

Таким образом, в неполнотью пронитрованном полимере содержится набор структур с разной степенью замещения, что свидетельствует о низкой субстратной и высокой позиционной селективности реакции нитрования поли(дифениленфталида): реакции нитрования подвергаются одновременно как фталидные, так и дифениленовые ароматические фрагменты макромолекулы, но с высокой селективностью по положению замещения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Булай А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Л., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гальдер М. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1078.
2. Черныхов А. Я., Коршак В. В., Петров Г. Н., Яковлев М. М., Булай А. Х., Урман Я. Г., Котов Ю. И., Качевский О. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1378.
3. Zolotukhin M. G., Panasenko A. A., Sultanova V. S., Sedova E. A., Spirikhin L. V., Khalilov L. M., Salazkin S. N., Rafikov S. R. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. S. 1747.
4. Шитиков А. В., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Султанова В. С., Шакирова А. М. М., 1985. 22 с.—Деп. в ВИНТИ. 11.09.85, № 6632 // РЖХим. 1985. № 24. С. 476.
5. Ewing D. F. // Organ. Magn. Res. 1979. V. 12. № 9. P. 499.
6. Berger S. // Tetrahedron. 1981. V. 37. № 8. P. 1607.
7. Pretsch E. P. D., Clerc T., Seibl J., Simon W. Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. 1976. S. 235.
8. Gunter R., Schmickler H., Likeli G. // J. Magn. Res. 1973. V. 11. № 3. P. 344.
9. Hughes D. W., Holland H. L., Maclean D. B. // Canad. J. Chem. 1976. V. 54. № 14. P. 2252.
10. Roberts R. M. G. // Magn. Res. Chem. 1985. V. 23. P. 52.

Институт химии  
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
4.XII.1987

УДК 541.64:532.77

#### ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА САЖЕНАПОЛНЕННЫХ РАСТВОРОВ ФТОРОПЛАСТА

Коган Е. Г., Покровская Н. Б., Долотова Н. И.,  
Акопова В. И., Куличихин В. Г.

Введение наполнителей в полимеры или их растворы осуществляется для изменения физико-механических, электрических и других свойств этих систем или полученных из них материалов. Степень наполнения лимитируется обычно способностью композиции к течению, поэтому реологическое поведение наполненных полимеров и их растворов представляет большой практический интерес. Определяющее влияние на реологические свойства таких систем оказывают процессы структурообразования. Как было показано в работах [1, 2], введение активного наполнителя приводит

к образованию сплошной структурной сетки, возникающей благодаря действию сил сцепления (дисперсионных, электростатических взаимодействий) между частицами наполнителя. Сажа способна к образованию структур коагуляционного типа (по терминологии Ребиндера) [3, 4], в которых взаимодействие осуществляется через тонкие прослойки среды.

В работе рассмотрены растворы сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (фторопласт-42В, ГОСТ 25428-82) в ацетоне. В качестве наполнителя использовали технический углерод (печную сажу марки П-234, ГОСТ 7885-77) с удельной поверхностью 95–100 м<sup>2</sup>/г. Содержание сажи 10–100% от веса полимера (объемная доля  $\varphi=(3,5-40)\cdot10^{-3}$ ) для 8, 10 и 12% растворов фторопласта. Кривые течения измеряли на ротационном вискозиметре «РеоТест-1» с измерительным узлом цилиндр – цилиндр в диапазоне напряжений сдвига  $\tau$  от 10 до 10<sup>3</sup> Па при 20°.

На рис. 1 приведены кривые течения 12%-ного раствора фторопласта с  $\varphi$  от 0 до 0,04. При  $\varphi \leq 0,017$  кривые течения по форме подобны кривой течения исходного раствора полимера, но вязкость растворов с сажей выше, чем исходного раствора. Начиная с  $\varphi=0,017$ , характер течения становится

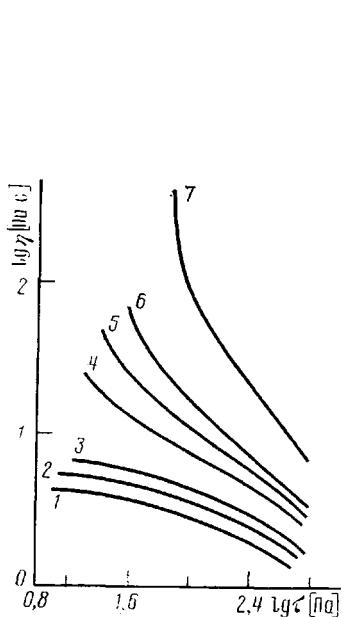


Рис. 1

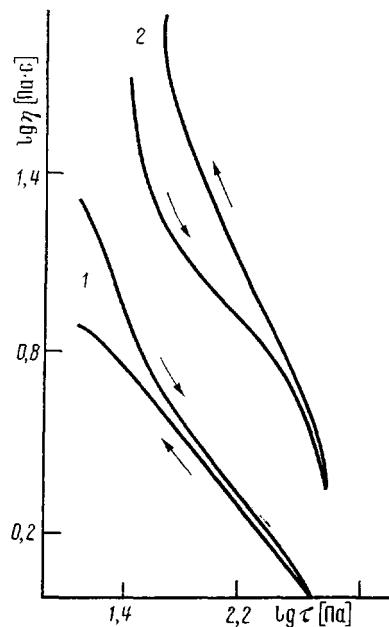


Рис. 2

Рис. 1. Кривые течения 12%-ного раствора фторопласта с объемной долей наполнителя  $\varphi\cdot10^3=0$  (1); 5,7 (2); 11,3 (3); 17 (4); 23 (5); 28 (6); 40 (7)

Рис. 2. Кривые течения, измеренные в прямом и обратном направлении для 10%-ного раствора фторопласта, содержащего 40 (1) и 70% сажи (2). Стрелки указывают ход изменения напряжения в процессе эксперимента

иным: кривые течения идут все более круто с увеличением содержания наполнителя, исчезает квазиньютоновская ветвь, и при низких  $\tau$  на них появляются почти вертикальные участки, указывающие на возможность существования в таких системах предела текучести. Вертикальные участки появляются в 8, 10 и 12%-ных растворах при концентрациях наполнителя (60, 50 и 40% соответственно), отвечающих примерно одному объемному наполнению  $\varphi=0,021-0,023$ . По-видимому, это – критическая концентрация  $\varphi$ , при которой в растворе формируется сетка наполнителя. Эта концентрация зависит от формы частиц (степени анизодиаметричности), природы их поверхности, условий взаимодействия частиц и среды [5]. На существование критической концентрации, при которой появляется предел текучести  $\tau_t$ , указано в работе [6].

Для саженаполненных растворов была рассчитана величина предела текучести по уравнению, предложенному для расчета  $\tau_t$  в суспензиях с ньютоновской средой [7]

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига,  $k_0$  и  $k_1$  — константы. Зависимости  $\tau^{1/2}$  от  $\dot{\gamma}^{1/2}$  для наполненных растворов фторопласта при  $\dot{\gamma} < 10^2 \text{ с}^{-1}$  подчиняется уравнению Кессона (1). Экстраполяция линейных участков этих зависимостей на ось ординат дает кажущиеся значения  $\tau_t$ . Отклонения от линейности, наблюдаемые при более высоких  $\dot{\gamma}$ , могут быть связаны с вязкоупругим поведением дисперсионной среды. Полученные значения  $\tau_t$ , приведены в таблице. Существует мнение [6], что напряжение, соответствующее  $\tau_t$ , возрастает с увеличением содержания наполнителя, но не зависит от вязкости раствора. Однако, в нашем случае (таблица),  $\tau_t$  возрастает как с

Величины предела текучести для изученных наполненных систем, полученные по уравнению Кессона

Концентрация раствора, %	Значения $\tau_t$ (в Па) для растворов с содержанием наполнителя (%)						
	10	20	30	40	50	60	70
8	1,7	—	9	5	—	5	6
10	—	13	5	9	14	—	16
12	2,0	4	8	14	—	—	56

увеличением концентрации полимера, так и с повышением вязкости дисперсионной среды. Это обстоятельство позволяет высказать гипотезу о том, что так называемый предел текучести связан с потерей макромолекулами среды релаксационных свойств вследствие их адсорбции на поверхности частиц наполнителя. Тогда величина  $\tau_t$  должна зависеть от концентрации раствора.

Влияние среды на интенсивность структурообразования прослеживается и на зависимостях  $\eta_i(\phi)$ , где  $\eta_i$  — инкремент относительной вязкости ( $\eta_i = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$ , где  $\eta$  — вязкость наполненной системы,  $\eta_s$  — вязкость дисперсионной среды). Как было показано ранее [8], эта зависимость не подчиняется уравнению Эйнштейна  $\eta_i = 2,5\phi$ . Даже если короткий начальный участок аппроксимировать прямой (при  $\phi < 0,021$ ), то тангенс угла ее наклона равен  $\sim 100$ . При  $\phi > 0,021$  зависимости для 8, 10 и 12%-ных растворов расходятся, что свидетельствует в пользу различной интенсивности структурообразования в растворах разной концентрации.

Высокие значения тангенса угла наклона зависимости  $\eta(\phi)$  (ниже  $\phi^*$ ) также могут быть обусловлены адсорбцией полимера на наполнителе. Если принять, что при  $\phi < \phi^*$  существует только адсорбционное взаимодействие и частицы имеют форму шара, можно рассчитать толщину адсорбционного слоя  $\delta$  на частице наполнителя по уравнению, предложенному в работе [9]

$$\delta = \frac{d}{2} \left( \sqrt[3]{\frac{\Phi_{\phi}\phi}{\phi}} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $d$  — средний диаметр частицы наполнителя,  $\Phi_{\phi}$  — эффективная объемная доля.  $\Phi_{\phi}$  можно определить, полагая, что при  $\phi < \phi^*$  зависимость  $\eta_i - \phi$  подчиняется уравнению  $\eta_i = 2,5\phi_{\phi}$ ; отсюда получаем  $\Phi_{\phi} = 50\phi$ . Радиус частиц сажи составляет  $\sim 0,055 \text{ мкм}$ . Тогда толщина адсорбционного слоя, рассчитанная по формуле (2),  $\delta = 0,15 \text{ мкм}$ .

При сдвиговом деформировании вязкопластичных дисперсных систем обычно наблюдается максимум на зависимости касательных напряжений во времени, который связывают с разрушением трехмерного структурного каркаса, образованного дисперсной фазой. Площадь под максимумом кривой характеризует ту работу, которую нужно совершить, чтобы разрушить эту структуру [10]. Для саженаполненных растворов наблюдали максимум на зависимостях  $\tau(t)$  только при  $\varphi > \varphi^*$ . Однако поскольку развитие  $\tau$  во времени исследовали на ротационном вискозиметре с недостаточно жестким торсионом, в данном случае ограничились только качественной констатацией этого эффекта.

Саженаполненные растворы фторопласта проявляют при определенных условиях склонность к антитиксотропному поведению. Характерно, что петля гистерезиса на кривых течения, измеренных при возрастании и убывании скорости сдвига, для тиксотропных сред направлена по часовой стрелке, для антитиксотропных — против часовой стрелки. Удивительно, но для изученной системы можно было наблюдать и тиксотропные, и антитиксотропные эффекты, но в различных концентрационных интервалах. При малых содержаниях сажи система тиксотропна, при больших — антитиксотропна. Это видно из рис. 2, на котором изображены кривые течения в прямом и обратном циклах для 10%-ных растворов фторопласта при содержании сажи  $\varphi = 1,8 \cdot 10^{-2}$  и  $3,2 \cdot 10^{-2}$ . Исходные величины вязкости обычно не восстанавливаются в течение длительного времени.

В настоящее время трудно однозначно назвать физические причины, вызывающие эффекты тиксотропии — антитиксотропии, однако, по-видимому, они связаны с различиями исходной структуры системы и ее эволюцией в процессе деформирования. Тиксотропные эффекты в данном случае реализуются при  $\varphi < \varphi^*$  и, возможно, обусловлены замедленным восстановлением (в присутствии наполнителя) сетки зацеплений. Антитиксотропия может быть вызвана формированием в процессе сдвига протяженных цепочекных структур (заметим, что здесь  $\varphi > \varphi^*$ ), вызывающих меньший темп снижения вязкости в прямом цикле по сравнению с ситуацией при  $\varphi < \varphi^*$ . Такие структуры медленно релаксируют (распадаются) при снижении скорости, поэтому эквивалентные или соответственные состояния в прямом и обратном цикле оказываются лежащими при различных напряжениях сдвига. Близкие по смыслу эффекты наблюдались в работах [11, 12] и объяснялись аналогичными причинами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966. С. 3.
2. Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М., 1979. С. 130.
3. Лукомская А. М. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. № 5. С. 682.
4. Ямпольский Б. Ю., У Шу-чю. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 2. С. 348.
5. Урьев Н. Б. // Новое в реологии полимеров. Вып. I. М., 1982. С. 160.
6. Виноградов В. Г., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Сабсай О. Ю., Николаева Н. Е. // Проблемы тепло- и массопереноса. М., 1970. С. 222.
7. Onogi S., Mikamin Y., Matsumoto T. // Polymer Engng and Sci. 1977. V. 17. № 1. Р. 1.
8. Коган Е. Г., Покровская Н. Б., Долгова Н. Н., Зиновьевна Л. В., Куличихин В. Г. // Хим. волокна. 1982. № 6. С. 26.
9. Малинский Ю. М., Эпельбаум И. В., Иванова Л. П. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1886.
10. Трапезников А. А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 6. С. 1247.
11. Трапезников А. А., Фролова Е. А. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 4. С. 728.
12. Трапезников А. А., Фролова Е. А. // Коллоид. журн. 1987. Т. 59. № 2. С. 386.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
7.XII.1987