

ВЛИЯНИЕ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ СПИТОГО ПОЛИМЕРА

*Майзелия В. В., Кузуб Л. И., Столин А. М.,
Иржак В. И., Золотухин С. П.*

Для исследования процессов образования и превращения полимеров весьма полезными являются вискозиметрические методы. Прежде всего они дают возможность получить информацию об изменении реологических свойств реакционной массы в ходе процесса [1–3]. Далее вискозиметрические методы позволяют в простейшем виде исследовать влияние деформирования на химическую реакцию. Именно эти факторы приводят в ряде случаев к неожиданным эффектам [4, 5]. Особенно плодотворным представляется сочетание вискозиметрических методов с традиционными методами исследования химических процессов, что позволяет установить взаимосвязь реологических и химических свойств материала и выявить важные закономерности процесса.

В работе [5] вискозиметрический метод использовали для исследования влияния сдвиговых деформаций на ход процесса образования пространственной структуры (геля) при спшивании полимеров. Данная работа

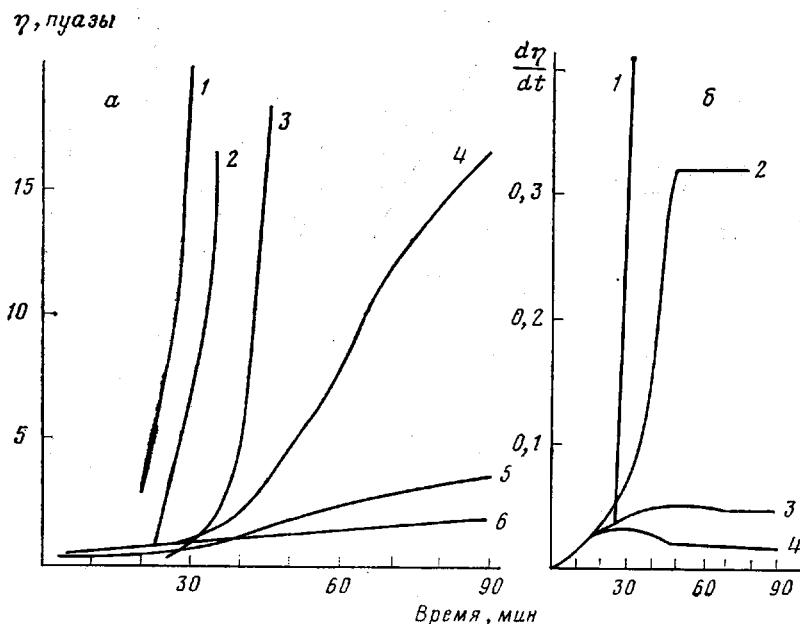


Рис. 1. Изменение вязкости (а) и скорости нарастания вязкости (б) в процессе спшивания при разных скоростях сдвига:

а — η_0 , с⁻¹: 1 — 0; 2 — 2,7; 3 — 5,4; 4 — 16,2; 5 — 145,8; 6 — 729; **б — скорости сдвига, с⁻¹:** 1 — 5,4; 2 — 27; 3 — 145,8; 4 — 729

посвящена выяснению влияния интенсивности деформирования на структуру геля и его течение.

Был выбран частично омыленный ПВА с содержанием гидроксильных групп $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПВА, спшивание которого проводили в растворе диоксана (концентрация полимера 3—5 г/дл) терефталевым альдегидом (ТФА) концентрации $1 \cdot 10^{-3} M$ при температуре 60°. Катализатором служила серная кислота ($1 \cdot 10^{-3} M$).

Глубину ацеталирования определяли спектрофотометрически по поглощению ТФА в области 260 нм на приборе «Specord UV-VIS» в кварцевых кюветах.

На спектрометре ЭПР-2 при комнатной температуре определяли изменение концентрации ингибитора во времени, что позволило оценить скорость деструкции. Ингибитором служил стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиридин-1-оксил (ТМОПО) концентрации 3,8 г/л. Пробы хранили при температуре 0–5°, что гарантировало почти полное прекращение процесса сшивания.

Для проведения сшивания полимера в условиях сдвигового деформирования использовали ротационный вискозиметр «Реотест-2», рабочий узел которого состоит из коаксиальных цилиндров. Внешний цилиндр снабжен клапаном, позволяющим отбирать пробы объемом 0,1 мл в ходе реакции. Скорость сдвига задавали в пределах от 3 до 729 с⁻¹.

Характерные кривые изменения вязкости во времени для различных скоростей сдвига представлены на рис. 1. Сразу отметим, что влияние интенсивности деформирования на ход этих кривых не связано с изменением кинетики реакции ацеталирования (рис. 2). С точки зрения вязкостных характеристик процесс образования спшитого полимера можно условно разбить на две стадии: от начала реакции до точки гелеобразования и от точки гелеобразования до конца химической реакции. На начальной стадии происходит интенсивное расходование сшивающего агента, сопровождающееся изменением молекулярно-массовых характеристик системы. Однако изменение вязкости на этой стадии незначительно.

Существенной особенностью второй стадии является нарастание вязкости и влияние скорости сдвига. При малых скоростях сдвига вязкость системы прогрессивно нарастает и со временем система теряет текучесть (рис. 1, кривые 1–3). Период потери текучести

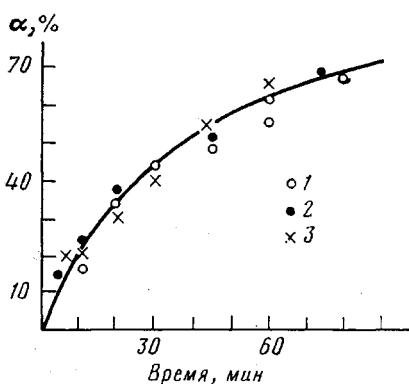


Рис. 2. Кинетическая кривая образования ацетала

Концентрация полимера 3 г/дл; скорость деформации, с⁻¹: 1 – 0, 2 – 27, 3 – 729

выражен достаточно четко, при этом большим скоростям сдвига соответствуют большие времена. При увеличении скорости сдвига рост вязкости образующегося геля происходит менее резко, а само значение вязкости имеет конечное значение (рис. 1, кривые 4–6). В зависимости от величины скорости сдвига качественно различается и сама структура спшитой системы: при малых скоростях сдвига образуется единая по всему объему структура, при больших скоростях сдвига ($\dot{\gamma} > 27 \text{ с}^{-1}$) система состоит из мелких частиц микрогеля, распределенных в менее плотносшитой среде.

С реологической точки зрения интересен сам факт течения спшитого полимера с микрогелевой структурой. Здесь важно заметить, что, хотя молекулярная масса такой системы стремится к бесконечности, вязкость ее остается конечной. Таким образом, в данном случае мы сталкиваемся с наличием двух точек гелеобразования: первая определяется условием $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow \infty$, вторая связана с потерей текучести. В условиях гомогенного процесса формирования сетчатого полимера эти два условия совпадают. Однако гетерогенность процесса (связано ли это с гетерогенностью исходной системы [6], с микрогелевым механизмом, как это наблюдается при полимеризационном способе формирования сетчатых полимеров [7] или в нашем случае) приводит к разделению этих условий тем в большей степени, чем сильнее выражена гетерогенность системы. Этот вывод подтверждает рис. 1, б: влияние интенсивности деформирования на первую точку геля (максимум на кривых) незначительно, вторая точка геля ($\eta \rightarrow \infty$) при некоторых значениях $\dot{\gamma}$ вообще исчезает.

Вопрос о двух точках гелеобразования и гетерогенном характере процесса формирования сетчатых полимеров приобретает особую важность

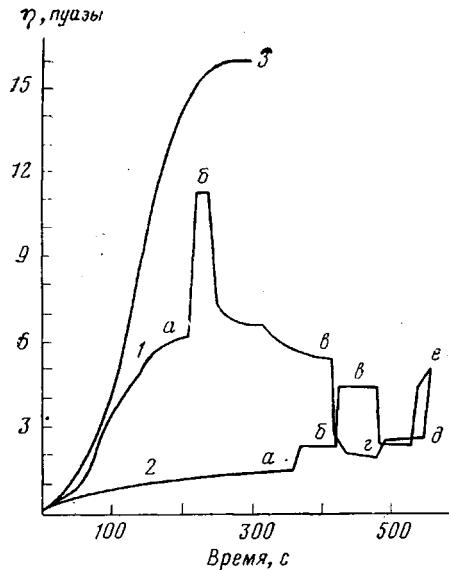


Рис. 3

Рис. 3. Изменение вязкости при сшивании в режимах с переменной скоростью деформирования, с^{-1} :
1 — 729 (а); 145,8 (б, в); 27 (г, д); 2 — 145,8 (а, в, г); 27 (б, в); 729 (в); 3 — 27

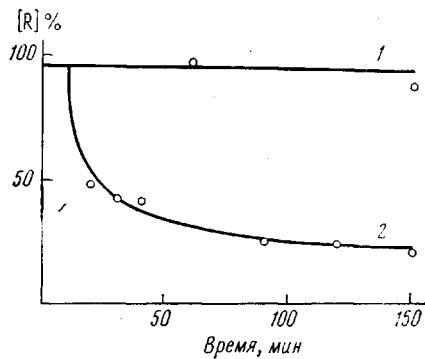


Рис. 4

Рис. 4. Изменение концентрации нитроксильного радикала ТМОПО при проведении сшивания в условиях деформирования (кривая 1 — $\dot{\gamma}_0=145.8 \text{ с}^{-1}$) и без него (кривая 2 — $\dot{\gamma}_0=0$)

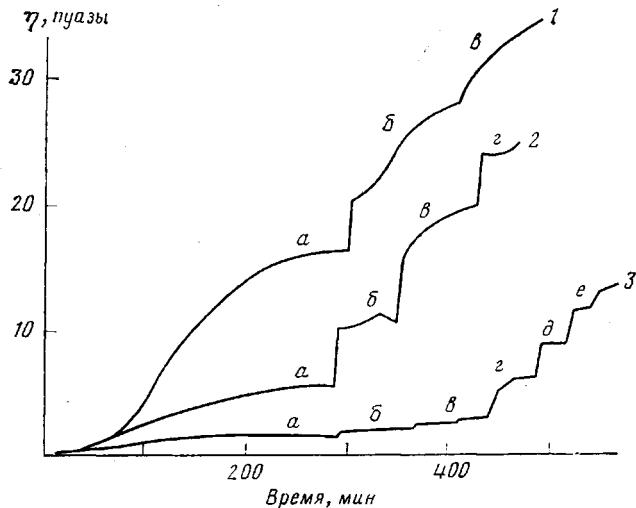


Рис. 5. Изменение вязкости сшитой системы при последовательном понижении скорости деформации, с^{-1} :

1 — 27 (а); 9,0 (б); 5,4 (в); 2 — 145,8 (а); 27 (б); 9,0 (в); 5,4 (г); 3 — 729 (а); 437,4 (б); 145,8 (в); 27 (г); 9,0 (д); 5,4 (е)

еще и потому, что в последнее время были сделаны попытки обобщить такой характер процесса на любые способы синтеза трехмерных полимеров [8]. Ясно, что такое обобщение не имеет под собой физических оснований. Гетерогенность системы, если таковая наблюдается, в каждом отдельном случае имеет свою природу, объяснение которой является за-

дачей исследования механизма процесса формирования сетчатых полимеров.

Для выяснения механизма влияния деформирования на структуру и вязкость системы проводили следующие опыты: после выхода кривой вязкости на предельное значение систему деформировали на разных скоростях сдвига (рис. 3). При возвращении системы из режима деформирования с более высокой скоростью сдвига на первоначальную скорость вязкость системы меньше исходной, что свидетельствует о необратимом характере изменений в системе. Далее из рис. 3 видно, что существует нижний предел значения вязкости, определяемый максимальной скоростью сдвига, а не предысторией деформирования при спшивании. Можно полагать, что это является результатом механодеструкции в области, близкой к точке геля, высокоразветвленных макромолекул с большой молекулярной массой, обладающих большими временами ориентационной релаксации, но малой прочностью вследствие малой плотности спшивания [9]. Глубина разрушения сетчатой структуры находится в прямой связи с величиной скорости деформации, при которой проводится спшивание. Механодеструкция в процессе спшивания макромолекул приводит к увеличению доли внутримолекулярных реакций спшивания, снижению эффективности межмолекулярного спшивания и к реализации микрогелевого механизма формирования сетчатого полимера.

Наличие в системе макрорадикалов, образующихся при разрывах полимерных цепей, регистрировали методом ЭПР по расходованию стабильного нитроксильного радикала ТМОПО. В отсутствие сдвиговой деформации концентрация стабильного радикала оставалась неизменной в ходе реакции спшивания, вязкостная кривая (рис. 1, кривая 1) и точка гелеобразования сильно сдвинуты влево. Проведение спшивания в условиях сдвигового деформирования приводило к расходованию ТМОПО (рис. 4). При этом наиболее интенсивный расход радикала наблюдался в области гелеобразования.

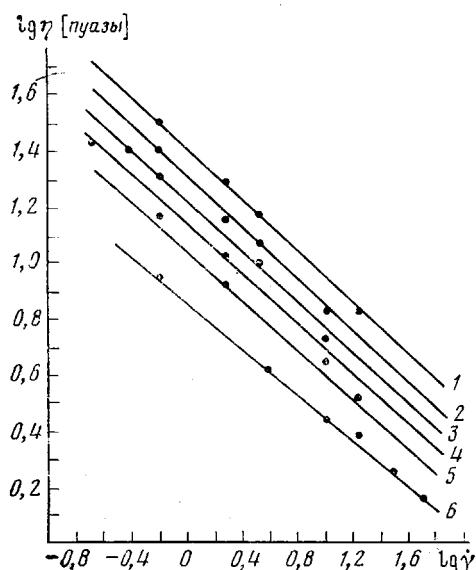


Рис. 6. Зависимость вязкости спицой системы от скорости сдвига

Скорость сдвига, с⁻¹: 1 — 27; 2 — 48,6; 3 — 145,8; 4 — 243; 5 — 437,4; 6 — 729

В области уже сформированного геля расход радикала практически не наблюдался. Это может быть результатом того, что сетчатая структура является более прочным образованием по сравнению с разветвленными макромолекулами в предгелевой области. В то же время вязкостные свойства системы очень сильно зависят от размеров макромолекул. В области сформированного геля даже малые количества разрывов (не фиксируемые методом ЭПР) существенно сказываются на величине вязкости, которая, таким образом, является чувствительным индикатором структурных изменений.

Ранее уже отмечалось, что в зависимости от скорости сдвига можно получить качественно различные типы структур: макро- и микрогель. Для качественного описания этих различий удобно ввести характеристику — наибольшую ньютоновскую вязкость. С этой целью после образования

сплошной структуры и выхода вязкости на предельное значение осуществляли постепенное понижение скорости сдвига до минимального значения ($\dot{\gamma}=3 \text{ c}^{-1}$) (рис. 5). Полученная таким образом условная наибольшая ньютона вязкость оказывается зависимой от скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, при которой проводили спивание. Эта зависимость описывается формулой

$$\eta_0 = k \dot{\gamma}_0^{-0.5}$$

Зависимость вязкости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ может быть описана уравнением (рис. 6)

$$\eta = 11 (\dot{\gamma}_0 \dot{\gamma})^{-0.5}$$

Несмотря на то, что физическое содержание влияния $\dot{\gamma}_0$ и $\dot{\gamma}$ на вязкость различно (в первом случае происходит изменение гетерогенности структуры за счет механодеструкции, а во втором — физическое взаимодействие между частицами микрогеля), оказалось, что характер зависимости вязкости от этих параметров один и тот же (показатель степени -0.5). Возможно, это связано с тем, что в обоих случаях причиной аномалии является разрушение структуры, однако этот вопрос требует специального исследования.

В заключение отметим, что влияние деформирования на процесс образования сетчатого полимера нельзя свести к механодеструкции, хотя разрыв полимерных цепей является существенной чертой этого механизма.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Леонов, Н. И. Басов, Ю. В. Казанков, Основы переработки реактопластов и резин методом литья под давлением, «Химия», 1977, стр. 74.
2. А. Я. Малкин, Л. П. Браверман, Е. П. Плотникова, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., A18, 2596, 1976.
3. С. Г. Куличихин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, А. Я. Малкин, Докл. АН СССР, 243, 700, 1978.
4. А. А. Жаров, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 73, 1973.
5. В. И. Иржак, А. М. Столин, Л. И. Кузуб, В. В. Майзелия, Б. А. Розенберг, А. Г. Мержанов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 239, 876, 1978.
6. Т. Э. Липатова, Катализическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
7. Г. В. Королев, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационно-способных олигомеров, Черноголовка, 1977, стр. 144.
8. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Успехи химии, 45, 1817, 1976.
9. М. Рейнер, Реология, «Наука», 1965, стр. 181.