

УДК 541.64 : 532.135

Е. И. Васильченко, С. М. Межиковский

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕСЕЙ  
ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ С НЕРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ  
АНАЛОГАМИ**

Изучено реологическое поведение смесей олигоэфиракрилатов с не-реакционноспособными аналогами в диапазоне скоростей сдвига  $1\text{--}430 \text{ с}^{-1}$  и в интервале температур  $20\text{--}80^\circ$ . Показано, что композиции олигоэфиракрилатов являются неиньютоновскими жидкостями с аномально высокой энергией активации вязкого течения. Оценены пороговые значения напряжения сдвига, по достижении которых осуществляется переход к течению с постоянной вязкостью. Сделана попытка объяснить полученные данные с точки зрения сиботаксической модели жидкости.

В практике «химического формования» композиционных полимерных материалов все шире в последние годы применяют не индивидуальные реакционноспособные олигомеры, а компаунды олигомеров различной природы, функциональности и ММ, а следовательно, и различной вязкости [1–3]. Это требует разработки целенаправленных подходов к их составлению. Поэтому представляет большой интерес изучение реологических свойств смесей олигомеров, отражающих особенности их физико-химической природы.

Кроме того, смеси олигомеров с сильно различающейся вязкостью – удобные модели для изучения однофазных полимер-олигомерных смесей, а именно вязкость последних определяет такие важные их особенности, как скорость установления термодинамического равновесия, кинетику отверждения и т. д. [4, 5].

Если реологические свойства реакционноспособных олигомеров изучали достаточно подробно [6–8], то публикаций, посвященных особенностям реологического поведения смесей олигомеров, практически нет [9].

В данной работе представлены результаты исследования реологических свойств смесей ОЭА с их высоковязкими нереакционноспособными аналогами в широком интервале составов.

Исследовали смеси промышленного триоксиэтилен- $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрилата (ТГМ-3), очищенного по методике [10], и нереакционноспособного длизобутират-бис-оксиэтиленгфталата (ИДФ-2)<sup>1</sup>. Предварительно было установлено, что при всех температурах испытания смеси являются истинными растворами при любом соотношении компонентов.

Исследования проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1» с измерительным устройством «цилиндр – цилиндр» в интервале температур  $20\text{--}80^\circ$  и диапазоне скоростей сдвига  $1\text{--}430 \text{ с}^{-1}$ .

На рис. 1 приведены зависимости  $\eta=f(\tau)$  для исходных олигомеров и их смесей при  $20^\circ$ . Можно видеть, что в области малых напряжений сдвига  $\tau$  вязкость компаундов несколько снижается по мере роста  $\tau$ , а затем при некотором пороговом значении  $\tau=\tau_{kp}$  перестает зависеть от величины  $\tau$ . Для данной системы значение  $\tau_{kp}$  определяется соотношением компонентов в смеси ( $\omega_1$  и  $\omega_2$  – весовые доли ТГМ-3 и ИДФ-2 соответственно;  $\omega_1+\omega_2=1$ ), а также температурой испытания. Причем, вопреки ожидаемому, увеличение температуры до  $80^\circ$  не только не приводит к исчезновению аномалии вязкости, но напротив, выявляет ее и для тех соста-

<sup>1</sup> Образцы ИДФ-2 синтезированы Л. А. Жильцовой.

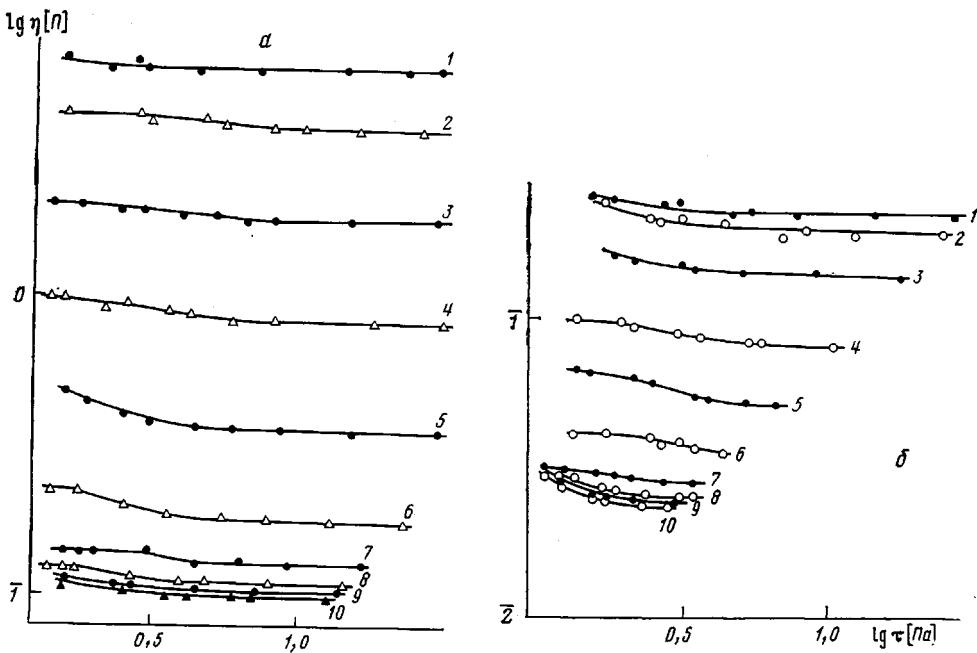


Рис. 1. Кривые течения ИДФ-2 (1), ТГМ-3 (10) и их смесей (2–9) при  $\omega_1=0,1$  (2); 0,2 (3); 0,4 (4); 0,6 (5); 0,8 (6); 0,9 (7); 0,95 (8); 0,98 (9) и температуре испытания 20 (а) и 80° (б)

вов, для которых при более низких температурах этот эффект был выражен слабо (рис. 1, б). Сходное с этим явление наблюдали и в работе [6].

На рис. 2 представлены зависимости  $\lg \tau_{kp}$  от состава смеси при разных температурах испытания, имеющие достаточно сложный вид. Если при 40 и 60° значения  $\tau_{kp}$ , при которых происходит переход к ньютоновскому течению, практически не зависят от состава смеси (рис. 2, кривые 2, 3), то при 20 и 80° (рис. 2, кривые 1, 4) зависимости  $\lg \tau_{kp}=f(\omega_1)$  проходят через максимум. Отметим, что для всех исследованных нами компаундов величина  $\lg \tau_{kp}$  лежит в интервале 0,25–0,88.

Характерная для неニュтоновских жидкостей зависимость вязкости от напряжения (скорости) сдвига – факт, давно и подробно описанный для олигомеров разного типа [6–8]. В данном случае он лишь подтвержден для смесей олигомеров. В упомянутых выше работах для объяснения обнаруженной для олигомеров зависимости  $\tau_{kp}$  от ММ, а также влияния температуры и временной предыстории на проявление эффекта обычно использовали представления, общепринятые для растворов полимеров [11–13]: модели надмолекулярных структур типа линейных или трехмерных ассоциатов [7] или пространственной сетки зацеплений, образуемой в первую очередь за счет полярных или водородных связей [8], и т. п. Разрушение этих структур и переход к течению «бессструктурных» жидкостей хорошо объясняет независимость  $\eta$  от  $\tau$  при  $\tau > \tau_{kp}$  и некоторые другие особенности течения олигомеров.

Однако в рамках этих представлений трудно дать однозначное объяснение температурно-концентрационных зависимостей  $\eta$ , обнаруженных нами для смесей олигомеров. Действительно, повышение температуры, активизируя тепловое движение кинетических единиц, должно способствовать разрушению надмолекулярной структуры жидкости и, следовательно, приводить к снижению значений  $\tau_{kp}$ . Но, как отмечалось, такой характер зависимости наблюдается в эксперименте лишь для некоторых температур в узкой области составов. Более того, общепринятые модели не могут объяснить также одинаковый знак отклонения от аддитивности концентрационной зависимости вязкости при 20°, измеренной при напряжениях сдвига, заведомо меньших (рис. 3, а, кривая 1) и заведомо больших

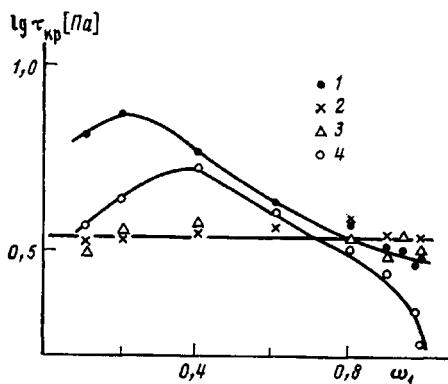


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau_{kp}$  компаундов от состава при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости компаундов ТГМ-3+ИДФ-2 при  $\lg \tau=0,2$  (а) и 1,0 (б) при 20 (1, 1') и 80° (2, 2'). Заштрихованы области отклонения от аддитивности

Рис. 4. Концентрационная зависимость  $U$  при  $\lg t=0,2$  (а) и 1,0 (б) в интервале температур 20–40 (1, 1'), 40–60 (2, 2') и 60–80° (3, 3')

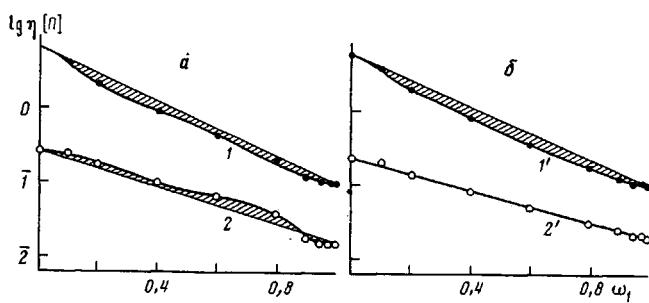


Рис. 3

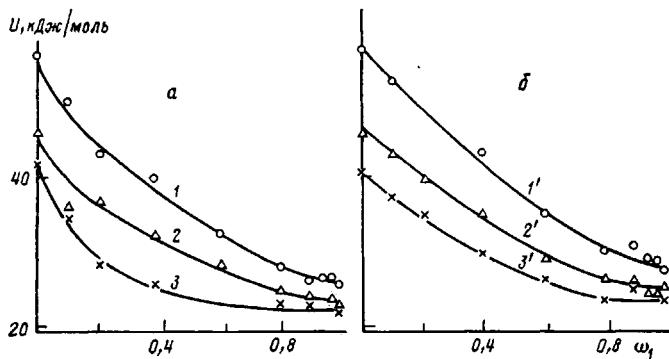


Рис. 4

$\tau_{kp}$  (рис. 3, б, кривая 1'), т. е. в предположении «неразрушенной» и «разрушенной» ( $\lg \tau=0,2$  и  $\lg \tau=1$  соответственно) надмолекулярной структуры жидкости. Полученный результат не позволяет связать  $\tau_{kp}$  только с разрушением первоначальной структуры. Кроме того, различные знаки отклонения от аддитивности, полученные для значений вязкости компаундов при 20 и 80° (рис. 3), нельзя объяснить просто изменением свободного объема смеси, происходящим при смешении компонентов, как это обычно делают [1] для интерпретации неаддитивных свойств смесей и растворов полимеров.

Анализ представленных выше экспериментальных зависимостей свидетельствует скорее не о разрушении надмолекулярной структуры смеси олигомеров, сложившейся к началу испытаний, а о ее перестройке под действием деформирующих сил.

В пользу этого предположения свидетельствуют также высокие значения эффективной (кажущейся) энергии активации вязкого течения  $U$  исследованных компаундов (рис. 4). Можно видеть, что абсолютные значения  $U$  для всех составов компаундов существенно превышают энергию ак-

тивации вязкого течения «нормальных» жидкостей (для ММА, например,  $U=6,3$  кДж/моль при  $50^\circ$  [7]); течение смесей олигомеров, как и индивидуальных ОЭА, не подчиняется закону Аррениуса в исследованной области температур, и, наконец, для компаундов ОЭА характер концентрационной зависимости  $U$  практически одинаков при  $\tau < \tau_{kp}$  (рис. 4, а) и  $\tau > \tau_{kp}$  (рис. 4, б).

Высокие значения  $U$ , полученные при  $\tau > \tau_{kp}$ , т. е. тогда, когда с позиций общепринятых представлений сетка или ассоциаты уже разрушены, свидетельствуют о том, что и в этих условиях течение олигомерных компаундов осуществляется как кооперативный процесс, т. е. и при  $\tau > \tau_{kp}$  наблюдается течение «структурированных» жидкостей.

Весь комплекс приведенных выше экспериментальных данных, несмотря на, казалось бы, их противоречивость, может быть достаточно логично объяснен в рамках сиботаксической модели жидкости [13]. Эта модель в последние годы возрождается, и с ее помощью недавно удалось качественно объяснить аномалии вязкостных, диффузионных и других динамических свойств металлических жидкостей [14], а также особенности кинетики отверждения олигомеров и полимер-олигомерных систем [15].

Сиботаксическая модель жидкости предполагает [13, 14], что при воздействии внешних сил (сдвиг, температура, давление и т. д.) может происходить разрушение сиботаксических групп одного типа, но это неизбежно приводит к образованию нового типа таких групп, с иными, чем первоначальные, структурными параметрами.

Применительно к нашему случаю (течение однофазных смесей олигомеров) это означает, что изменение температуры, макроскопической вязкости (состав), сдвиговых усилий и других параметров приводит лишь к реорганизации надмолекулярной структуры и перераспределению неоднородностей в рамках однофазного состояния.

Если это так, то для изучаемых компаундов вполне закономерным выглядит сохранение аномалии вязкости при повышении температуры (в данном интервале температур усиление сдвиговых тепловых движений приводит не к разрушению, а к изменению структуры жидкости), не вызывающим удивления и высокие значения  $U$  при  $\tau > \tau_{kp}$  (и при больших  $\tau$  транспорт сиботаксических групп осуществляется как активационный процесс). Более того, поскольку структурные параметры этих групп зависят и от вязкости среды, и от температуры испытания [15], можно понять, почему именно при избытке высоковязкого компонента величина  $\tau_{kp}$ , измеренная при  $80^\circ$ , больше, чем при  $40$  и  $60^\circ$ , но меньше, чем при  $20^\circ$ . И, напротив, почему в низковязких средах влияние температуры на  $\tau_{kp}$  постепенно нивелируется (существуют оптимальные температурные и вязкостные режимы, при которых формируются сиботаксические структуры, наиболее устойчивые к сдвиговым воздействиям).

На данном этапе развития исследований реологии смесей олигомеров сиботаксическая модель дает лишь качественное объяснение обнаруженным зависимостям. Однако в дальнейшем она открывает перспективы количественного описания вязкостных свойств этих систем. В рамках, например, «сетчатой» структуры полимерных (или олигомерных) жидкостей основная сложность расчета равновесных свойств смесей, а тем более коэффициентов переноса, заключается в невозможности корректного учета всех короткодействующих сил межмолекулярного взаимодействия. Ситуация меняется в случае использования сиботаксической модели. Здесь конкретный характер межмолекулярного взаимодействия перестает быть существенным, и определяющими становятся крупномасштабные взаимодействия. Это делает принципиально возможным описание макроскопических свойств смесевых систем методами гидродинамики, например так, как это сделано в работах [16] для низкомолекулярных и [17] для полимер-олигомерных смесей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнёв В. Н. Смеси полимеров (структура и свойства). М., 1980. 303 с.
2. Берлин А. А., Межиковский С. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 531.
3. Забонцев Б. Г., Западинский Б. И., Межиковский С. М. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 18.
4. Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 587.
5. Межиковский С. М., Чалых А. Е., Жильцова Л. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 53.
6. Липатов Ю. С., Панов Ю. Н., Сушко Л. С., Френкель С. Я. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 6. С. 1341.
7. Берлин А. А., Кондратьева А. Г., Творогов Н. Н., Панкова Э. С., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 740.
8. Романовский Г. К., Цитохцеев В. А., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2512.
9. Гришин Ю. С., Ильина Е. А., Шуманов Л. А., Берлин А. А., Тугов И. И., Межиковский С. М. // Коллоид. журн. 1981. Т. 42. № 1. С. 340.
10. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 272 с.
11. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 438 с.
12. Гаев А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 543 с.
13. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М., 1975. 592 с.
14. Баум Б. А. Металлические жидкости. М., 1979. 120 с.
15. Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1571.
16. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 2. P. 310.
17. Маневич Л. И., Шагинян Ш. А., Межиковский С. М. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 142.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.XII.1987

## RHEOLOGICAL FEATURES OF OLIGOESTER ACRYLATES BLENDS WITH UNREACTIVE ANALOGS

Vasil'chenko Ye. I., Mezhikovskii S. M.

### S u m m a r y

The rheological behaviour of oligoester acrylates blends with unreactive analogs has been studied in the 1-430 s<sup>-1</sup> shear rates range and 20-80° temperature range. These compositions are shown to be nonnewtonian liquids having the anomalously high energy of activation of viscous flow. The threshold values of shear stress have been evaluated after which the flow with the constant viscosity begins. An attempt to explain the obtained data from the viewpoint of the sibotaxic model of a liquid is made.