

2. Брагинская О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984.
3. Езриелев А. И., Брозина Е. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1670.
4. Anderson S. M. *Febbs Letters*, 1980, v. 117, p. 327.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
18.I.1985

УДК 541.65:539.3

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СТРУКТУРИРОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ОЛИГОМЕРА

*Малкин А. Я., Шувалова Г. И.*

Как правило, «живучесть» отверждаемых олигомерных материалов и композиций на их основе, как и скорость их отверждения, определяют либо в статических условиях (например, различными спектральными методами по изменению концентрации реакционноспособных групп), либо при очень небольшой скорости деформирования (по нарастанию вязкости материала или характеризующего ее крутящего момента при испытаниях материала методом ротационной реометрии). Между тем известны экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что живучесть отверждаемых олигомеров и композиций сокращается по мере роста скорости деформации. При этом под живучестью понимают период  $t^*$ , в течение которого вязкость (или касательное напряжение  $\tau_0$ ) сохраняется постоянной при заданной постоянной скорости сдвига. Вопрос о характере и причинах наблюдаемой зависимости  $t^*$  от  $\dot{\gamma}$  тем более важен, что в реальных технологических условиях при переработке материала различными методами возникают довольно высокие скорости деформации, так что материал может потерять текучесть гораздо раньше, чем ожидается по  $t^*$ , измеренному в статических (или почти статических) условиях.

В принципе можно представить два возможных механизма влияния деформирования на скорость структурирования. Так, известны факты, когда повышение скорости сдвига явно влияло на скорость полимеризации, причем с ростом  $\dot{\gamma}$  скорость реакции падала [1]. Известно также, что периодические деформации, осуществляемые с большими амплитудами, влияют на ход процесса отверждения эпоксидных олигомеров [2]. Однако было также показано [3–5], что деформирование при отверждении фенолформальдегидных смол влияет на  $t^*$  только потому, что при высоких скоростях сдвига происходит интенсивное тепловыделение, приводящее к ускорению реакции из-за повышения температуры отверждаемого олигомера. Хотя этот вывод полностью исключал «кинетическую» роль деформирования (в изотермических условиях), оставалось неясным, носит ли этот вывод частный характер применительно только к фенолформальдегидным олигомерам, или он имеет более общее значение, относясь к различным структурируемым олигомерам.

В настоящей работе исследовано влияние деформирования на скорость структурирования материалов совершенно другого типа, отверждаемых по иному механизму, а именно композиций на основе кремнийорганического олигомера.

Взятый в качестве объекта исследования материал ПР-4С представляет собой композицию на основе полиметилфенилсилоксанового олигомера (связующее) со стекловолокнистым и порошкообразным наполнителями [6]. Отверждение происходило под действием каталитической системы. Скорость отверждения определяли пластометрическим методом на ротационном приборе ППР-1 типа пластометра Ка-

навца [7, с. 140] в диапазоне скоростей сдвига от  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $15 \text{ с}^{-1}$ , т. е. при изменении  $\dot{\gamma}$  почти в  $4 \cdot 10^3$  раза. При задании  $\dot{\gamma} = \text{const}$  измеряли зависимость крутящего момента от времени, а по крутящему моменту обычными методами [7, с. 86] рассчитывали касательные напряжения.

Опыты проводили с двумя композициями практически одинакового состава, но различающимися по вязкости в исходном состоянии в  $\sim 10$  раз. Это различие обусловлено изменением ММ связующего олигомера.

Проведенные опыты состояли в измерении зависимости касательного напряжения от времени  $\tau-t$  в диапазоне начальных температур  $T_0$  от 393 до 463 К. Здесь под  $T_0$  имеется в виду температура материала, при которой начинается деформирование образца.

Если отвлечься от деталей, особенно разнообразных для начальной (переходной) области деформирования, то реально наблюдали зависимости  $\tau-t$  трех основных типов, показанные на рис. 1, где рис. 1, а от-

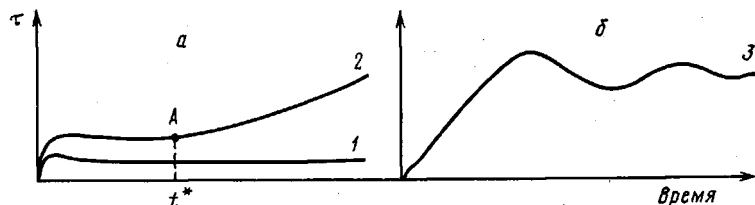


Рис. 1. Характерные пластограммы при наличии (а) и отсутствии установившегося режима деформирования (б): 1 — длительная область пластичного состояния; 2 — отверждение после исчерпания индукционного периода в точке А; 3 — периодические колебания крутящего момента (или напряжения сдвига)

вечает установившимся режимам деформирования, а рис. 1, б — отсутствию стационарного режима течения.

Кривая 1 характеризует очень длительное пластичное состояние, когда при любой разумной продолжительности выдержки материала при заданной температуре отверждения практически не происходит. Зависимости такого типа наблюдаются в низкотемпературной области (393–413 К) во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига при продолжительности выдержки до  $\sim 16$  мин. Отметим однако, что для низкотемпературной области характерна сильная аномалия вязкости (неньютоновские свойства состава композиции), так что при росте скорости сдвига в  $10^3$  раз (от  $0,014$  до  $15 \text{ с}^{-1}$ ) эффективная вязкость уменьшается также в  $10^3$  раз, действующее напряжение сдвига  $\tau_0$  остается практически на одном уровне. Возможно, это является следствием того, что в действительности при таких режимах испытания происходит не объемное течение, а пристенное скольжение очень высоковязкой массы.

Вообще реологические свойства высоконаполненных композиций довольно сложны. В качестве примера, иллюстрирующего некоторые характеристики исследованного материала ПР-4С, приведем зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига  $\eta-\dot{\gamma}$  (рис. 2) при максимальной температуре, при которой проводили пластометрические исследования (463 К) и зависимость предела сдвиговой прочности  $\tau_n$  в предстационарной стадии сдвигового течения (рис. 3) для температур 443 и 463 К. Как видно из рис. 2, даже весьма низкая скорость  $\dot{\gamma} = 0,014 \text{ с}^{-1}$  далека от области ньютоновского течения, а в широком диапазоне скоростей сдвига зависимость  $\eta-\dot{\gamma}$  может быть условно представлена так называемым степенным законом с показателем  $d \lg \eta / d \lg \dot{\gamma} \approx -1$ . Это означает, что даже при предельно высоких температурах напряжение сдвига в установившемся течении не зависит от  $\dot{\gamma}$ ; это характерно для пластических систем, легко переходящих от истинного течения к скольжению. Что касается зависимости  $\tau_n-\dot{\gamma}$ , то при низких скоростях сдвига

наблюдается рост  $\tau_n$  (рис. 3, а) характерный для полимерных систем, которые обладают внутренней структурой, разрушаемой деформированием [8, с. 62]. В то же время переход к более высоким скоростям деформирования (рис. 3, б) приводит к резкому понижению  $\tau_n$ , что, вероятно, связано с отрывом высоковязкой массы от измерительной поверхности прибора вследствие того, что адгезионная прочность меньше  $\tau_n$ .

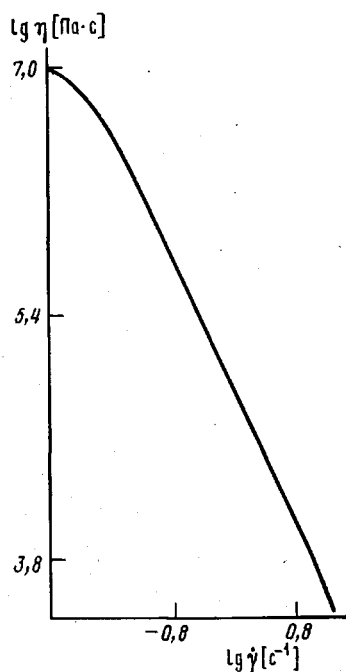


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от задаваемой скорости сдвига для ПР-4С при 463 К

Рис. 3. Зависимость предела сдвиговой прочности  $\tau_n$  от скорости сдвига в области низких (а) и высоких скоростей сдвига (б) для ПР-4С при 443 (1) и 463 К (2)

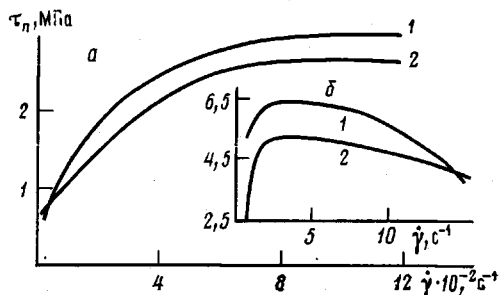


Рис. 3

Наиболее интересна и характерна для структурирующихся композиций кривая типа 2 (рис. 1, а). Такая зависимость  $\tau$  от  $t$  наблюдается практически для всех отверждаемых материалов. Здесь возможны некоторые нюансы в начальной области (наличие или отсутствие максимума в предстационарной области деформирования), но главное — это существование более или менее продолжительного участка установившегося течения ( $\tau = \text{const}$  до точки А), затем достижение критической точки А в момент времени  $t^*$ , который назовем индукционным периодом, и наконец монотонный рост вязкости, характеризующийся величиной  $w = d\tau/dt$  завершающийся полной потерей текучести. По мере углубления отверждения величина  $w$  может возрастать, но обычно имеется более или менее длительная область, в которой  $w = \text{const}$ . Именно по этим значениям  $w$  ниже будут сопоставляться скорости отверждения.

В некоторых случаях наблюдаются зависимости  $\tau-t$  типа кривой 3 (рис. 1, б). При этом периодические изменения  $\tau$  продолжают часы. Такой характер кривых наблюдался при низкой температуре (393 К) и низкой скорости деформации ( $\dot{\gamma} = 0,014 \text{ с}^{-1}$ ). Вероятным объяснением указанной зависимости  $\tau-t$  является тиксотропия наполненной композиции с периодическим достижением предела текучести, возможно, связанная с медленным проскальзыванием материала по твердой стенке прибора. Очевидно, что в этом случае корректно оценить длительность пребывания материала в пластично-вязком состоянии невозможно.

Наибольший интерес для целей настоящего рассмотрения представляют зависимости  $t^*$  от  $\dot{\gamma}$  и  $T_0$ . Согласно теоретической модели, предложенной в работах [3–5], зависимость  $t^*(\dot{\gamma}T_0)$  для случая адиабатиче-

ского отверждения, когда можно пренебречь слабо отражающейся на конечных результатах зависимостью  $t_0-T$  при  $\dot{\gamma}=\text{const}$ , выражается в безразмерных (обобщенных) переменных формулой

$$\tilde{t} = \frac{1}{\Gamma} \ln(1+\Gamma), \quad (1)$$

где  $\tilde{t}=t_{\text{ад}}^*/t_0^*$ ,  $t_0$  — индукционный период при изотермических условиях отверждения, когда диссипативные тепловыделения (при малых  $\dot{\gamma}$ ) пренебрежимо малы;  $t_{\text{ад}}^*$  — индукционный период, зависящий от  $\dot{\gamma}$ , при ади-

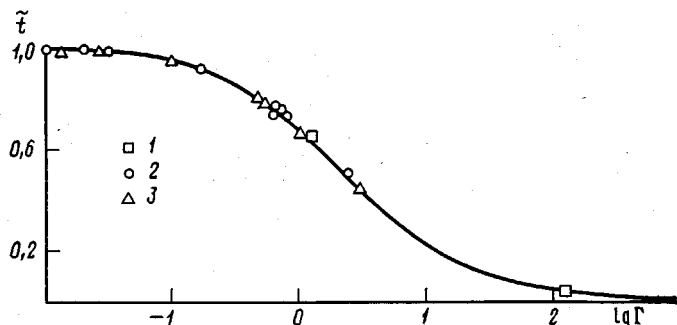


Рис. 4. Зависимость индукционного периода при отверждении композиции ПР-4С на основе олигомера от скорости сдвига (в безразмерных координатах) при температурах 423 (1), 443 (2) и 463 К (3). Кривая — расчет по формуле (1)

абатических условиях отверждения, когда диссипативные тепловыделения приводят к заметному росту температуры реакционной массы.

Безразмерный критерий  $\Gamma$  выражается формулой

$$\Gamma = E\tau_0\dot{\gamma}t_0^*/RT_0^2\rho C,$$

где  $E$  — энергия активации, характеризующая температурную зависимость  $t_0^*$ ;  $\tau_0$  — касательное напряжение в условиях установившегося течения (рис. 1, а, кривая 2);  $R$  — газовая постоянная,  $\rho$  — плотность материала,  $C$  — теплоемкость. Для исследуемого материала ПР-4С значения основных констант таковы:  $\rho=1900$  кг/м<sup>3</sup>;  $C=1000$  Дж/кг·град. По температурной зависимости  $t_0^*$  была найдена энергия активации  $E$ , равная 95,3 Дж/моль.

На рис. 4 сплошной линией представлена теоретически рассчитанная по формуле (1) зависимость  $\tilde{t}-\Gamma$ , а точками — экспериментальные данные. Как видно, деформирование в сильной степени влияет на  $\tilde{t}$ , приводя в крайнем случае к падению  $\tilde{t}$  с ростом  $\dot{\gamma}>20$  раз. Но во всех случаях точки очень хорошо ложатся на теоретическую кривую. Это означает, что в случае композиции на основе кремнийорганического олигомера, исследованной в настоящей работе, как и в описанном ранее случае фенолформальдегидного олигомера [3–5], роль деформирования при отверждении почти полностью определяется эффектом возникающей неизотермичности процесса, обусловленной диссипативными тепловыделениями при достаточно высоких скоростях сдвига. Поэтому формула (1) может использоваться для расчета индукционного периода при любых скоростях деформирования, представляющих практический интерес.

Краткого обсуждения заслуживает вопрос о характере зависимости  $w\dot{\gamma}$  при  $t>t^*$ . Сравнение значений  $w$  проводили для определенности при  $t=200$  с (это время  $>t^*$ ). Значение  $w$  практически не зависит от  $\dot{\gamma}$ , хотя наблюдаются несистематические изменения  $w$  до двукратного. Существенно, хотя и вполне понятно, что при повышении температуры от 443 до 463 К  $w$  увеличивается в  $\sim 2$  раза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Мержанов А. Г., Фрунзе Т. М., Дастьян С. П., Куличихин С. Г., Столин А. М., Майзелия В. В., Волкова Т. В., Шлейдман Р. Б., Котельникова В. А., Курашев В. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 2, с. 402.
2. Файтгельсон Л. А., Киселева В. Д., Алксис В. И. Механика полимеров, 1971, № 2, с. 301.
3. Малкин А. Я. Пласт. массы, 1982, № 2, с. 47.
4. Malkin A. Ya., Beghishev V. P. Polymer Process Engng, 1983, № 1, p. 83.
5. Малкин А. Я. Механика композитных материалов, 1984, № 2, с. 362.
6. Козликов В. Л., Цветков В. Н., Перевертов А. С., Шувалова Г. И., Егорова Н. Б., Тарасова Н. Г., Хегай О. Г. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 71.
7. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
8. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. М.: Машиностроение, 1968. 272 с.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
4.II.1985

УДК 541.64 : 542.952

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

*Скорикова Е. Е., Каранутадзе Т. М., Овсепян А. М.,  
Аксенов А. И., Кири Ю. Э.*

Изучению сополимеризации N-винилпирролидона (ВП) посвящено большое число работ [1—7]. Ряд сополимеров ВП с винилацетатом (ВА), метилметакрилатом и другими виниловыми мономерами широко применяют на практике [8].

Сополимеризацию N-винилкапролактама (ВК), отличающегося по строению от ВП большими размерами бокового заместителя, изучали в значительно меньшей степени. (Имеется лишь одна работа по изучению сополимеризации ВК с ВА [9].)

Определение констант сополимеризации ВК с другими мономерами, в частности с ВА и ВП в массе или растворе, представляет интерес для выяснения особенностей радикальной полимеризации N-виниллактамов различного строения и разработки способов синтеза новых сополимеров медицинского назначения.

В работе использовали ВП, перегнанный при 86° и 1,06 кПа ( $n_D^{20}$  1,5120), и ВК, перегнанный при 81—83° и 199 Па. ВК получали реакцией ацетилена с капролактамом при 160—170° с использованием в качестве катализатора калиевой соли капролактама. Реакцию проводили в течение 3 ч. Выход мономера после перегонки составил ~60%.

ВА, дважды перегнанный, имел т. кип. 73° и  $n_D^{20}$  1,3958.

Сополимеризацию ВК с ВА проводили в dilatометре при 70° в присутствии ДАК. Степень превращения мономера в полимер составляла 10%. Сополимеры выделяли из реакционной среды диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 80—100°. Растворителем служил этанол. Состав сополимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20. Частоты поглощения валентных колебаний группы С=О ПВА, поливинилкапролактама (ПВК) и поливинилпирролидона (ПВП) для полимерной пленки заметно отличаются друг от друга: 1735, 1645 и 1690 см<sup>-1</sup>. Расчет содержания винилкапролактамовых звеньев β (мол.%) в сополимере с ВА или ВП проводили с использованием формулы

$$\beta = \frac{1}{1 + K \frac{D_{\text{ВА(ВП)}}}{D_{\text{ВК}}}} \cdot 100\%$$

где  $K$  — отношение коэффициента экстинкции полос поглощения при  $\nu=1735$  (ВА) или 1690 см<sup>-1</sup> (ВП) к таковому при  $\nu=1645$  см<sup>-1</sup> (ВК);  $D_{\text{ВА(ВП)}}$  и  $D_{\text{ВК}}$  — оптические плотности при указанных выше частотах в ИК-спектре сополимера.