

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРА НА ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ ЕГО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Виноградов Г. В., Плотникова Е. П., Забугина М. П.,  
Борисенкова Е. К.

Реологические свойства наполненных полимеров определяются химической природой полимера и наполнителя, взаимодействием между компонентами, а также возможностью образования достаточно прочной пространственной структуры частицами твердой фазы. Ранее [1] было показано, что особенности реологического поведения наполненных полимеров обусловливаются сочетанием вязкоупругих свойств дисперсионной среды и прочности структурного каркаса дисперсной фазы и определяются той областью скоростей  $\dot{\gamma}$  и напряжений сдвига  $\tau$ , в которой осуществляется деформирование. При высоких  $\dot{\gamma}$  и  $\tau$ , когда пространственная структура наполнителя разрушена, деформационное поведение наполненных и ненаполненных полимеров определяется вязкостными свойствами матрицы. В области низких  $\dot{\gamma}$  и  $\tau$  основную роль играет структурный каркас дисперсной фазы, обусловливающий наличие у дисперсных систем предела текучести  $\tau_{nt}$ . На основании исследования саженаполненных промышленных ПИБ с широким ММР было установлено, что величина  $\tau_{nt}$  не зависит от температуры и средней ММ полимера при изменении ее на пять десятичных порядков [1].

Дальнейшим развитием этой работы явилось использование в смесях полимер — наполнитель полимеров с узким ММР [2], реологические свойства которых были подробно изучены ранее [3]. В настоящей работе исследуется влияние молекулярных характеристик полимерной матрицы на  $\tau_{nt}$  ее смесей с наполнителем.

Объектами исследования служили маловязкие жидкости неполимерной и полимерной природы и высокополимеры с узким и широким ММР.

Опыты проводили со следующими дисперсионными средами (в скобках указана их вязкость в Па·с): веретенным маслом (0,04); ПИБ марки П-1 (63); ПИБ марки П-20 (2,0·10<sup>6</sup>); полибутадиенами ПБ-1 с  $M=7,5\cdot10^3$  (5,0); ПБ-2 с  $M=14,7\cdot10^3$  (25); ПБ-3 с  $M=73\cdot10^3$  (2,5·10<sup>4</sup>); ПБ-4 с  $M=1,35\cdot10^5$  (1,0·10<sup>5</sup>). ПИБ — промышленные образцы с широким ММР. Коэффициент полидисперсности всех образцов ПБ составлял 1,1. В качестве структурирующего агента были взяты ацетиленовые сажи двух типов АС-І с удельной поверхностью  $S=70 \text{ м}^2/\text{г}$  и АС-ІІ с  $S=110 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Измерения проводили в однородном сдвиговом поле на ротационных вискозиметрах ПИРСП-1 [4] и ЭМ-2 с рабочими узлами типа конус — плоскость в режимах  $\dot{\gamma}=\text{const}$  и  $\tau=\text{const}$  и на пластометре с плоскопараллельными пластинами в режиме  $\tau=\text{const}$ . Для работы в области высоких  $\tau$  применяли капиллярные вискозиметры постоянного давления. Использованные приборы позволили охватить диапазон по  $\dot{\gamma}$  от  $10^{-5}$  до  $10^2 \text{ с}^{-1}$  и по  $\tau$  от 1 до  $1\cdot10^4 \text{ Па}$ . С целью предотвращения скольжения использовали измерительные узлы с рифлеными поверхностями. Маловязкие системы готовили перемешиванием компонентов с последующим протиранием через сито с размером ячеек  $0,15\times0,15 \text{ мм}^2$ . Смеси тех. углерода с высокополимерами получали холодным вальцеванием в течение 15 мин.

Первичные экспериментальные данные представляли в виде кривых течения. Для структурированных дисперсных систем кривые течения характеризуются наличием вертикального участка в некоторой очень узкой области  $\tau$  [1]. В этой области происходит резкое падение вязкости на несколько десятичных порядков, обусловленное разрушением структурного каркаса, образованного наполнителем. Напряжение, соответствующее вертикали на кривой течения, называют пределом текучести системы  $\tau_{nt}$ .

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости  $\tau_{nt}$  для систем, в которых в качестве дисперсионной среды использовали низкомолекулярные жидкости, П-20 с широким ММР, а также растворы ПБ с узким ММР в масле. Увеличение содержания сажи и ее удельной поверхности приводит к возрастанию  $\tau_{nt}$ . В то же время величина  $\tau_{nt}$  весьма слабо зависит от вязкости среды, концентрации полимера в масляных растворах и сред-

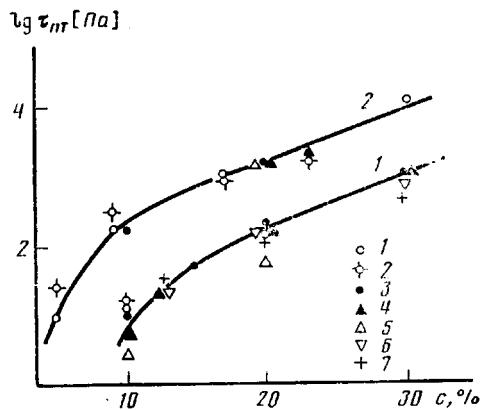


Рис. 1

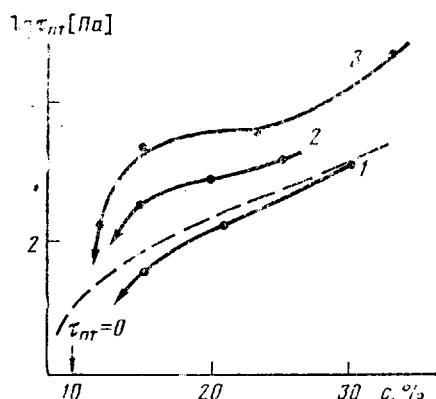


Рис. 2

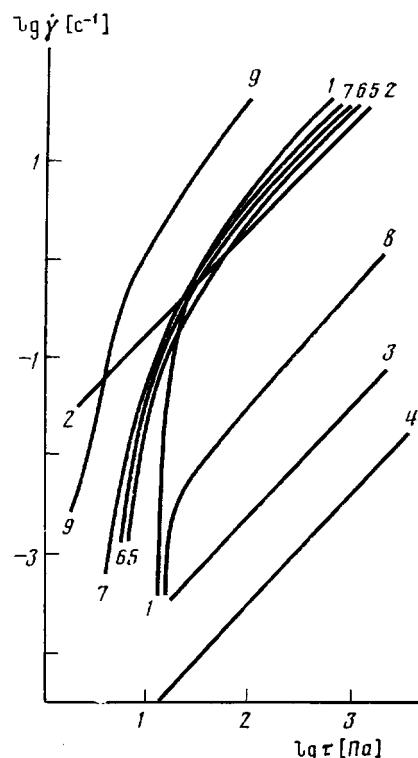


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости  $\tau_{tt}$  наполненных систем от концентрации АС-I (1) и АС-II (2). Дисперсионная среда: 1 – П-1, 2 – П-20, 3 – ПБ-1, 4 – масло, 5–7 – ПБ-4 в масле в соотношении 5:95 (5), 30:70 (6) и 50:50 (7)

Рис. 2. Зависимости  $\tau_{tt}$  от концентрации АС-I для ПБ-2 (1), ПБ-3 (2) и ПБ-4 (3). Штриховая линия – зависимость  $\lg \tau_{tt}(c)$  для полидисперсных полимеров (рис. 1, кривая 1)

Рис. 3. Кривые течения 10%-ных смесей АС-I с дисперсионными средами ПБ-1 (1), ПБ-2 (2), ПБ-3 (3), ПБ-4 (4); смесью ПБ-1 с ПБ-2 в соотношении 10:90 (5), 20:80 (6) и 50:50 (7); смесью ПБ-1 с ПБ-4 в соотношении 80:20 (8); 5%-ным раствором ПБ-4 в веретенном масле (9)

ней ММ для полимеров с широким ММР, проявляя наибольшую чувствительность к природе дисперсионной среды при малых концентрациях сажи.

При наполнении монодисперсных полимеров (рис. 2) наблюдается значительный рост  $\tau_{tt}$  с увеличением ММ и существенное упрочнение структуры по сравнению с полидисперсной средой (при достаточно больших ММ). В области малых концентраций наполнителя переход от полидисперсных полимеров к монодисперсным приводит к подавлению структурообразования. Это особенно наглядно видно из кривых течения наполненных сажей монодисперсных ПБ и их смесей с олигомером и маслом (рис. 3). Если смеси олигомера ПБ с сажей имеют ярко выраженный  $\tau_{tt}$ , то с увеличением ММ  $\tau_{tt}$  у наполненных монодисперсных ПБ исчезает, и они текут как ньютоныские жидкости. Наоборот, при введении в ПБ низкомолекулярных добавок образуется структурный каркас и появляется  $\tau_{tt}$ . Здесь особо следует обратить внимание на то, что только наличие

низкомолекулярных фракций (ММ близка к критическому значению), а не полидисперсность как таковая, обуславливает образование пространственной структуры при невысоких концентрациях наполнителя. К такому выводу приводит факт отсутствия  $\tau_{\text{ат}}$  у 10%-ной смеси АС-1 с пятым компонентной смесью достаточно высокомолекулярных ПБ (при  $\text{MM} >$  критической ММ).

Прочность структурного каркаса наполнителя определяется взаимодействием между частицами твердой фазы. Естественно ожидать, что на прочность структуры (т. е. на величину  $\tau_{\text{ат}}$ ) должна существенно влиять толщина слоя дисперсионной среды, адсорбированной на поверхности частиц. Согласно концепции, развитой в работах [5, 6], на поверхности твердой фазы избирательно адсорбируются более короткие молекулы из неоднородной по ММ дисперсионной среды, создавая небольшой и примерно одинаковый по толщине адсорбированный слой. С этим, по-видимому, связаны близкие по величине значения  $\tau_{\text{ат}}$  для низкомолекулярных и высокомолекулярных полимеров с широким ММР, поскольку прочность структурного каркаса в этом случае определяется адсорбцией низкомолекулярных фракций и не зависит от средней ММ.

Для монодисперсных полимеров можно ожидать, с одной стороны, увеличения толщины адсорбированного слоя с ростом ММ, что уменьшает силы взаимодействия между частицами наполнителя и ослабляет структуру. С другой стороны, макромолекула, адсорбируясь одновременно на нескольких частицах твердой фазы, участвует в образовании пространственного каркаса, что приводит к упрочнению структуры и тем сильнее, чем длиннее молекула. При низких концентрациях наполнителя преобладает, по-видимому, первый фактор, чем вызвано исчезновение  $\tau_{\text{ат}}$  при переходе от олигомера к высокомолекулярным ПБ. При повышении содержания тех. углерода большую роль начинает играть второй процесс, приводящий к возникновению  $\tau_{\text{ат}}$  и его росту с увеличением ММ. У полидисперсных полимеров вследствие блокирования поверхности наполнителя низкомолекулярными фракциями такой зависимости  $\tau_{\text{ат}}$  от ММ не наблюдается.

В пользу предложенного механизма структурообразования свидетельствует минимум на концентрационной зависимости модуля высокоэластичности  $G_0$  саженаполненного ПБ [2]. Уменьшение  $G_0$  с введением небольших количеств наполнителя является следствием «псевдополидисперсности» среды в результате связывания макромолекул частицами твердой фазы в цепи разной длины. С повышением содержания наполнителя происходит образование непрерывной пространственной структуры частицами наполнителя через макромолекулы, которое характеризуется увеличением  $G_0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Plotnikova E. P., Sabsai O. Yu., Niko-laeva N. E. // Intern. J. Polymer Mat. 1972. № 2, p. 1.
2. Виноградов Г. В., Борисенкова Е. К., Забугина М. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 3. С. 614.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Яновский Ю. Г., Борисенкова Е. К., Ярлыков Б. В., Бережная Г. В., Шаталов В. П., Шалганова В. Г., Юдин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
4. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Красенинников С. К., Кулапов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
5. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.
6. Шахкельдян Б. Н. Дис. ...докт. техн. наук. М.: Москов. полиграф. ин-т, 1971. 294 с.