

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1974

УДК 541.64:547.1'128:539.3

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ

Т. И. Засепина, М. Л. Бродский, А. А. Трапезников

Исследованы реологические свойства расплавов фосфорсодержащих полидиметилсилоксанов (ПФДМС), синтезированных гетерополиконденсацией при различном соотношении исходных компонентов — силоксанового олигомера с $M=2 \cdot 10^4$ и фосфорной кислоты. Для ПФДМС установлено постоянство энергии активации вязкого течения $E_a=10$ ккал/моль, степенный характер зависимостей вязкости η_{max} и критической скорости деформации $\dot{\gamma}_{\text{кр}}$ от M с малыми по величине, но неравными между собой показателями степени. Многие из этих свойств характерны для полимергомологов. Сопоставление свойств ПФДМС и полидиметилсилоксанов близкого молекулярного веса показывает, что ПФДМС обладают комплексом реологических свойств, характерных как для низкомолекулярных, так и для высокомолекулярных линейных полимеров. Это обусловлено невысоким и молекулярным весом и наличием межмолекулярных связей координационного характера, т. е. сетки зацеплений и сетки из полярных связей. Полярные связи ослабляют плотность сетки зацеплений.

В настоящее время мало изучены реологические свойства линейных полимеров, молекулы которых склонны к сильному межмолекулярному взаимодействию координационного характера. К таким полимерам относятся фосфорсодержащие полидиметилсилоксаны (ПФДМС), синтезированные методом гидролитической гетерополиконденсации [1]. Известно, что в состоянии расплава подобные полимеры имеют высокую вязкость, свойственную высокополимерам. В то же время в разбавленных растворах для них найдены молекулярные веса M_v , близкие к M силоксанового олигомера, из которого они синтезированы [2]. Эти противоречивые свойства были отмечены и в нашей работе при исследовании реологических свойств некоторых бор- и фосфорсилоксановых полимеров [3]. В связи с этим представлялось интересным подробно исследовать такие полимеры с точки зрения сопоставления их свойств с известными свойствами линейных малополярных полимеров.

Экспериментальная часть и результаты

Исследовали расплавы ПФДМС с соотношением фосфора и кремния 1/100—1/800. Полимеры были получены В. Н. Грубер и Г. А. Кругловой по методике [1] гетерополиконденсацией в солянокислой среде при различных соотношениях исходных компонентов — фосфорной кислоты и α,ω -дихлордиметилсилоксанового олигомера, содержащего 250 атомов Si в цепи и имеющего $M \approx 2 \cdot 10^4$. Механизм реакции гетерополиконденсации в описываемых условиях мало изучен. Однако согласно общим кинетическим закономерностям [4, 5], при реакции гетерополиконденсации наиболее вероятно образование полимергомологов линейного строения с частотой расположения гетероатома, определяемой длиной силоксанового олигомера, что в рассматриваемом случае соответствует 1 атому P на 250 атомов Si. При этом по мере увеличения избытка одного из компонентов, по сравнению со стехиометрическим соотношением избытка одного из компонентов, по сравнению со стехиометрическим соотношением P/Si = 1/250, должны образовываться полимеры со все более уменьшающимися молекулярными весами и сужающимися МВР. В соответствии с рассматриваемым механизмом реакции у полимеров, синтезированных с избытком олигомера ($P/Si < 1/250$), концевыми группами должны быть атомы Cl. В то же время у полимеров, приготовленных при избытке фосфорной кислоты ($P/Si > 1/250$), следовало ожидать на концах молекул наличия остатков фосфорной кислоты PO(OH).

Задача исследования заключалась в изучении реологических свойств вышеупомянутых полимеров в связи с возможным существованием у них структурной сетки, образованной межмолекулярными связями Р...О. Следовало также выяснить, проявляют ли ПФДМС реологические закономерности, свойственные полимергомологам и соответствуют ли эти закономерности рассмотренному механизму реакции.

Исследование ПФДМС проводили на ротационном эластостикозиметре с рабочей ячейкой цилиндр – цилиндр и набором жестких динамометров [6] при постоянной скорости деформации $\dot{\gamma}$. При зазоре между цилиндрами $d=0,1$ см, $\dot{\gamma}$ лежали в пределах от 10^{-3} до 10^2 с $^{-1}$; температурный интервал 20–90°. Полученные результаты сопоставляли со свойствами полидиметилсилооксанов (ПДМС), изученными в данной работе, а также взятыми из работы [7].

Исследованные полимеры ПФДМС характеризуются следующими свойствами (рис. 1–3): в интервале низких скоростей деформации $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_{kp}$ (где $\dot{\gamma}_{kp}$ – критическая скорость деформации) они обладают постоянной наибольшей вязкостью η_{max} ; при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{kp}$ их вязкость уменьшается. На рис. 1 показаны в логарифмических координатах кривые $\eta - \dot{\gamma}$, относящиеся к 80°. Кривые при других температурах для каждого из исследованных образцов имеют аналогичную форму.

Из того же рисунка видно, что зависимости $\eta - \dot{\gamma}$, относящиеся к полимерам с соотношением $P/Si < 1/250$, образуют «семейство» кривых, имеющих общий линейный участок в области высоких $\dot{\gamma}$. В то же время кривые, относящиеся к полимерам с $P/Si > 1/250$, не имеют с указанным «семейством» общего линейного участка, как и зависимость $\eta - \dot{\gamma}$, относящаяся к высокомолекулярному ПДМС. Для «семейства» кривых также характерно сужение промежуточной области между участком $\eta = const$ и линейным участком, соответствующим высоким $\dot{\gamma}$, по мере уменьшения соотношения P/Si от 1/300 до 1/800.

На рис. 2 представлены зависимости η_{max} и $\dot{\gamma}_{kp}$ от соотношения P/Si в полимере при разных температурах. Как видно, эти зависимости имеют антибаттный характер и для них характерны соответственно максимум η_{max} и минимум $\dot{\gamma}_{kp}$, лежащие в области $P/Si = 1/300$, наиболее близкой к соотношению $P/Si = 1/250$. В то же время зависимости η_{max} и $\dot{\gamma}_{kp}$ от M_w^* приближенно могут быть выражены степенными функциями $\eta_{max} = K_1 M^a$ и $\dot{\gamma}_{kp} = K_2 M^b$ со значениями $a = 1,75$ и $b = -4,0$ (рис. 3). Однако из этих зависимостей «выпадают» точки, соответствующие полимеру с $P/Si = 1/200$, а именно, величина η_{max} превышает, а $\dot{\gamma}_{kp}$ оказывается ниже величин, соответствующих указанным зависимостям.

Зависимость $Ig \eta_{max} - 1/T$ для полимеров разного состава выражается прямыми линиями, позволяющими найти эффективную энергию активации вязкого течения E_η . Для большинства исследованных ПФДМС величина E_η оказывается постоянной (~ 10 ккал/моль) и одинаковой в достаточно широких пределах температур.

Обсуждение результатов

Очень важным обстоятельством, выявляющимся при рассмотрении представленных закономерностей, является то, что они согласуются с вышеизложенными представлениями формальной кинетики. Так, наличие общего линейного участка при высоких $\dot{\gamma}$ «семейства» кривых $\eta - \dot{\gamma}$ (рис. 1), согласно [8], можно рассматривать в качестве признака полимер-гомологичности **.

* Значения M_w определяли методом светорассеяния.

** Совпадение величины η при одинаковых $\dot{\gamma}$ обычно рассматривают как следствие совпадения времени релаксации Θ при одинаковых $\dot{\gamma}$, так как часто пишут $1/\dot{\gamma} = \Theta$. Однако необходимо указать, что для любого релаксирующего тела, в частности модельного максвелловского тела, в действительности правильное соотношение выражается в виде $1/\dot{\gamma} = \Theta/\dot{\gamma}_{kp}$, где $\dot{\gamma}_{kp}$ – критическая деформация, соответствующая разрушению данного элемента структуры при заданной $\dot{\gamma}$ [9]. В связи с этим соотношение $1/\dot{\gamma} = \Theta$ является приближенным, предполагающим, что величины $\dot{\gamma}_{kp}$ близки к единице. В действительности во многих случаях $\dot{\gamma}_{kp}$ сильно отличаются от единицы и поэтому соотношение $1/\dot{\gamma} = \Theta$ нельзя считать верным.

Отмеченное выше сужение промежуточной области у рассматриваемого «семейства» кривых по мере уменьшения отношения P/Si означает уменьшение в этом направлении набора структурных элементов в полимере и, согласно данным [10], эквивалентно уменьшению полидисперсности

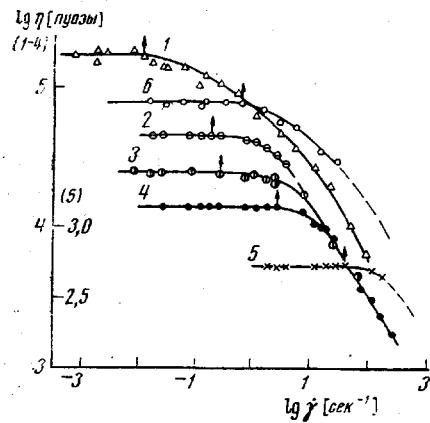


Рис. 1. Зависимость вязкости от градиента скорости деформации для расплавов ПДМС с $M_w = 6,8 \cdot 10^5$ (1) и ПФДМС с $P/Si = 1/800$ (2), $1/500$ (3); $1/300$ (4); $1/100$ (5) и $1/200$ (6)

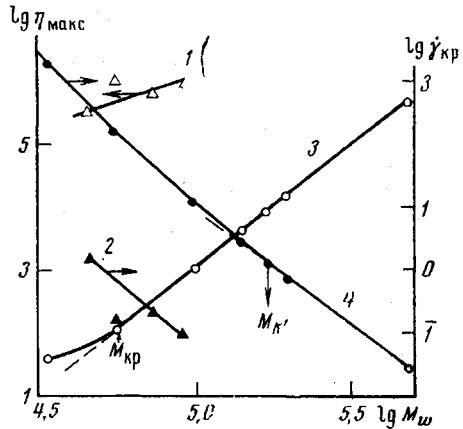


Рис. 3. Зависимости η_{\max} (1, 3) и $\dot{\gamma}_{kp}$ (2, 4) от M_w для расплавов ПФДМС (1, 2) и ПДМС (3, 4) при $a=1,75$ (1) и $3,70$ (3); $b=4,0$ (2) и $3,7$ (4)

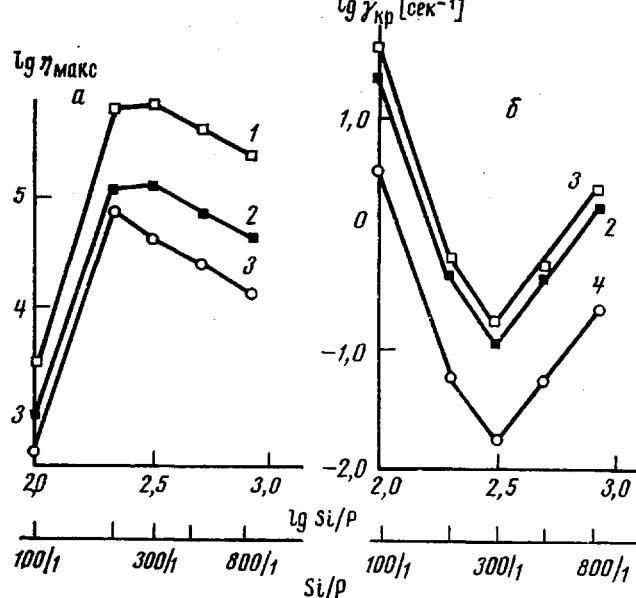


Рис. 2. Зависимости η_{\max} (а) и $\dot{\gamma}_{kp}$ (б) от соотношения P/Si в ПФДМС при 30 (1); 60 (2); 80 (3) и 40 (4)

полимеров. Таким образом, эти закономерности находятся в соответствии с представлениями формальной кинетики [5].

В связи с этим естественно, что кривая $\eta-\dot{\gamma}$, относящаяся к ПДМС, не имеет общего линейного участка с «семейством» кривых для ПФДМС. Несовпадение же линейного участка кривых $\eta-\dot{\gamma}$ для полимеров с $P/Si > 1/250$, по-видимому, является следствием влияния концевых Р-содержащих групп на их реологическое поведение. Аналогично можно объяснить и «выпадение» из рассматриваемых ниже зависимостей $\eta_{\max}-(M)$ и

$\dot{\gamma}_{kp}-M$ (рис. 3) точек, относящихся к полимеру с $P/Si=1/200$. Таким образом, в рассматриваемом случае концевые группы оказывают влияние на реологические свойства полимеров, поскольку последние определяются поведением молекулы в целом.

В то же время постоянство значения E_n , отмеченное для всех ПФДМС в достаточно широких пределах температур, являющееся само по себе весьма важным фактом, подтверждающим их полимергомологичность, указывает и на то, что в этом случае концевые группы мало влияют на E_n , поскольку последняя определяется величиной кинетического сегмента, который, по-видимому, слабо зависит от природы концевых групп изучаемых полимеров с достаточно длинной цепью *.

Сопоставление характера кривых $\eta_{max}-P/Si$ и $\dot{\gamma}_{kp}-P/Si$ (рис. 2) с рассмотренными выше кинетическими закономерностями показывает, что ход этих кривых совпадает с предполагаемой закономерностью изменения значений M . Наибольшая величина η_{max} и наименьшая $\dot{\gamma}_{kp}$ отвечают соотношению $P/Si=1/300$, наиболее близкому к соотношению $P/Si=1/250$, соответствующему наибольшему значению M .

Таким образом, рассмотренные реологические закономерности ПФДМС действительно находятся в соответствии с вышеприведенными закономерностями формальной кинетики и это позволяет рассматривать такие полимеры как полимергомологи.

Если исходить из подобного представления, то можно, оценить роль связей Р...О в реологическом поведении ПФДМС, сопоставляя их свойства со свойствами малополярных ПДМС близкого мол. веса. Межмолекулярные свойства Р...О способствуют уменьшению значения $\dot{\gamma}_{kp}$ и увеличению η_{max} у ПФДМС, по сравнению с ПДМС, на 2,5–3,5 порядка и повышению E_n приблизительно в 3 раза.

На рис. 4 сопоставлены зависимости времен релаксации ϑ_{kon} и ϑ_{nach} от $\dot{\gamma}$, вычисленных соответственно по конечному и начальному участкам кривых релаксации $P-\tau$, полученных после прекращения стационарного течения при различных $\dot{\gamma}$ для ПФДМС ($M_w=5 \cdot 10^4$) и ПДМС ($M_w \approx 6 \cdot 10^5$), имеющих близкие значения η_{max} . Как видно, величины ϑ для обоих полимеров близки, несмотря на то, что их молекулярные веса отличаются более чем на порядок.

Согласно сказанному естественно предположить, что связи Р...О, вызывая ослабление подвижности молекул ПФДМС, уменьшают возможность образования ими сетки межмолекулярных зацеплений. Вследствие этого свойства, определяемые такой сеткой, должны быть выражены слабее у ПФДМС, нежели у ПДМС одинакового молекулярного веса. Действительно, из сопоставления зависимостей $\eta_{max}=K \cdot M^a$, присущих ПФДМС и ПДМС (рис. 3), следует, что для ПДМС в области $M > 5 \cdot 10^4$ показатель степени $a=3,7$ указывает на интенсивное развитие сетки зацеплений [13, 14]. Лишь при $M < 5 \cdot 10^4$ величина показателя степени a постепенно уменьшается. В то же время для ПФДМС в области $5 \cdot 10^4 \leq M < 10^5$ величина $a=1,7$, что означает слабое развитие сетки зацеплений. Таким образом, межмолекулярные связи Р...О придают ПФДМС некоторые свойства, как бы присущие ПДМС меньшего молекулярного веса. Возможность образования молекулами ПФДМС внутримолекулярных связей Р...O, по-видимому, усиливает рассматриваемый эффект.

* Однако следует выделить у полимеров с $P/Si=1/200-1/100$ области с иными значениями E_n , которые могут быть следствием как отличия в их строении, так и влияния побочных факторов. Для полимера с $P/Si=1/100$ понижение E_n при температуре ниже 60° , вероятно, связано с увеличением у него содержания силоксановых циклов, наличие которых можно допустить в условиях реакции со значительным избытком фосфорной кислоты [11]. На это указывает обнаруженная нами при $T>60^\circ$ полоса ИК-спектра 1020 cm^{-1} . Для полимера с $P/Si=1/200$ уменьшение E_n при $T>60^\circ$ можно отнести к резкому изменению интенсивности межмолекулярных связей [3, 12], что связано, по-видимому, с наличием сравнительно большого числа концевых фосфорных групп.

Ослабление сетки зацеплений у ПФДМС должно сказаться и на значении M , выше которого величина нижнего предела прочности P_{kp} в функции $P_{kp}(M)$, как и функция $\eta/\eta_{max} - \dot{\gamma}\eta_{max}$ становятся молекулярно-инвариантными [13–15]. Из рис. 5 и 6 видно, что такое состояние для ПДМС достигается при $M_{kp} > 1,4 \cdot 10^5$, т. е. при четырехкратном превышении соответствующего им критического молекулярного веса $M_{kp} \approx 4 \cdot 10^4$, как найдено из данных [7]. Для ПФДМС в изучаемой области более низких $M (\leq 1 \cdot 10^5)$ подобной закономерности, естественно, не наблюдается. Однако функции $\eta/\eta_{max} - \dot{\gamma}\eta_{max}$, относящиеся к каждому из образцов ПФДМС, оказываются температурно-инвариантными (рис. 7), как и у малополярных полимеров [13–15], что служит доказательством неизменности у таких полимеров в изучаемой области температур структурной сетки, в том числе и полярной*. Величины же P_{kp} в указанной области M уменьшаются с увеличением M , что видно из рис. 5.

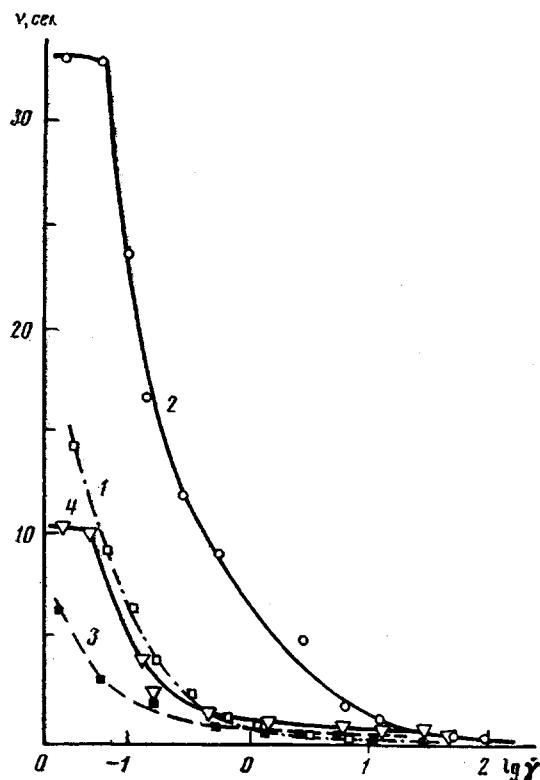


Рис. 4. Зависимость времени релаксации $\theta_{\text{кон}}$ (1, 2) и $\theta_{\text{наи}}$ (3, 4) от γ для расплавов ПФДМС ($P/\text{Si } 1/200$) (1, 3) и ПДМС с $M=6,6 \cdot 10^5$ (2, 4)

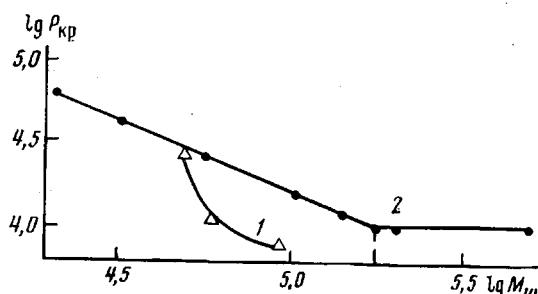


Рис. 5. Зависимость нижнего предела прочности P_{kp} от M_w для расплавов ПФДМС (1) и ПДМС (2)

Таким образом, эти уравнения оказываются справедливыми с момента установления постоянства P_{kp} и, следовательно, также могут служить при-

* Последнее особенно важно, так как известно, что интенсивность полярных взаимодействий сильнее зависит от температуры, нежели взаимодействия дисперсионного характера.

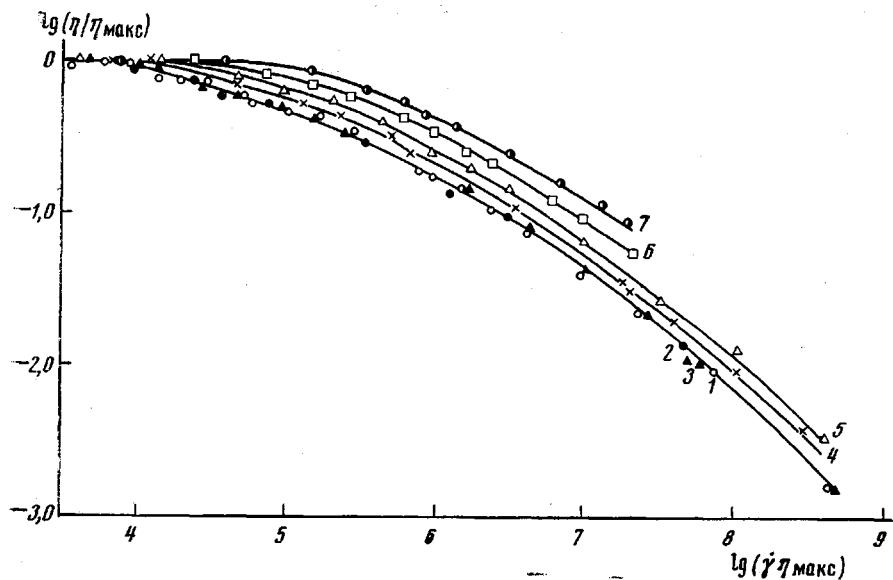


Рис. 6. Приведенные функции $\lg(\eta/\eta_{\max}) - \lg(\dot{\gamma}\eta_{\max})$ для расплавов ПДМС с $M \cdot 10^{-5} = 4,82$ (1); 2,04 (2); 1,79 (3); 1,4 (4); 1,05 (5); 0,57 (6) и 0,33 (7)

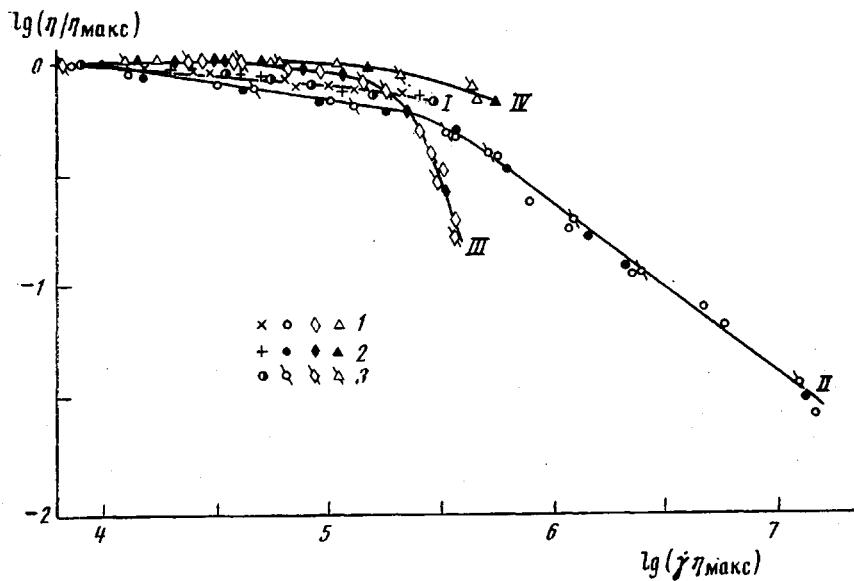


Рис. 7. Приведенные функции $\lg(\eta/\eta_{\max}) - \lg(\dot{\gamma}\eta_{\max})$ для расплавов ПФДМС с $P/Si = 1/300$ (I); 1/500 (II); 1/800 (III) и 1/200 (IV) при 20 (1); 60 (2) и 80 (3)

знаком достижения постоянной плотности сетки зацеплений у полимеров. Из сопоставления рис. 3 и 5 видно, что наступление равенства $b = -a$ у ПДМС действительно совпадает с моментом наступления постоянства P_{kp} , т. е. при $M > 1,4 \cdot 10^5$. Для ПФДМС же, в области $5,0 \cdot 10^4 \leq M < 10^5$, $-a \neq b$ и $b = f(M)$, что служит подтверждением поведения таких полимеров, как сравнительно низкомолекулярных.

Таким образом, все вышеизложенные закономерности показывают, что межмолекулярные связи координационного характера Р...О даже в случае нечастого расположения атомов Р в фосфорсилоксановой цепи сложно влияют на реологическое поведение расплавов ПФДМС и это влияние,

по-существу, является следствием взаимодействия двух видов сеток — полярной сетки из высокоэнергетических связей Р...О и сетки зацеплений молекул. При этом плотность последней ослабляется под воздействием полярной сетки.

Применение единого подхода к рассмотрению свойств ПФДМС и ПДМС позволяет определить по методу Бикки [16] для ПФДМС «реологические» молекулярные веса M_r , воспользовавшись функциями η/η_{\max} — $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\max}$, относящимися к этим полимерам, и молекулярно-инвариантной

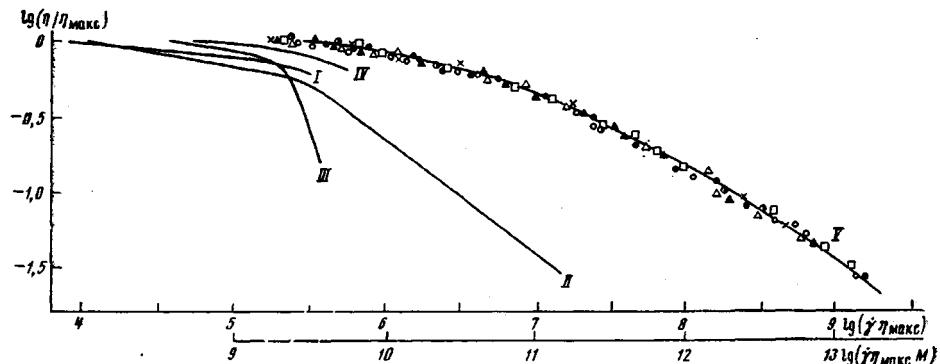


Рис. 8. Температурно-инвариантные функции для расплавов ПФДМС (I—IV) и молекулярно-инвариантная функция $\lg(\eta/\eta_{\max}) - \lg(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\max} M)$ для ПДМС с $M = (0,33-4,08) \cdot 10^5$ (V)

функцией $\eta/\eta_{\max} - \dot{\gamma}_m$, где $\dot{\gamma}_m = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\max} M$, построенной для ПДМС в широких пределах M по данным [7] (рис. 8). Ниже представлены значения M_r , в сопоставлении с рассчитанными величинами «кинетических» $M_{\text{кин}}$ и M_w .

| P/Si | 1/200 | 1/300 | 1/500 | 1/800 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $M_{\text{кин}} \cdot 10^{-5}$ | 2 | 2,4 | 4,1 | 0,64 |
| $M_w \cdot 10^{-4}$ | 5,5 | 9,0 | 7,2 | 4,7 |
| $M_r \cdot 10^{-4}$ | 2,95 | 17 | 16 | 4,8 |

Как видно из этих данных, M_r и M_w , определенные опытным путем, оказываются меньше $M_{\text{кин}}$, рассчитанных из предположения полноты реакции поликонденсации при данном соотношении компонентов реакции. Величины же M_r выше M_w , поскольку первые оцениваются по значениям $\dot{\gamma}_{\text{кр}}$, зависящим от наиболее высокомолекулярных фракций в полимере *. Можно предположить, что чем уже МВР, тем ближе должны быть значения M_r , определенные различными методами. Это прослеживается на полимерах с $P/Si < 1/250$ и также совпадает с вышеприведенными кинетическими закономерностями. Важным фактом является и то, что M_r , определенные различными методами, сохраняет единую закономерность в зависимости от соотношений P/Si , т. е. от условий синтеза. Наибольшее значение M_r отвечает соотношению $P/Si = 1/300$, приближающемуся к стехиометрическому для исходных компонентов. Таким образом, найденные для ПФДМС экспериментальные молекулярные веса M_w и M_r , оказываются невысокими и соответствуют кинетическим закономерностям реакции поликонденсации.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию:
19 VI 1972

* Исключение наблюдается у полимера с $P/Si = 1/200$, у которого значение $M_w > M_r$, что можно объяснить влиянием фосфорных остатков на величину η_{\max} и вместе с этим на $\dot{\gamma}_{\text{кр}}\eta_{\max}$. Это приводит к уменьшению коэффициента a , а значит и величины M_r .

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Т. Г. Дегтярев, Высокомолек. соед., 7, 462, 1965; В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., 7, 1535, 1965.
2. В. Д. Лобков, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., 7, 163, 1965.
3. Т. И. Засепина, М. Л. Бродский, Е. А. Фролова, А. А. Трапезников, В. Н. Грубер, Г. А. Круглова, Высокомолек. соед., A12, 2559, 1958.
4. К. А. Андрианов, Успехи химии, 27, 1257, 1958.
5. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1960.
6. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 21, 108, 1958; А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 6, 40, 1960.
7. Т. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., A3, 2947, 1965; T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., B4, 317, 1966.
8. Stratton, J. Colloid Interface Sci., 22, 517, 1966.
9. А. А. Трапезников, Диссертация, 1955; А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 12, 57, 1950; Докл. АН СССР, 102, 1177, 1955.
10. N. Nakajima, Rheol. Bull., 1965, № 3, 96; N. Nakajima, Polymer Preprints, 10, 43, 1969.
11. А. П. Крешков, Анализ кремнийорганических соединений, 1963; К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, А. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1030.
12. Р. Ф. Бойэр, Сб. Переходы релаксационных явлений в полимерах, «Мир», 1968.
13. F. Bueche, Physical properties of polymers, 1962; F. G. Fox, Allen, J. Chem. Phys., 41, 344, 1964.
14. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 154, 89, 1964; Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, J. Appl. Polymer Sci., 10, 767, 1967.
15. F. Bueche, J. Chem. Phys., 48, 4781, 1968; W. W. Gracslly, J. Chem. Phys., 47, 1942, 1967.
16. F. Bueche, S. W. Harding, J. Polymer Sci., 32, 177, 1957.