

*С. В. Борисов, Д. А. Шаповалова, А. А. Любимогов, В. А. Сомьянов, Ю. М. Мкртчян
С. С. Смирнова, Б. А. Буравов, А. Б. Кочнов, М. А. Ваниев, И. А. Новаков*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ В СМЕСИ МОНОМЕРОВ ТРИ(1-МЕТАКРИЛОКСИ-3-ХЛОРПРОПОКСИ-2-)ФОСФАТА И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail:borisov.volgograd@yandex.ru

Методом ротационной вискозиметрии изучены реологические свойства растворов поливинилбутираля в три(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)фосфате и глицидилметакрилате, взятых в различных соотношениях. Установлено, что полимерные растворы в зависимости от соотношения мономеров и температуры характеризуются значениями динамической вязкости от 101 до 3995 мПа·с, а их течение соответствует двух-элементной механической модели, включающей вязкую и пластично-текучую деформацию. Исследуемые объекты могут быть использованы в качестве связующих для получения полимерных композиционных материалов методами вакуумной и термовакuumной инфузии.

Ключевые слова: поливинилбутираль, метакриловые мономеры, коэффициент вязкости растворов, энергия активации вязкого течения.

Благодарность: при выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) нашли широкое распространение в строительной отрасли, в частности в качестве стеклопластиков, получаемых различными методами. Выбор способа изготовления ПКМ во многом обуславливается реологическими характеристиками используемого связующего [1]. Для создания композитов пониженной горючести различного назначения на основе полиэфирных реакционноспособных олигомеров применяются фосфорсодержащие (мет)акрилаты [2–4]. Ранее авторами были получены растворные композиции на основе поливинилбутираля (ПВБ),

три(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)фосфата и глицидилметакрилата. Их термоиницированная полимеризация позволила получить материалы, характеризующиеся пониженной горючестью (величина КИ достигает 28 % об.), теплостойкостью (до 200 °С) и значениями разрушающего напряжения, относительной деформации и модуля упругости при статическом изгибе до 69 МПа, 2,5 % и 2,9 ГПа, соответственно [5]. С точки зрения практического использования обозначенных композиций необходимо изучение их реологического поведения, что предопределило цель настоящей работы, заключающуюся в исследовании реологических

© Борисов С. В., Шаповалова Д. А., Любимогов А. А., Сомьянов В. А., Мкртчян Ю. М., Смирнова С. С., Буравов Б. А., Кочнов А. Б., Ваниев М. А., Новаков И. А., 2023.

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № FSUS-2021-0013).

свойств растворов поливинилбутирала в смеси мономеров три(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)-фосфата и глицидилметакрилата.

Экспериментальная часть

Полимерные растворы готовились с использованием поливинилбутирала марки B20H Movital производства Kuraray Specialties Europe GmbH (Германия), с молекулярной массой 43000, содержащего 18–21 % винилспиртовых, 74–78 % винилбутиральных и не более 4 % винилацетатных звеньев. Три-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)фосфат синтезирован по способу [6] путем взаимодействия POCl_3 (очищен перегонкой с получением продукта, характеристики которого соответствуют литературным данным [7]) и ГМА (НПК «Пента» г. Москва, содержание основного вещества 99,1 % масс.),

который использовали в качестве сомономера-разбавителя метакрилатного типа.

Соотношение компонентов в исследуемых объектах представлено в табл. 1.

Таблица 1

Соотношение компонентов
в исследованных растворах

Наименование компонента	Массовое содержание, %			
	60	50	40	30
ФОМ-III	60	50	40	30
ГМА	30	40	50	60
ПВБ	10	10	10	10

На рис. 1 представлены кривые течения растворов, полученных в соответствии с данными табл. 1.

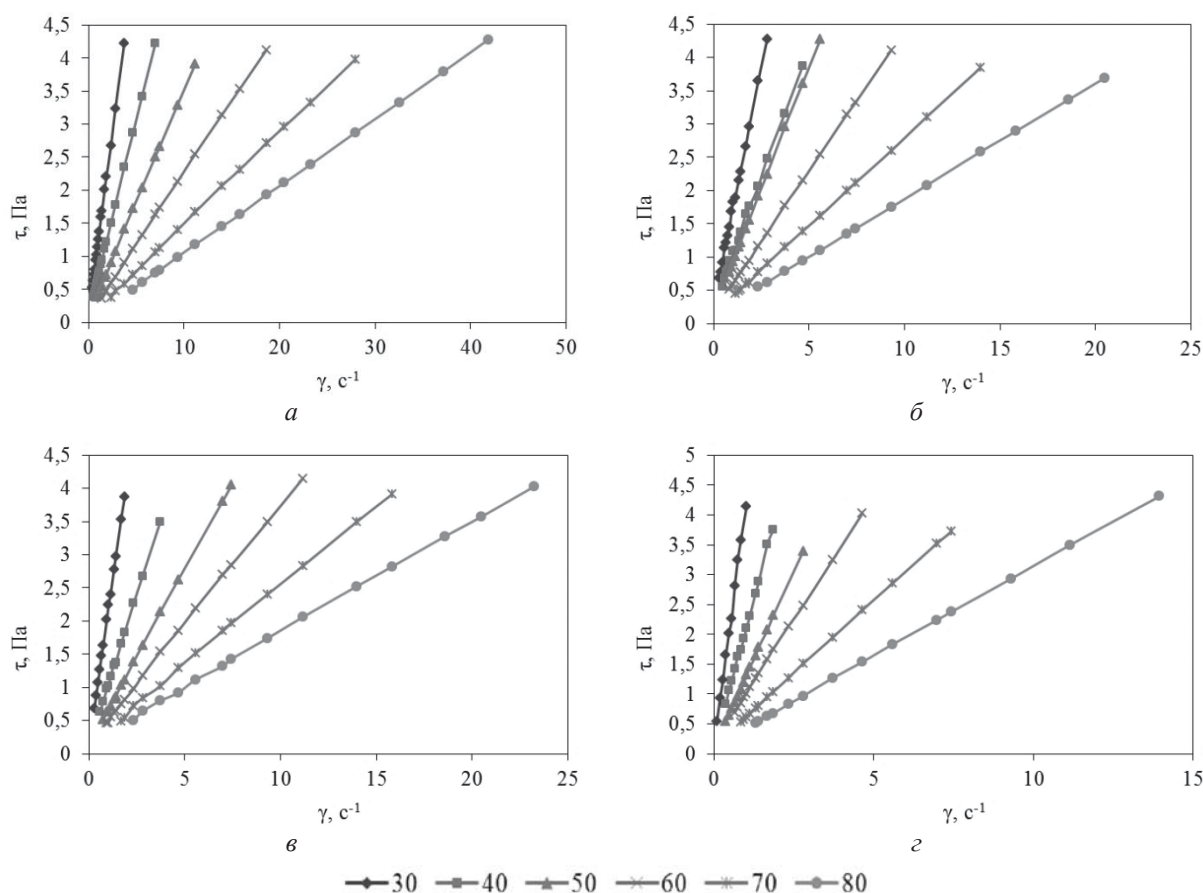


Рис. 1. Кривые течения растворов ПВБ в смеси мономеров ФОМ-III и ГМА в зависимости от температуры

Реологические зависимости, представленные на рис. 1, подчиняются уравнению (1) Шведова – Бингама [8]:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где η – коэффициент вязкости; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; τ_0 – напряжение сдвига; τ_0 – предельное

напряжение сдвига, необходимое для начала процесса течения. Уравнение (1) соответствует механической модели вязкой пластично-текущей среды [9], в которой деформации обусловлены одновременным вязким течением жидкости и движением твердого тела. Применительно

но к изучаемым объектам – это движение макромолекул поливинилбутирала относительно друг друга, а также перемещение молекул метакрилатов.

Особенности течения исследуемых объектов, выражающиеся в наличии предельного напряжения сдвига, в литературе [8; 10] объясняются, во-первых, механическими зацеплениями между макромолекулами полимера, а, во-вто-

рых, развитой системой межмолекулярных взаимодействий. Последние в этом случае могут быть образованы водородными связями ОН-групп ПВБ с аналогичными группами ГМА, его карбонильными группами, а также карбонильными и фосфорильной группой молекулы ФОМ-III.

В табл. 2 представлены полученные значения коэффициентов вязкости при различных температурах.

Таблица 2

Коэффициенты вязкости (η) растворов ПВБ при различных соотношениях компонентов и температурах

Компоненты растворов и их соотношение, % масс.			η , мПа·с					
ФОМ-III	ГМА	ПВБ	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
30	60	10	1104	593	344	218	141	101
40	50	10	1437	786	737	424	265	173
50	40	10	2026	913	528	362	241	175
60	30	10	3995	1976	1186	831	486	301

Из данных табл. 2 можно заключить, что по мере увеличения доли глицидилметакрилата от 30 до 60 % масс. значения η при температурах 30–80 °C снижаются в 3,6–3,0 раза, соответственно. Обращает на себя внимание то, что для аналогичных полимер-мономерных композиций, включающих ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонат, 2-гидроксипропилметакрилат и ПВБ марки В60Н (95000 г/моль) [11] при 30 °C наблюдается снижение вязкости более чем в 30 раз, что в 6 раз превышает изменение данного показателя для использованных растворов на основе ФОМ-III, ГМА и ПВБ. Такая разница в значениях может быть обусловлена тем, что исследуемые объекты ввиду

структурных особенностей молекул ФОМ-III характеризуются худшей совместимостью и, как следствие, наличием меньшего количества межмолекулярных водородных связей. В целом, по уровню значений динамической вязкости исследуемые объекты могут быть использованы для получения изделий из ПКМ методами вакуумной и термовакуумной инфузии [1].

Значения предельного напряжения сдвига τ_0 , рассчитанные по методике [10], предусматривающей экстраполяцию зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, для исследованных растворов композиций представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения предельного напряжения сдвига (τ_0) исследуемых растворов ПВБ при различных соотношениях компонентов и температурах

Компоненты растворов и их соотношение, % масс.			τ_0 , мПа					
ФОМ-III	ГМА	ПВБ	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
30	60	10	117	109	101	91	76	39
40	50	10	285	250	187	177	149	139
50	40	10	139	126	141	149	145	161
60	30	10	163	121	99	178	133	131

Анализ данных табл. 3 свидетельствует о том, что отсутствует зависимость между значениями предельного напряжения сдвига и долей ФОМ-III, а в случае растворов с более высоким его со-

держанием изменение τ_0 практически не зависит от температуры. Вероятно, при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ кривая течения носит степенной характер с показателем степени $n > 1$. Для более точного опреде-

ления τ_0 необходимо изучение течения растворов в нелинейной области [12], что является предметом отдельных исследований. Аналогичные эффекты наблюдались в работе [11].

На рис. 2 представлены температурные зависимости вязкости исследованных растворов, необходимые для оценки энергии активации вязкого течения согласно активационной теории Аррениуса – Френкеля – Эйринга [13].

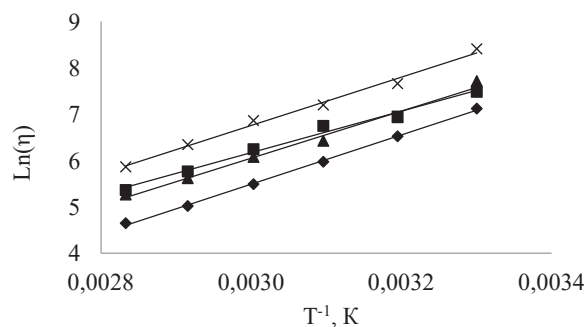


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости исследуемых растворов от обратной температуры. Количество ПВБ фиксировано (10 % масс.). Содержание ФОМ-III, % масс: — 30, — 40, — 50, — 60

Точки на рис. 2 с достаточным приближением носят линейный характер. В этой связи расчет энергии активации осуществляли по тангенсу угла наклона полученных зависимостей (см. рис. 3).

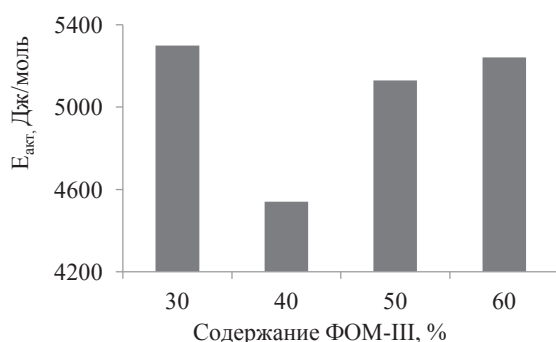


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения исследуемых растворов от содержания ФОМ-III при фиксированном содержании (10 % масс.) ПВБ

Анализируя данные рис. 3, можно сделать вывод о том, что в условиях проведенного эксперимента для растворов ПВБ прямой зависимости энергии активации от содержания ФОМ-III не выявлено. Вероятно, с изменением соотношения мономеров в композиции изменяется характер их взаимодействия с ПВБ.

Таким образом, изучение 10 %-ных растворов поливинилбутирала в три(1-метакрилокси-

3-хлорпропокси-2-)фосфате и глицидилметакрилате различного соотношения в интервале температур 30–80 °С показало, что основной реологической особенностью является двух-элементная механическая модель, включающая вязкую и пластично-текучую деформации среды, что, вероятно, обусловлено межмолекулярными взаимодействиями макромолекул ПВБ с молекулами метакриловых мономеров. По уровню значений динамической вязкости исследуемые объекты могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов методами вакуумной и термовакуумной инфузии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чурсова, Л. В. Термореактивные связующие и полимерные биндеры для полимерных композиционных материалов, получаемых методом вакуумной инфузии (обзор) / Л. В. Чурсова // Пластические массы. – 2018. № 1–2. – С. 57–64.
2. Булкин, В. А. Анализ строительства и опыта эксплуатации надстройки из полимерных композиционных материалов на корабле класса «Корвет» / В. А. Булкин, К. Г. Голубев, Н. Н. Федонюк // Труды Центрального научно-исследовательского института им. академика А. Н. Крылова. – 2011. – № 58(342). – С. 127–136.
3. Тужиков, О. И. Модификация оксидиановых смол фосфорсодержащими метакрилатами для получения компаундов типа взаимопроникающих полимерных сеток / О. И. Тужиков и др // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – №. 11. – С. 1887–1893.
4. Горев, Ю. А. Композиционные материалы на основе полиэфирных смол для судовых корпусных конструкций / Ю. А. Горев, В. Н. Ривкинд // Российский химический журнал. – 2009. – Т. 53. – № 4. – С. 19–34. EDN: LKFNXH
5. Борисов, С. В. Связующие на основе растворов поливинилбутирала в три-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)-фосфате и глицидилметакрилате для полимеров пониженной горючести / С. В. Борисов и др. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – №. 3. – С. 29–34.
6. Пат. 2284330 Российская Федерация, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов; патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2005121804/04; заявл. 11.07.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.
7. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс] / Национальный институт стандартов и технологий США. – Гейтерсберг [2021]. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=%0910025-87-3&Units=SI>.
8. Пономарев, С. В. Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений: монография. В 2 кн. / С. В. Пономарев, С. В. Мищенко, А. Г. Дивин; Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – Тамбов: ТГТУ, 2006. – Кн. 2. – 216 с.
9. Тябин, Н. В. Реологическая кибернетика: учеб. пособие / Н. В. Тябин; ВолгПИ. – Волгоград, 1977. – Ч. I. – 111 с.
10. Рабинович, Е. 3. Гидравлика: учебное пособие для вузов / В. Н. Рабинович. – М.: Недра, 1980. – 278 с.
11. Новаков, И. А. Исследование реологических свойств растворов поливинилбутирала в метакриловых

мономерах / И. А. Новаков и др. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 3. – С. 22–27.

12. Шрам, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрам / пер. с англ. И. А. Лавыгина; под ред. В. Г. Куличихина. – М.: КолоС, 2003. – 312 с.

13. Виноградов, Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 437 с.

REFERENCES

1. Chursova, L. V. Termoreaktivnye svyazuyushchie i polimernye bindery dlya polimernyh kompozicionnyh materialov, poluchaemyh metodom vakuumnoj infuzii (obzor) // Plasticheskie massy. 2018. № 1–2. S. 57–64.

2. Bulkin, V. A., Golubev K. G., Fedonyuk N. N. Analiz stroitel'stva i opyta ekspluatatsii nadstrojki iz polimernyh kompozicionnyh materialov na korabe klassa «Korvet» // Trudy Central'nogo nauchno-issledovatel'skogo instituta im. akademika A.N. Krylova. 2011. № 58(342). S. 127–136.

3. Tuzhikov, O. I. i dr. Modifikatsiya epoksidianovykh smol fosforsoderzhashchimi metakrilatami dlya polucheniya kompoundov tipa vzaimopronikayushchih polimernyh setok // Zhurnal prikladnoj himii. – 2009. – T. 82. – №. 11. – S. 1887–1893.

4. Gorev, YU. A., Rivkind V. N. Kompozicionnye materialy na osnove poliefirnykh smol dlya sudovykh korpusnykh konstrukcij // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2009. T. 53. № 4. S. 19–34. EDN: LKFNXH

5. Borisov, S. V. i dr. Svyazuyushchie na osnove rastvorov polivinilbutiralya v tri-(1-metakriloksi-3-hlor-2-propil)-

fosfate i glicidilmetakrilate dlya polimerov ponizhennoj goryuchesti // Klei. Germetiki. Tekhnologii. – 2022. – №. 3. – S. 29–34.

6. Pat. 2284330 Rossijskaya Federaciya, MPK C 07 F 9/09, 9/40. Sposob polucheniya fosforhlorosoderzhashchih metakrilatov / I. A. Novakov, G. D. Bahtina, A. B. Kochnov ; patentoobladatel' GOU VPO «Volgogradskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet». – № 2005121804/04 ; zayavl. 11.07.2005; opubl. 27.09.2006, Byul. № 27.

7. NIST Chemistry WebBook [Elektronnyj resurs] / Nacional'nyj institut standartov i tekhnologij SSHA. – Gejtersberg [2021]. – Rezhim dostupa: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=%0910025-87-3&Units=SI>.

8. Ponomarev, S. V. Teoreticheskie i prakticheskie aspekty teplofizicheskikh izmerenij: monografiya. V 2 kn. / Ponomarev S. V., Mishchenko S. V., Divin A. G.; Izd-vo Tamb. gos. tekhn. un-ta. – Tambov: TGTU, 2006. – Kn. 2. 216 s.

9. Tyabin, N. V. Reologicheskaya kibernetika: ucheb. posobie / N.V. Tyabin; VolgPI. - Volgograd, 1977. - CH.I. - 111 s.

10. Rabinovich, E. Z. Gidravlika: uchebnoe posobie dlya vuzov / V. N. Rabinovich. – M.: Nedra, 1980. – 278 s.

11. Novakov, I. A. i dr. Issledovanie reologicheskikh svoystv rastvorov polivinilbutiralya v metakrilovykh monomerakh // Klei. Germetiki. Tekhnologii. – 2018. – №. 3. – S. 22–27.

12. SHram, G. Osnovy prakticheskoy reologii i reometrii / G. SHram / per. s angl. I. A. Lavygina; pod red. V. G. Kulichihina. – M.: KoloS, 2003 – 312 s.

13. Vinogradov, G. V. Reologiya polimerov / G. V. Vinogradov, A. YA. Malkin. – M.: Himiya, 1977. – 437 s.

S. V. Borisov, D. A. Shapovalova, A. A. Ljubibogov, V. A. Som'janov, Iu. M. Mkrtchyan
S. S. Smirnova, B. A. Buravov, A. B. Kochnov, M. A. Vaniev, I. A. Novakov

AN ANALYSIS OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYVINYL BUTYRAL SOLUTIONS IN THE MIXTURE OF THE MONOMERS OF TRIS(1-METHACRYLOXY-3-CHLOROPROPOXY-2)-PHOSPHATE AND GLYCIDYL METHACRYLATE

Volgograd State Technical University

Abstract. The method of rotation viscometry is used to study the rheological properties of various proportions of polyvinyl butyral solutions in tris(1-methacryloxy-3-chloropropoxy-2-) phosphate and glycidyl methacrylate.

It is established that the dynamic viscosity of polymer solutions ranges from 101 to 3995 mPa·s as a function of temperature and different proportions of the monomers. The polymer solution flow complies with a two-phase mechanical model comprising viscous as well as plastic and creep deformation. The analyzed polymers can be used as binders to produce polymer composites by vacuum and thermal vacuum infusion.

Keywords: polyvinyl butyral, methacryl monomers, the coefficient of the viscosity of solutions, the activation energy of viscous flow.