

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

№ 3

1972

УДК 539.3:532.77:678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА В РАСТВОРЕ НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

A. A. Трапезников, T. B. Ассонова

Деформационно-прочностные и высокоэластические свойства в предстационарной стадии деформации ярко отражают специфику структуры концентрированных растворов полимеров [1]. Величины обратимых и разрывных деформаций характеризуют деформируемость структурной пространственной сетки в растворе, связанную с гибкостью цепей, их длиной и числом узлов, образованных переплетениями и зацеплениями. Времена релаксации напряженных элементов сетки гибкого полимера в растворе сравнительно малы, поэтому для измерения разрывных напряжений и обратимых деформаций необходимо применять достаточно высокие скорости деформации. Однако в некоторых случаях эти условия недостаточны для выявления больших обратимых деформаций. Вулканизация полимера является эффективным средством повышения времен релаксации и предотвращения взаимного скольжения молекул, обеспечивающим развитие больших обратимых деформаций при достаточно малых скоростях деформации. Вулканизация растворов полимеров для оценки эластичности была впервые применена для натурального каучука (НК) в [2] и для полидиметилсилоксана (ПМС) в [3]. Измеренные обратимые деформации в первом случае достигали 50, во втором — 35 отн. ед.

В данной работе исследовано влияние концентрации вулканизующего агента и молекулярного веса ПМС* на деформационно-прочностные и высокоэластические свойства. Исследованы также свойства концентрированных растворов ПМС без вулканизации с целью сопоставления их со свойствами вулканизированных растворов. Вулканизацию ПМС в растворе проводили при комнатной температуре. Холодную вулканизацию ПМС в массе полимера исследовали химическими методами в [4] и по модулю сдвига в [5]. Вопрос о деформационно-прочностных свойствах и предельных обратимых деформациях в этих работах не ставился. Для растворов он остается не исследованным.

Методика исследования

Растворы ПМС (средневязкостный молекулярный вес 660 000) готовили в декалине, который специально очищали на хроматографической колонке с силикагелем по методу [6]. Однородности раствора ПМС достигали периодическим взбалтыванием и длительным выставлением. Исследования реологических свойств проводили на эласторелаксометре со сборными цилиндрами [7] из плексигласа. Вулканизующий агент, содержащий 50% дигидрида урана олова в тетраэтоксисилаане, вводили в раствор ПМС при перемешивании, давали выйти пузырькам воздуха и заливали в серию одинаковых рабочих цилиндров, где протекала реакция холодной вулканизации. На каждой порции раствора (в каждом цилиндре) проводили лишь однократное из-

* Полидиметилсилоксаны мы обозначим сокращенно ПМС, производственная марка высокомолекулярного полимера СКТ, низкомолекулярного — СКТН.

мерение зависимости напряжения сдвига P и высокопластической деформации γ_e от общей деформации γ , имея в виду, что уже при первом измерении в хрупких системах происходят необратимые разрушения структуры, отражающиеся на повторных измерениях. В некоторых особых случаях измерения проводили повторно. При исследовании свойств невулканизированных растворов скорость деформации γ доводили до 643 сек^{-1} , при изучении вулканизованных систем γ была, как правило, $1,7-1,8 \text{ сек}^{-1}$ *, которая благодаря большему временем релаксации вулканизованных систем обеспечивала измерение больших обратимых деформаций, слабо зависящих от скорости деформации. Исследования вулканизации проводили на 10- и 2%-ных растворах, при этом количество вулканизующего агента (ВА) рассчитывали в процентах от веса каучука.

Результаты и их обсуждение

Свойства растворов ПМС. Поскольку известно [7], что повышение концентрации полимера в растворе может достаточно сильно увеличить времена релаксации и обеспечить достижение больших обратимых деформаций

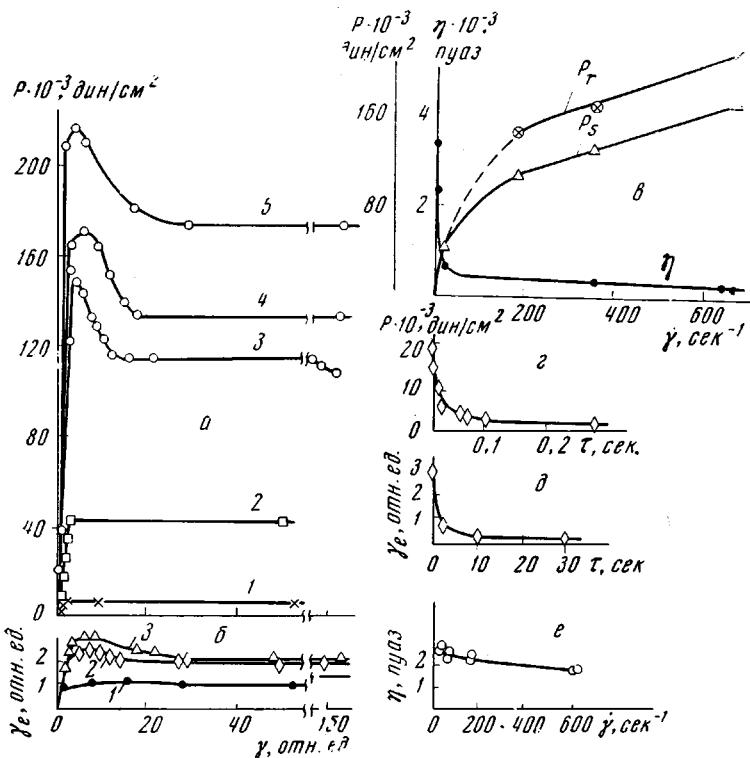


Рис. 1. Свойства растворов ПМС ($M = 660\,000$): $a-\delta - 50$, $e - 10\%$ ПМС:

$a - \dot{\gamma} = 1,77$ (1); $18,25$ (2); $181,5$ (3); $353,5$ (4); 643 сек^{-1} (5); $b - \dot{\gamma} = 1,77$ (1); $18,25$ (2); 643 сек^{-1} (3); $c -$ зависимость P_r , P_s , η от $\dot{\gamma}$; $d -$ релаксация P_r ; $e -$ релаксация γ_e ; $f -$ зависимость η от $\dot{\gamma}$

γ_e , вначале исследовали свойства невулканизированных растворов (10- и 50%-ного) в декалине. На рис. 1, a , b , c , d для 50%-ного раствора ПМС приведены кривые $P(\gamma)$ и $\gamma_e(\gamma)$ при γ от $1,77$ до 643 сек^{-1} и кривые релаксации $P(\tau)$ и $\gamma_e(\tau)$ от величин P_r (предел прочности) и $\gamma_{e \max}$, соответствующих максимумам кривых $P(\gamma)$ и $\gamma_e(\gamma)$ при $\gamma = 640 \text{ сек}^{-1}$. При $\gamma < 18,25 \text{ сек}^{-1}$ кривые $P(\gamma)$ не имеют максимума P_r , он появляется только при более высоких γ , что указывает на подавление релаксации групп

* Различие в $\dot{\gamma}$ обусловлено применением нескольких сборных цилиндров с немногим отличающимися зазорами.

элементов структуры с временами релаксации порядка $\theta = \gamma_e / \dot{\gamma} \approx 2/18 \approx 0,1$ сек. В то же время на кривых $\gamma_e(\gamma)$ максимум имеется уже при $\gamma = 1,77 \text{ сек}^{-1}$, т. е. в данном случае γ_e отражает разрушение элементов структуры с $\theta > 0,1$ сек. и чувствительнее, чем P . В интервале $\dot{\gamma} > 18 \text{ сек}^{-1}$ $\gamma_{e\max}$ повышается очень слабо, а γ_e в стационарном потоке почти не изменяется. Следовательно релаксация элементов структуры, определяющих γ_e , почти полностью подавляется при $\gamma = 18 \text{ сек}^{-1}$. Хотя абсолютные величины P_r и P_s растут и до $\gamma \approx 643 \text{ сек}^{-1}$, их отношение P_r/P_s не растет и даже слабо понижается. Это показывает, что рост абсолютных величин P_r и P_s в этом интервале $\dot{\gamma}$ определяется вязкостью, а не дополнительным разрушением связей. Это подтверждается и тем, что появление P_r и постоянство $\Delta P = P_r - P_s$ приблизительно совпадает с участком слабого изменения кривой $\eta(\dot{\gamma})$, т. е. совпадает с верхним пределом текучести. Из рассмотренных данных следует, что P_r , P_s , с одной стороны, и $\gamma_{e\max}$ и γ_{e_s} — с другой, отражают поведение не вполне одинаковых элементов структуры раствора и в целом обнаруживают ее сложность. Это же подтверждается не только разным положением P_r и $\gamma_{e\max}$ на оси ($\gamma_r < \gamma_m$), но и необычайно сильно (в 60—100 раз) отличающимися начальными временами релаксации θ^r и θ^v , соответственно равными 0,15 и ~ 1 сек., и временем приблизительно полного (в пределах чувствительности данных измерений) исчезновения P и γ_e ($\sim 0,3$ и ~ 30 сек.). Согласно [8] тангенциальные напряжения и их релаксация отражают в основном поведение (перестройку) мелких сегментных зацеплений, обратимая деформация и ее релаксация — изгибы и смещения более длинных элементов структуры. Перестройка мелких изгибов и зацеплений идет быстро, а перестройка длинных участков цепей — сравнительно медленно. То, что $\gamma_{e\max}$ мала, слабо отличается от γ_{e_s} и почти не растет при повышении γ , свидетельствует о том, что цепи разных молекул в растворе почти не переплетены и имеют только легко соскальзывающие зацепления. Отсутствие переплетений объясняется тем, что клубки вследствие высокой гибкости цепи [9] сравнительно плотные и практически лишь соприкасаются, не переплетаясь.

Наибольшая величина $\gamma_{e\max}$ в 50%-ном растворе ПМС равна $\sim 3,0$, а в 10%-ном она не превышает $\sim 0,5$ отн. ед. Эти величины очень малы по сравнению с таковыми в растворах карбоцепных полимеров аналогичного молекулярного веса [7], в которых большая $\gamma_{e\max}$ и значительная величина отношения $\gamma_{e\max}/\gamma_{e_s}$ определяется сравнительно большим числом переплетений и их разрушением.

Отличие в свойствах растворов ПМС и карбоцепных полимеров выражается и в том, что заметное структурирование растворов ПМС (в декалине), характеризующееся отчетливо выраженным P_r , $\gamma_{e\max}$ и аномалией вязкости наблюдается только при очень больших концентрациях полимера порядка 50% и при сравнительно высокой γ . В 10%-ном растворе ПМС аномалия вязкости выражена ничтожно (рис. 1), а максимумов P_r на кривых $P(\gamma)$ практически не имеется. В 10%-ных растворах карбоцепных полимеров структурирование является сильным и обнаруживается при меньших γ [7].

Влияние концентрации вулканизующего агента (ВА) на свойства растворов ПМС. Вулканизация ПМС в растворе очень сильно меняет его реологические свойства. В результате вулканизации 10%-ного раствора ПМС могут образоваться два типа структур, резко отличающихся по свойствам: 1) при малом количестве вулканизующего агента (до 0,5% от веса каучука) образуется сетка, обладающая огромными величинами высокоэластических деформаций (свыше 100 отн. ед.), сравнительно невысокой проч-

ностью ($P_r \approx 10^4$ дин/ см^2) и большими величинами γ_m и γ_r ; 2) при большом количестве вулканизующего агента (от 0,7 до 20% от веса каучука) образуется чрезвычайно хрупкая структура, обладающая значениями P_r , на порядок выше, чем структура типа 1 ($P_r \approx 10^5$ дин/ см^2) и значительно меньшими величинами высокомодульных деформаций (в 2–5 раз по сравнению со структурой типа 1).

На рис. 2 приведены кривые $P(\gamma)$ и $\gamma_e(\gamma)$ для двух вышеуказанных типов структур: кривые 1, 2 — для вулканизатов с малым (0,28%) количеством ВА, кривые 3, 4 — для предельно (при данной концентрации каучука)

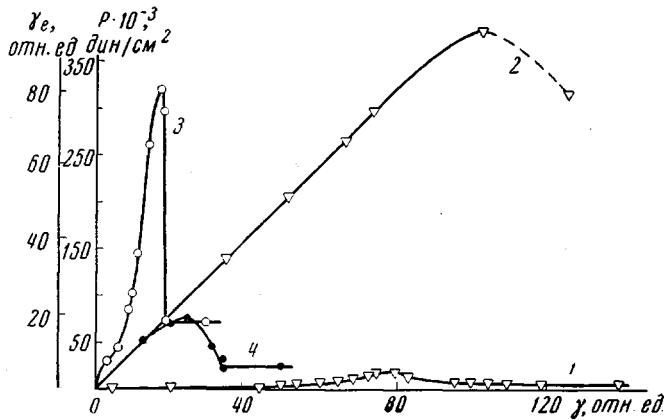


Рис. 2. Зависимость P (1, 2) и γ_e (3, 4) от γ для 10%-ного раствора ПМС ($M = 660\ 000$)

сшитой сетки (20% ВА). Кривые $P(\gamma)$ в обоих случаях имеют S-образную форму. Отличительной чертой кривых $P(\gamma)$ при содержании 20% является почти вертикальное снижение P за максимумом P_r , т. е. хрупкое разрушение структуры.

Скорости вулканизации систем типа 1 и 2 различны. При малом содержании ВА процесс идет медленно, величины реологических параметров приближаются к постоянному значению лишь через 5–9 суток после начала вулканизации. При большом содержании ВА в растворе (1–20%) время вулканизации составляет от 1 до 3 суток.

В процессе вулканизации растет прочность структуры, а высокомодульность образующихся сеток вначале растет, а затем уменьшается, проходя через максимум (рис. 3). При очень большом количестве поперечных связей падает и прочность, что согласуется с работами [10–12] по каучукам в массе.

На рис. 4 приведены кривые зависимости γ_{\max} , γ_m , γ_r , P_r и P_s от концентрации ВА для времен вулканизации, соответствующих достаточно стабильным значениям этих величин (далее изменяющихся слабо). Из рис. 4 следует, что величины всех параметров, характеризующих деформируемость системы, проходят через высокий максимум при $\sim 0,3\%$ ВА и быстро снижаются к $0,7\%$, после чего продолжают постепенно снижаться к 20% ВА. Напрежения, наоборот, после очень низких величин претерпевают резкое повышение при $0,7\%$ ВА. Это показывает, что при $\sim 0,7\%$ ВА структура системы сильно меняется.

Величины γ_m превышают γ_r на 30–40%. Это означает, что после разрыва значительного числа связей при γ , более длинные элементы структуры продолжают деформироваться обратимо и обеспечивают увеличивающуюся γ_e . Для структур типа 1 полностью обратимая деформация ($\gamma_e = \gamma = \gamma_L$) * достигает 70 отн. ед., а наибольшая обратимая деформация

* Точка, соответствующая пределу равенства $\gamma = \gamma_e$, обозначается γ_L .

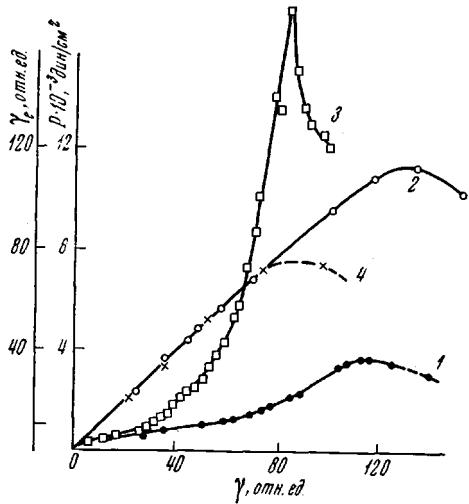


Рис. 3

Рис. 3. Влияние времени вулканизации на зависимость P (1, 3) и γ_e (2, 4) от γ для 10%-ного раствора ПМС, вулканизованного 0,5% ВА; время вулканизации 4 (1, 2) и 7 (3, 4) суток

Рис. 4. Зависимость свойств 10%-ного раствора ПМС ($M = 660\ 000$) от концентрации ВА

достигает 100–110 отн. ед. Для структуры типа 2 величины γ_L близки к 15, а $\gamma_{e\ max}$ к 19 отн. ед. Эти величины очень показательны.

Кривые кинетики развития упругой отдачи, т. е. кинетика исчезновения высокоэластической деформации (обратное последействие), возникшей при деформировании к моменту достижения заданной γ и прекращения деформирования ($\gamma \rightarrow 0$), иногда называемые кривыми упругого восстановления*

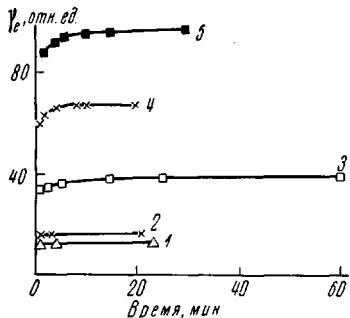


Рис. 5. Зависимость γ_e от времени для 10%-ного раствора ПМС ($M = 660\ 000$) для систем с количеством ВА, равным 20 (1); 2 (2); 0,5 (3); 0,28% (4, 5); время вулканизации 1 (1); 2 (2); 5 (3–5) суток; заданная γ 47,5 (1); 39,8 (2); 51,8 (3); 66,6 (4); 103 (5) отн. ед.

[13], показаны для некоторых случаев (преимущественно для $\gamma < \gamma_L$) на рис. 5, из которого следует, что для слабо синтетических сеток (при содержании ВА 0,28 и 0,5%) за короткое время γ_e исчезает на ~90% и лишь оставшиеся ~10% обратимой деформации исчезают за 10–20 мин. Это показывает, что в образующейся при вулканизации сетке элементы структуры весьма подвижны и имеют малую внутреннюю вязкость. Лишь последние стадии последействия делятся заметное время, затрачиваемое на медленные перегруппировки цепей и узлов. Для вулканизаторов с большим содержанием ВА вся γ_e исчезает крайне быстро и всю упругую деформацию можно считать «мгновенной». Механизм холодного отверждения ПМС, называемый

* Термин восстановление не очень удобен в данном случае, так как обычно он применяется к понятию тиксотропного восстановления. Фактически упругая (высокоэластическая) деформация постепенно исчезает во времени, и этот процесс лучше называть обратным последействием.

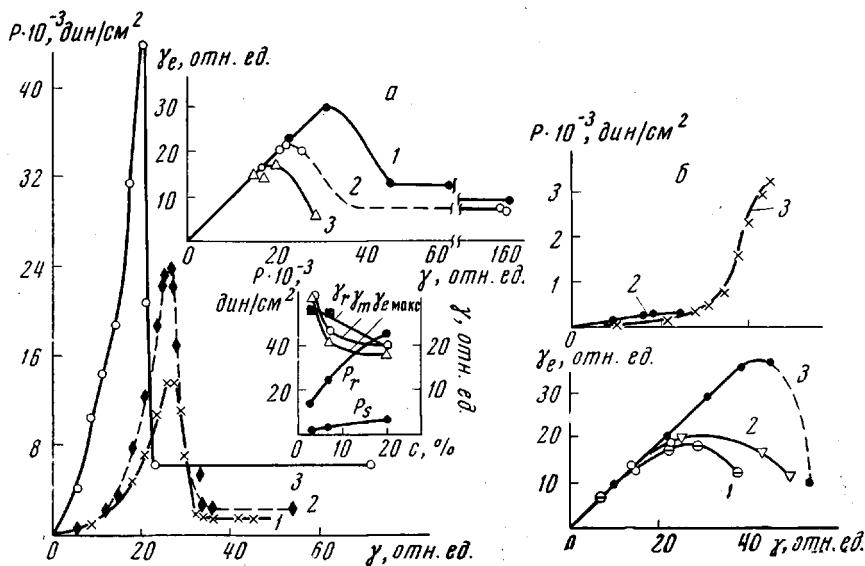


Рис. 6. а — Влияние концентрации ВА на свойства 2%-ных растворов неметилированного ПМС. Содержание ВА 2.7 (1); 7 (2) и 20% (3); б — время вулканизации 5 (1); 6 (2); 8 (3) суток

здесь вулканизацией в смысле образования пространственной сетки, идет, очевидно, по реакции обмена атомов водорода гидроксилов на концах молекул ПМС и этилового радикала тетраэтоксисилана под влиянием оловоорганического катализатора [4, 5]. Для подтверждения роли концевых гидроксилов в молекулах ПМС мы провели исследования также с образцом ПМС, имеющим концы, блокированные метильными радикалами (не реакционноспособные). Ввиду малого количества такого образца ($M = 850\,000$) были исследованы только 2%-ные растворы ПМС и для сравнения также 2%-ные растворы из основной партии полимера. На рис. 6 приведены кривые $P(\gamma)$ и $\gamma_e(\gamma)$ для 2%-ных растворов обоих полимеров при разных временах вулканизации. Для основного полимера на рис. 6, а показана также зависимость параметров γ_r , γ_m , $\gamma_{e\max}$ и P_r , P_s от концентрации ВА при времени вулканизации 8—9 суток. Из сравнения кривых рис. 6, а и б видно, что метилированный образец в целом обнаруживает такой же комплекс свойств, как и содержащий гидроксили на концах молекул, но выраженный слабее. Различие проявляется в первую очередь в величинах напряжений, которые у метилированного образца в ~ 10 раз ниже, чем у неметилированного. Величины обратимых деформаций у обоих образцов достигают (правда, за разное время вулканизации) приблизительно одинаковых величин. Это показывает, что обратимая деформируемость примерно одинакова, а следовательно, и характер сетки у них близкий. Отличия сводятся к меньшим напряжениям и к большей разрывной деформации у метилированного образца, т. е. к меньшей густоте сетки у последнего. Этот результат можно считать доказательством того, что основным механизмом отверждения является сшивание молекул ПМС через концевые гидроксили. В данном случае, однако, неясно, сколько гидроксильных групп оставалось незамещенными в метилированном образце до вулканизации. Из того факта, что реакция отверждения протекает и в этом образце, можно предполагать, что гидроксили все же имеются. Однако нельзя полностью исключить и другой механизм взаимодействия за счет образования координационных связей между атомами олова в оловоорганическом катализаторе и атомами кислорода цепи ПМС. Поскольку упругие деформации и их релаксация, по-видимому, близки для метилированного и неметилированного образцов, приход

дится заключить, что основной причиной образования сетки являются химические связи с участием гидроксильов. Можно предполагать, что для образования сетки необходимо сравнительно малое число гидроксильов, которое с трудом обнаруживается аналитически. Что касается координационных связей, то они, вероятно, могут возникать в большем числе при высоких концентрациях ВА, что учитывалось и в [5]. Вероятно, нельзя

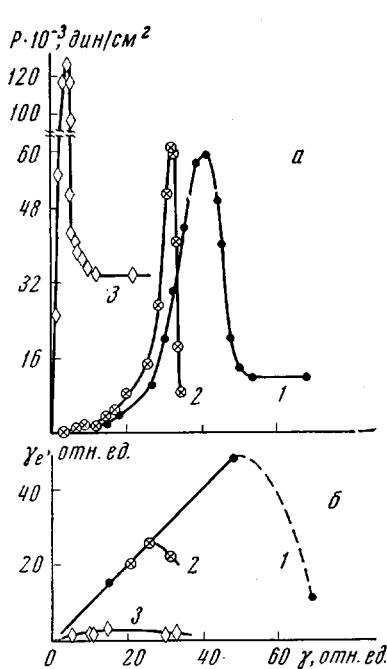


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость P (а) и γ_e (б) от γ для 10%-ного раствора ПМС ($M = 37\ 000$) при содержании ВА 2 (1, 2) и 20% (3); время вулканизации 8 (1); 11 (2) и 6 (3) суток

Рис. 8. Зависимость P (а) и γ_e (б) от γ для 10%-ных растворов ПМС с $M = 660\ 000$ (1) и 37 000 (2) при концентрации ВА 20%

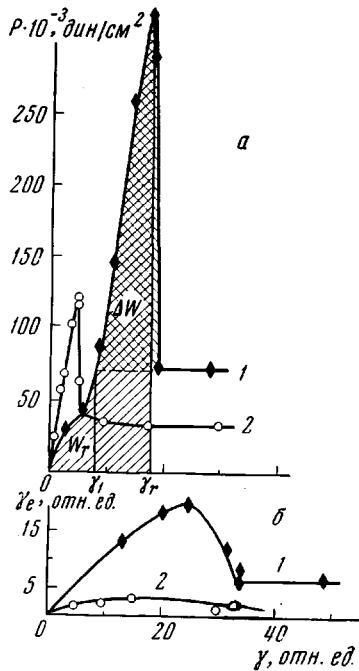


Рис. 8

полностью исключить и возможность того, что вместо метильной группы в присутствии катализатора к молекуле ПМС может присоединяться тетраэтооксиридан.

Представляет интерес влияние молекулярного веса ПМС на свойства вулканизированной системы. Исследования с ПМС, имеющим $M = 37\ 000$, показали, что закономерности аналогичны рассмотренным ранее. На рис. 7 приведены кривые $P(\gamma)$ и $\gamma_e(\gamma)$ для ПМС ($M = 37\ 000$) для 6 суток. Кривые $P(\gamma)$ при 2% ВА имеют S-образную форму с участками сильного упрочнения и хрупкого разрушения. При этом γ_r достигает 30—40 отн. ед. (на восьмые сутки). Однако при 20% ВА γ_r снижается до 5—7 отн. ед., а P_r увеличивается в два раза. При 2% ВА γ_e равна γ почти до своего наибольшего значения $\gamma_{e\max} \approx \gamma_m \approx 47$ отн. ед. на 8 сутки вулканизации. Однако при 20% ВА величина $\gamma_{e\max}$ очень мала и даже меньше, чем γ_r , а тем более, чем γ_m . Это показывает, что система легко разрушается уже при самых малых γ . Сопоставление кривых для полимеров разного M ($660\ 000$ и $37\ 000$) при 20% ВА (рис. 8) демонстрирует их общее подобие, но значительно меньшие абсолютные величины P_r , P_s , γ_m и $\gamma_{e\max}$ у низкомолекулярного полимера.

Работа деформирования и разрушения структуры. Согласно [1] площадь под кривой $P(\gamma)$ (рис. 8) до $\gamma = \gamma_r$ представляет работу деформиро-

вания $W_r = \int_0^{\gamma_r} P(\gamma) d\gamma$ до предела прочности P_r , а площадь, охватываемая кривой $P(\gamma)$ выше уровня $P = P_s$, представляет работу $\Delta W = \int_{\gamma_s}^{\gamma_1} \Delta P(\gamma) d\gamma$, затрачиваемую на процесс разрушения структуры по сравнению с работой, которая была бы затрачена на вязкое течение при $P = P_s$ (при одинаковой γ). Величины таких площадей, определявшиеся по кривым $P(\gamma)$ с помощью планиметра, для растворов ПМС при разных концентрациях ВА приведены в таблице. Для слабо вулканизованных си-

Работа деформирования (W_r) и работа разрушения (ΔW) структуры

$M \cdot 10^{-3}$	Концентрация, %		$W_r \cdot 10^{-3}$, эр/см ³	$\Delta W \cdot 10^{-3}$, эр/см ³
	раствора	вулканизующего агента		
660	10	0,28	330	200
		1,15	2600	2400
		2,2	2480	2250
	20	1850	1500	
660	2	2,7	110	115 *
		7	170	175
		20	290	247
37	10	2 **	625	562
			383	250
		20	250	250

* Величины ΔW могут в некоторых случаях быть больше, чем W_r , вследствие постепенного спадания P за P_r .

** W_r и ΔW в первой строке относятся к 8, во второй — к 11 суткам вулканизации.

стем типа 1 (0,28% ВА) на основе 10%-ного раствора ПМС величины W_r и ΔW на порядок ниже, чем для сильно вулканизованных (1—20% ВА) растворов, однако при избытке ВА (20%) ΔW лишь несколько ниже, чем при 1—2% ВА. При концентрации ПМС 2% W_r и ΔW на порядок ниже, чем при 10% ПМС (при одинаковых концентрациях ВА). Для низкомолекулярного ПМС ($M = 37\ 000$) W_r и ΔW также на порядок ниже, чем для высокомолекулярного ПМС. В процессе вулканизации ΔW проходит через максимум: вначале вследствие увеличения числа узлов сетки величины ΔW растут, затем, несмотря на продолжающийся рост или достижение постоянства P_r , величины ΔW сильно уменьшаются.

В [14] была сделана первая попытка использования данных об обратимой деформируемости цепи для вычисления молекулярного веса цепи полимера в растворе. Согласно общепринятым представлениям [15—17] процесс сшивания молекул полимера с помощью вулканизующего агента не меняет состояния самого полимера. Поэтому гигантские обратимые деформации (до 100—110 отн. ед.) свидетельствуют о возможности огромной деформируемости отрезков цепей сетки, заключенных между узлами. По кинетической теории эластичности молекулы полимера в сшитой сетке находятся в клубкообразном состоянии, и отрезки цепи между узлами пре-бывают в состоянии гауссова клубка. По Трелоару [15] клубок по мере растяжения переходит в ориентированный негауссовский, дальнейшая деформация которого сопровождается быстрым ростом напряжения, определяющего область упрочнения. Трелоар рассматривал вулканизованный НК в массе, разрывное удлинение которого равно 10 отн. ед., этому соответствует $n = 100$ теоретических звеньев цепи при молекулярном весе цепи $M_c = 4800$. Для молекул (цепей), находящихся в состоянии гауссова

клубка, предельное удлинение равно корню квадратному из числа теоретических звеньев цепи.

Известно, что молекулы ПМС являются достаточно гибкими и размеры их клубков в 0-растворителе всего в 1,4 раза превышают размер клубка со свободным вращением [18]. Следовательно, размер независимо действующего сегмента у такой цепи мал. Хотя в хороших растворителях клубок разбухает и размер сегмента увеличивается, но в данном случае, вероятно, сравнительно слабо. В концентрированном растворе положение усложняется взаимодействием между цепями, но в первом приближении можно пользоваться представлениями о разбавленных растворах.

При вулканизации ПМС с помощью тетраэтоксисилана идет спшивание цепей, в первую очередь, по концам цепи. Исходный полимер имеет средневязкостный $M = 660\ 000$. Мы не знаем, скольким элементарным звеньям ПМС соответствует теоретическое звено, определяющее деформируемость в данных условиях. Для НК в массе Трелоар [15] нашел из деформационных свойств каучука, что теоретическое звено эквивалентно 0,71 изопренового звена, тогда как по данным для растворов оно было равно 2,8. Если величина, найденная Трелоаром для НК в массе, справедлива, т. е. равна примерно трем углеродным атомам, то для ПМС, имеющего более гибкую цепь, даже в растворе можно принять теоретическое звено, близкое к отрезку с одним-двумя атомами кремния. Тогда, при молекулярном весе звена, равном 74 и $n = \lambda^2 \approx \gamma_e^2$ (где λ — деформация растяжения), для $\gamma_e = 70$, соответствующей полностью обратимой деформации структуры типа 1, подсчет дает 4900 звеньев и $M_c = 362\ 000$. При эквивалентности теоретическому звену двух-трех звеньев M_c получится $720\ 000 - 1\ 000\ 000$, что в общем, не будет сильно отличаться от средневязкостного молекулярного веса взятого полимера. Если же иметь в виду, что в полимере содержатся фракции со значительно большим M , чем средний, то найденные величины будут еще реальнее. Если использовать наибольшую из полученных величин ($\gamma_{e\max} = 110$ отн. ед.), относящуюся к заметно разрушенной (по напряжению) структуре и развивающуюся при одновременном появлении необратимой деформации, то n будет равно 12 100 теоретических звеньев в цепи при эквивалентности теоретическому звену одного, двух или трех химических звеньев и соответственно M_c будут 895 400, 1 600 000 и 2 400 000, что также допустимо для некоторой части наибольших молекулярных весов в полидисперсном полимере. Возможно, что в максимуме $P = P_r$, приблизительно совпадающем (в данных системах) с концом участка полностью обратимой деформации ($\gamma = \gamma_L$), наступает разрушение структуры, определяющееся наибольшим числом молекул среднего M , а дальше продолжают деформироваться обратимо более длинные цепи. С этой же точки зрения до γ_L могут разрушаться части сетки, относящиеся к более коротким цепям. Для ПМС с $M = 37\ 000$ (рис. 7) для 8 суток $\gamma_{e\max} = 47$ отн. ед., чему при эквивалентности теоретическому звену одного или двух химических звеньев соответствует $M_c = 163\ 500$ и 327 000, т. е. M_c оказывается в 4,4—9,0 раз больше молекулярного веса исходного полимера. Неизвестно, можно ли такое различие отнести только к молекулярно-весовому распределению. Возможно, что такой результат можно объяснить и тем, что вулканизация в значительной степени идет по линейному механизму, т. е. в тетраэтоксисилане сначала реагируют только две эфирных связи, что приводит к общему удлинению молекулы. Лишь на более поздних стадиях в реакцию вступают остальные эфирные группы и количество поперечных спивок резко увеличивается, а длина цепи быстро уменьшается.

Трелоар считает, что деформируемость сетки примерно на 25 % больше, чем деформируемость отдельной цепи. Поэтому молекулярные веса цепи, вычисленные из величин $\gamma_{e\max}$, являются завышенными. Однако набухание клубка в растворе приводит к увеличению расстояния между

концами его молекулы и к уменьшению максимально возможной относительной деформации, а следовательно, и к снижению молекулярных весов цепи, измеряемых по $\gamma_{e\max}$, по сравнению с теми, которые могли бы получиться для ненабухшего клубка. Поэтому влияние деформируемости сетки и набухания клубка в некоторой степени компенсируют друг друга при вычислении M_c .

Из того, что величины $\gamma_{e\max}$ при повышении содержания ВА в случае ПМС ($M = 660\,000$) сильно уменьшаются, следует, что длина цепи в сетке (между узлами) также сильно уменьшается, т. е. густота сетки увеличивается. Это показывает, что появляется большое число дополнительных узлов — спивок. Величины γ_e при 20% ВА равны 15 отн. ед. в интервале обратимости и 19,5 отн. ед. в максимуме (рис. 8). Это отвечает величинам $M_c = 16\,650$ и 28 200 соответственно, т. е. (если принять теоретическое звено равным химическому звену) во много раз меньшим, чем средний M невулканизированного полимера (660 000). Отсюда следует, что при большой концентрации ВА процесс спшивания сильно отличается от такового при малой концентрации ВА. По сравнению со структурой, образующейся при малом содержании ВА, цепь между узлами укорачивается в ~ 15 раз. Укорачивание цепи наступает и в случае структуры типа 1 (с 0,28% ВА) при вулканизации до 60 суток, когда $\gamma_{e\max}$ уменьшается с 97 до 55 отн. ед. и соответственно M_c уменьшается в ~ 4 раза. Это показывает, что число спивок постепенно растет и в этой системе. Такой процесс можно объяснить тремя причинами: 1) в цепи ПМС с самого начала имеются боковые ответвления (нелинейная молекула), оканчивающиеся гидроксилами, которые реагируют постепенно с ВА и повышают густоту сетки сильнее, чем это могло бы быть для линейного полимера; 2) ВА способен постепенно разрывать основную цепь и в нее будет встраиваться тетраэтоксисилан, образуя структуру с укороченными цепями; 3) атомы олова в оловоорганическом катализаторе координируют вокруг себя атомы кислорода цепи ПМС и создают новые узлы. Этот механизм возможен, но трудно допустить, чтобы такие связи были вполне прочными, не релаксирующими во времени. Величины же γ_e , как правило, достаточно устойчивы во времени. Поэтому предпочтение надо отдать химическому механизму уплотнения сетки. В теории высокоэластичности [15] принимается, что при общем 10-кратном разрывном удлинении полимера его цепи в пределах трехкратного удлинения остаются в состоянии гауссова клубка, для которого по модулю E вычисляют длину цепи между узлами как $E = \alpha NkT = acRT / M_c$. Здесь N — число цепей в единице объема, c — концентрация полимера в растворе, M_c — молекулярный вес цепи между узлами сетки, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, a — коэффициент, лежащий в пределах от 1 до 2 и часто принимаемый равным единице. Хотя такое вычисление M_c не является абсолютно точным, мы попробовали применить его и в нашем случае. Поскольку наличие гигантских обратимых деформаций в вулканизованных растворах является доказательством клубообразно свернутых цепей, мы можем считать, что до одной трети от предельной разрывной деформации $\gamma = 1/3\gamma_r$ цепь находится в состоянии гауссова клубка. Вообще величину γ_r можно принять за параметр сравнения и все кривые рассмотреть в приведенной форме как $P/P_r = f(\gamma / \gamma_r)$. Тогда для систем с разной густотой сетки и с разной длиной цепи между узлами состояния при одинаковых γ / γ_r будут соответственными.

По модулю начальной части кривой в пределах $\gamma = 1/3\gamma_r$ можно попытаться вычислить молекулярный вес цепи. Наклоны среднего и конечного участков у S-образной кривой исследованных здесь систем отличаются очень сильно, часто на порядок. Это указывает на некоторую специфичность рассматриваемого случая и, по-видимому, на то, что распределение деформируемых элементов структуры в данном случае

отличается от обычного. Очень сильное возрастание напряжения в конце кривой, вероятно, связано, помимо ориентации и сильного растяжения первоначально действовавших цепей, с увеличением числа деформируемых элементов структуры за счет участков цепей, которые не принимали участия при малых деформациях. Такими дополнительными элементами структуры могут быть петли или свободные переплетения длинных участков цепей, остающиеся при малых деформациях почти не напряженными и начинающие затягиваться в узел при больших деформациях.

Модуль сдвига E выражается отношением напряжения P к упругой деформации γ_e , если γ_e равновесна. Для вулканизированной системы кривая $P(\gamma)$ практически эквивалентна кривой $P(\gamma_e)$ в пределах $\gamma = \gamma_L$. Поэтому E можно вычислить по наклону кривой $P(\gamma)$. Кроме того, релаксация P идет не сильнее, чем до половины первоначального значения, а γ_e практически не релаксирует. Использование величин E для подсчета величин M_c , соответствующих начальным частям кривых, показывает, что если принять за величину с полную весовую концентрацию взятого полимера, в особенности при $c = 0,02$ и при малых концентрациях ВА и малых временах вулканизации, получается величины M_c , превышающие M полимера в 2–7 раз при $M = 660\,000$ и в 200–250 раз при $M = 37\,000$. Величины M_c в несколько раз большие, чем M полимера, можно было бы объяснить, как и ранее, «линейной» вулканизацией, т. е. спшиванием нескольких молекул ПМС тетраэтоксисиланом преимущественно по двум связям и образованием структуры за счет наиболее длинных молекул полидисперсного полимера. Однако величины M_c/M порядка 200–250 вряд ли можно объяснить таким способом, поэтому следует допустить, что не все молекулы полимера вступают сразу в реакцию вулканизации, и что при вычислении M_c по E нельзя принимать в качестве с всю взятую концентрацию полимера. Лишь для конечных стадий процесса, когда основную массу полимера можно считать прореагировавшей, истинная величина c станет близкой к взятой, и в этом случае M_c/M приобретает более реальные значения, близкие к единице, а в некоторых случаях значительно меньше, что согласуется с выводами из величин $\gamma_{e_{max}}$.

В связи с недостаточной определенностью условий вычисления M_c из E метод вычисления наибольших длин цепей из величин $\gamma_{e_{max}}$ на разных стадиях вулканизации приобретает самостоятельное значение. Такое вычисление становится особенно интересным в случае гигантских $\gamma_{e_{max}}$, так как оно показывает, до какой степени может быть обратимо растянута цепь в рыхлой сетке. В этом случае не имеет значения доля прореагированного полимера.

Выходы

1. 10- и 50%-ные растворы полидиметилсилоксана (ПМС) в декалине являются очень слабо структурированными, имеют слабо выраженный предел прочности и очень малые обратимые деформации (~ 3 отн. ед.). Следовательно, молекулы ПМС почти не переплетены и имеют малое количество зацеплений, что связано с большой гибкостью цепей и образованием плотных клубков. Времена релаксации напряжений в этих растворах на порядок меньше, чем времена релаксации обратимых деформаций.

2. В результате вулканизации растворов ПМС тетраэтоксисиланом образуются два типа структур (при малой и большой концентрации вулканизующего агента). Структуры типа 1 обладают величинами обратимых деформаций до 100–110 отн. ед., структуры типа 2 — до 30–40 отн. ед. Пределы прочности структур типа 2 на порядок выше пределов прочности структуры типа 1.

3. Образец ПМС с метилированными гидроксильными группами характеризуется меньшим на порядок пределом прочности по сравнению с обычным ПМС, но достаточно большими обратимыми деформациями.

4. Вулканизованные растворы ПМС с молекулярными весами 660 000 и 37 000 качественно одинаковы по своим деформационно-прочностным свойствам, но отличаются по абсолютным величинам разрывных напряжений и высокоэластических деформаций.

5. Произведена оценка длины цепи сетки в вулканизованных растворах по величинам предельных высокоэластических деформаций и модулей сдвига.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, **41**, 1247, 1967.
2. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Коллоидн. ж., **20**, 398, 1958.
3. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Т. И. Запепина, Е. П. Щипанова, Докл. АН СССР, **170**, 633, 1966.
4. А. С. Новиков, К. Ф. Калуженина, З. Н. Нудельман, Каучук и резина, 1959, № 5, 16.
5. Н. Б. Баарановская, М. Г. Захарова, А. И. Мизикин, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, **122**, 603, 1958.
6. Е. А. Михайлова, Б. В. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 155.
7. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Коллоидн. ж., **26**, 640, 1964.
8. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, Высокомолек. соед., **A12**, 1294, 1970; Ж. физ. химии, **44**, 1349, 1970.
9. В. Н. Цветков, Р. К. Чандер, Высокомолек. соед., **1**, 607, 1959.
10. Б. А. Догадкиц, Б. Кармин, Коллоидн. ж., **9**, 348, 1947.
11. G. Gee, J. Polymer Sci., **2**, 451, 1947.
12. Ф. Бюхе, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 36.
13. А. Лодж, Эластичные жидкости, изд-во «Наука», 1969.
14. А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., **3**, 811, 1961.
15. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
16. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, **36**, 202, 1967.
17. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, изд-во «Высшая школа», 1966.
18. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, изд-во «Наука», 1964.

STUDY OF THE EFFECT OF VULCANIZATION OF POLYDIMETHYLSIL OXANE IN SOLUTION ON ITS MECHANICAL PROPERTIES

A. A. Trapeznikov, T. V. Assonova

Summary

10% and 5% solutions of polydimethylsiloxane rubber ($M = 660\,000$) in decalin show a weaker cross-linking degree than solutions of carbochain polymers. For 50% polydimethylsiloxane solutions the high elastic deformations do not exceed 3 rel. units. 2% and 10% polydimethylsiloxane solutions ($M = 660\,000$) and 10% polydimethylsiloxane solutions ($M = 37\,000$) have been vulcanized. Depending on the vulcanizing agent amount and vulcanization time, two kinds of networks are formed: those with enormous reversible deformations γ_e (up to 100–110 rel. units) and those with smaller γ_e values (up to 30–40 rel. units), but by an order of magnitude larger values of shear strength. The vulcanization of a sample with methylated end groups has been investigated. The network chain length has been estimated from the elongation at break and shear moduli values.