимер и снижать тем самым скорость нарастания вязкости.

Несомненно, что предложенное объяснение даже при получении дополнительных данных, подтверждающих его справедливость, указывает лишь на принципиальные тенденции в изменении реологических свойств пластизолей, модифицированных ОЭА, но не отражает деталей и сложностей процессов, протекающих в изучаемой многоокомпонентной системе.

Интерпретация экспериментальных данных в рамках развивающихся представлений дает целенаправленный подход к регулируемой модификации их реологических свойств.

ВНИИСтройполимер
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Авт. свид. 70731, 1947; Бюлл. изобретений, 1949, № 11.
2. Х. Ф. Фидлер, А. С. Габедаш, А. А. Берлин, И. Я. Капунов, Авт. свид. 341896, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 19.
3. В. С. Горшков, Т. М. Шапиро, Н. А. Глотова, М. И. Данчин, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, В. К. Комлев, Авт. свид. 529192, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 35.
4. Брит. пат. 976977, 1961; 1291937, 1972.
5. Пат. США 3557049, 1967.
6. А. А. Берлин, И. Я. Капунов, В. А. Барминов, Пласт. массы, 1966, № 3, 5.
7. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Б. И. Федосеев, И. Г. Сумин, Пласт. массы, 1971, № 3, 33.
8. G. F. Cowperthwaite, Soc. Petrol. Eng. J., 29, 56, 1973.
9. С. Н. Ильин, Ю. М. Николаева, Г. К. Шапошникова, Н. К. Барамбайм, Пласт. массы, 1973, № 10, 76.
10. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизифирокрилаты, «Наука», 1967.
11. В. С. Горшков, Т. М. Шапиро, Л. К. Шашкова, В. К. Комлев, Пласт. массы, 1975, № 8, 55.
12. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975.
13. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 2313, 1970.
14. A. Berlin, Europ. Polymer J., 5, 45, 1969.
15. М. И. Данчин, Е. А. Рабинович, Т. М. Шапиро, Т. А. Хмелевская, А. И. Кудряшева, Сб. трудов ВНИИПроектполимеркровля, вып. 37, 1974, стр. 94.
16. А. А. Берлин, И. Ф. Богданов, Ж. прикл. химии, 17, 1699, 1947.
17. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.

INFLUENCE OF OLIGOESTER ACRYLATES ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PVC PLASTISOLS

Shapiro T. M., Gorshkov V. S., Glotova N. A., Komlev V. K.,
Berlin A. A., Mezhikovskii S. M.

Summary

Introduction of oligoester acrylates (OEA) into PVC plastisols leads to formation of pseudoplastic thixotropic plastisols the viscosity of which depends on that of OEA. However, there is no direct correlation between the viscosities of the system and modifier, the viscosity of the plastisol being determined by the swelling and structure-formation processes influenced by OEA. Increase in the OEA content leads to greater anomaly in the viscosity of fresh pastes and affects the flow of plastisols stored for several days so that it approaches the Newtonian flow.