

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1976

УДК 541.64:547.1!128:532.135

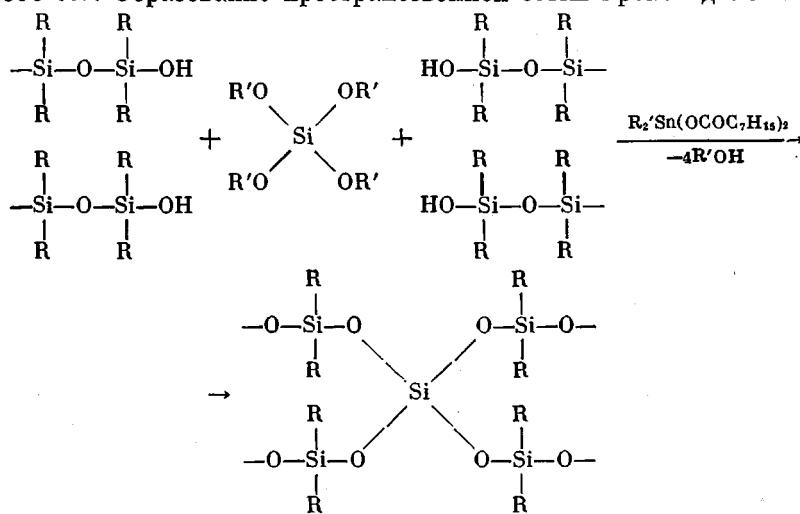
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Л. П. Лукъянова,
К. А. Чочуа, В. П. Азовцев*

Изучены реологические свойства (предел прочности, модуль высокой эластичности, вязкость, времена релаксации) гелей на основе сшитого силоксанового каучука, пластифицированного силиконовой жидкостью. Обнаружен эффект возникновения течения структурированных гелей без макроразрушения полимера при напряжениях, превосходящих предел прочности (текущести). Найдены зависимости основных характеристик реологических свойств кремнийорганических гелей от концентрации и молекулярной массы пластификатора.

Гели на основе синтетических полимеров представляют разносторонний интерес не только по возможностям их практического использования, но и как материалы с весьма специфическими механическими свойствами. Возможность получения образцов со строго установленными характеристиками путем направленного изменения их механических свойств при регулировании молекулярной массы и введении варьируемых количеств пластификатора обусловливает интерес к этим материалам как к моделям любых гелеобразных систем.

Цель настоящей работы — систематическое исследование реологических свойств гелеобразных систем на основе линейного полидиметилсилоксанового каучука марки СКТН с молекулярной массой $(7 \pm 1) \cdot 10^4$. В этом полимере создавалась трехмерная пространственная сетка с помощью катализитической системы, состоящей из тетраалкоксисилана и диалкилдиацильного соединения олова; спиные («отверженные») образцы пластифицировались силиконовой жидкостью (ПМС) с вязкостью 100, 400, 2500 сст. Образование пространственной сетки происходило по схеме



где $R = \text{CH}_3$; $R' = \text{C}_2\text{H}_5$.

Как видно из схемы реакции, вулканизация протекает по концевым гидроксильным группам, и таким образом величина молекулярной массы СКТН определяет частоту пространственной сетки (плотность спшивки $\sim 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³).

Образцы для исследования готовили смешением исходного линейного полимера СКТН, вязкость которого при 20° составляла 150 паз, с ПМС различных молекулярных масс; весовые соотношения полимер:пластификатор в смесях 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6. Затем добавляли отверждающую смесь (тетраэтооксилен и диэтилоловодикаприлат) в количестве 0,03 вес. ч. при 20° и тщательно перемешивали.

Получаемые таким образом образцы представляли собой весьма разбавленные («мягкие») гели, которые по существу могут рассматриваться как сильно пластифицированные резины с очень высоким содержанием пластификатора, обладающего предельно хорошей совместимостью (в силу идентичности химического строения) с макромолекулами, образующими пространственную сетку. Поэтому исследование реологических характеристик образцов, приготовленных по описанной выше методике, представляет интерес для систем обоих типов – гелей и «мягких» резин. Впрочем, провести однозначную границу между этими классами материалов вряд ли возможно.

Эксперимент состоял в том, что на сдвиговом пластометре с плоско-параллельными пластинами при 22±0,5° и различных нагрузках, создававших напряжение сдвига τ от 3,3·10¹ до 2·10⁵ дин/см², наблюдали за ползучестью образцов и упругим восстановлением после разгрузки.

Общие закономерности поведения изученных гелей сводятся к следующему. После нагружения наблюдается скачок деформации за время, меньшее периода переходного режима ($\sim 0,5$ сек.) используемого прибора. Затем наблюдается типичное вязкоупругое поведение с медленным развитием деформации. При низких напряжениях вплоть до некоторого предела τ_y вся деформация была полностью обратимой при разгрузке. При $\tau > \tau_y$ после переходной вязкоупругой области наблюдали пластическое течение с вязкостью η . При достаточно длительном нагружении при временах порядка (5–10)·10³ сек. достигались равновесные значения упругих деформаций γ_e и соответствующие им значения равновесных модулей $G_e = \tau / \gamma_e$. Таким образом, измеряемыми характеристиками реологических свойств гелей являлись следующие величины: равновесные модули G_e , значения предела структурной прочности или предела текучести τ_y , по достижению которого появляется возможность заметного течения, и вязкость «разрушенных» гелей η .

Величина τ_y зависит от концентрации c (вес. доли) и молекулярной массы пластификатора, выражаемой в дальнейшем посредством ее вязкости η_n (рис. 1, кривые 1–3). Полученные экспериментально зависимости τ_y от η_n и c описываются следующей эмпирической зависимостью:

$$\ln \tau_y = 4,7 - c(1,0 - 0,158 \ln \eta_n) \quad (1)$$

Следует обратить внимание на условность представления о гелях или спищих полимерах, как о нетекущих системах. Если предел структурной прочности τ_y (как в нашем случае) ниже макроскопического предела механической прочности материала, то возрастание нагрузки приводит к разрушению внутренней структуры материала и появляется возможность необратимого течения. Это особенно характерно для высокопластифицированных систем. Если величина τ_y выше предела механической прочности, то полимер оказывается неспособным течь и при повышении нагрузки рвется. В исследованных гелях аналогично тому, как ранее было описано для дисперсий с низкомолекулярным связующим и структурой, образуемой полимерным наполнителем [1], переход через предел структурной прочности носит характер долговременного сопротивления. Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе для пластифицированных синтетических гелей, представляют собой распространение такого результата для систем другого типа. Это показывает общность явления долговременного сопротивления при переходе через предел текучести для различных систем и указывает на определенную условность классификации

материалов по типам их поведения, исходя из жестких механических критериев. Для различных материалов в зависимости от свойств структурного каркаса могут наблюдаться различные особенности его разрушения и, соответственно, закономерности перехода через предел текучести τ_y . Один крайний случай — это хрупкое разрушение с резко выраженным значением τ_y : до некоторого напряжения материал не течет (или если и течет, то с чрезвычайно высокой вязкостью), переход через τ_y реализуется скачкообразно, после чего вязкость падает на многие десятичные порядки. Пример таких систем — расплавы и эластомеры с твердым наполнением [2]. Другой крайний случай — отсутствие явно выраженного предела текучести.

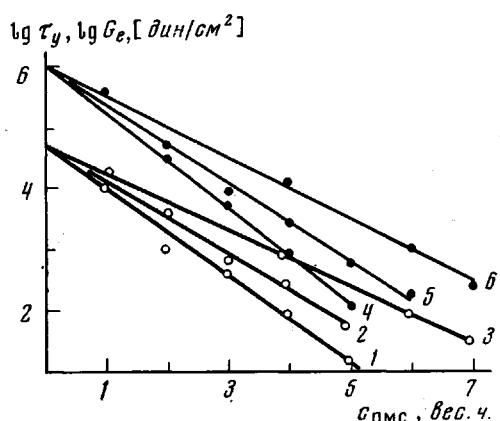


Рис. 1

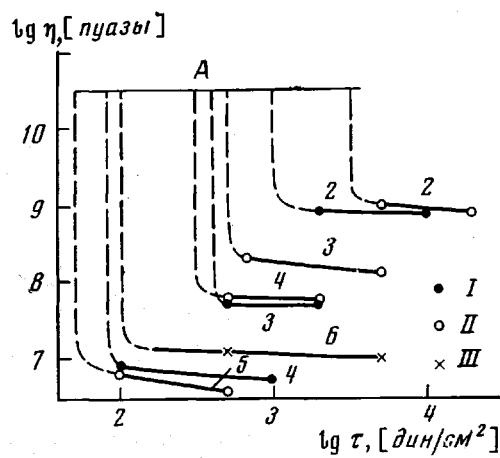


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предела прочности τ_y (1—3) и равновесных модулей упругости G_e гелеобразных смесей (4—6) от концентрации пластификатора для ПМС-100 (1, 4), ПМС-400 (2, 5) и ПМС-2500 (3, 6)

Рис. 2. Зависимость вязкости гелеобразных смесей от напряжения сдвига τ (A — течение отсутствует)

Здесь и на рис. 3: I — ПМС-100, II — ПМС-400, III — ПМС-2500; цифры у кривых — концентрация пластификатора, вес. ч.

кучести, когда из-за слабых взаимодействий структурообразующего компонента течение оказывается возможным при любых напряжениях, а переход через предел текучести заменяется на сильно выраженную аномалию вязкости, обусловленную присутствием наполнителя [3]. Наконец, принципиально новый промежуточный случай — отсутствие течения до некоторого напряжения τ_y и затянутое во времени развитие течения типа долговременного сопротивления разрушению и (или) вязкоупругих свойств структурообразующего компонента, впервые описанное для битумов в [1] и обнаруженное в настоящей работе для гелей кремнийорганических соединений.

Для всех исследованных систем в области $\tau < \tau_y$ наблюдалось линейное вязкоупругое поведение материала: G_e не зависит от τ и определяется (рис. 1, кривые 4—6) только эффективностью пластификации, т. е. молекулярной массой низкомолекулярного компонента, представляемой величиной его вязкости η_p и содержанием пластификатора c .

Полученные экспериментальные результаты по зависимости G_e от η_p и c описываются следующей эмпирической формулой, аналогичной по структуре формуле (1)

$$\lg G_e = 6 - c(1,1 - 0,18 \lg \eta_p), \quad (2)$$

которая позволяет выбрать состав геля по его требуемой жесткости. Очевидно, что по мере пластификации, падает жесткость геля, однако с ростом

молекулярной массы пластификатора эффект пластификации закономерно снижается. При $c=0$ получается значение модуля высокоэластичного блочного структурированного СКТН, равное $1 \cdot 10^8$ дин/см²; естественно, что оно оказывается одним и тем же для пластификаторов любой молекулярной массы. Это значение модуля типично для резин с редкой пространственной сеткой и совпадает с величиной модуля упругости в области плато высокоэластического состояния силоксановых полимеров [4].

При повышении напряжения τ гель начинает течь, причем его вязкость весьма слабо зависит от τ (при $\tau > \tau_y$) (рис. 2). Если предположить, что при $\tau < \tau_y$, все же развиваются необратимые деформации, то, как пока-

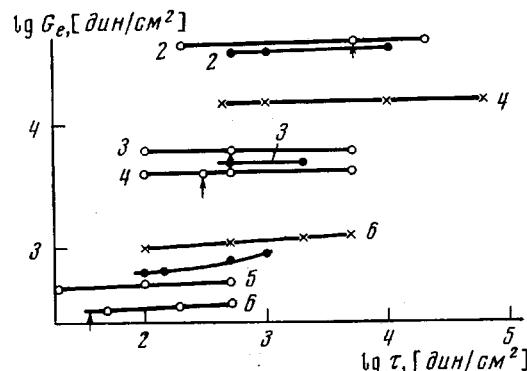


Рис. 3. Зависимость равновесных модулей упругости гелеобразных смесей от напряжения сдвига τ

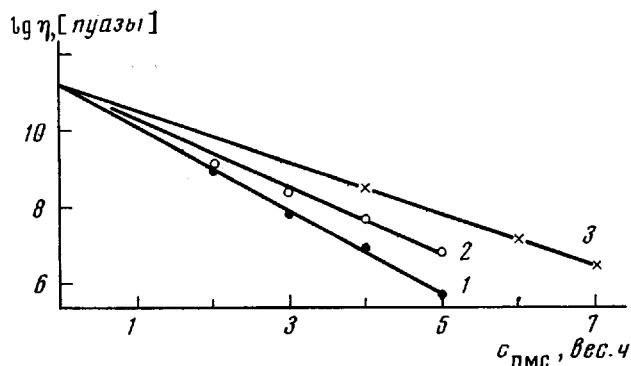


Рис. 4. Зависимость вязкости геля η от концентрации пластификатора для ПМС-400 (1), ПМС-400 (2) и ПМС-2500 (3)

зывают оценки, здесь вязкость, по крайней мере, на два десятичных порядка выше, чем при $\tau > \tau_y$. Это типично для структурированных полимеров, например для наполненных твердым активным наполнителем расплавов полимеров [2]. При этом, как и в наполненных расплавах полимеров, модуль упругости G_e гелей при переходе через τ_y практически не меняется (рис. 3).

Вязкость гелей с «разрушенной» структурой при τ , близких, но превышающих τ_y , изменяется в зависимости от вязкости и концентрации пластификатора аналогично модулю G_e (рис. 4). Поэтому для зависимости η от $\eta_{\text{пп}}$ и c можно предложить аналитическую формулу, по структуре аналогичную выражению (1), а именно

$$\lg \eta = 11,25 - c(1,73 - 0,28 \lg \eta_{\text{пп}}) \quad (3)$$

Предельное значение вязкости $\eta=1,8 \cdot 10^{11}$ пуз (при $c=0$) может рассматриваться как вязкость геля с «неразрушенной» структурой. Естественно, что это очень высокое значение, которое действительно оказывается существенно более высоким, чем экспериментально измеряемые величины эффективной вязкости.

Из выражений (2) и (3) находятся характерные времена релаксации гелей, вычисляемые как $\theta=\eta/G_e$

$$\lg \theta = 5,25 - c(2,83 - 0,38 \lg \eta_a) \quad (4)$$

Таким образом, полученные экспериментальные данные и описывающие их формулы (1) – (4) позволяют найти все основные характеристики механических свойств гелей на основе кремнийорганического полимера для пластификаторов разной молекулярной массы при их различном содержании в системе. Полученные результаты позволяют также решить обратную задачу – выбор пластификатора и определение его концентрации для получения гелей с требуемыми механическими характеристиками.

Авторы выражают благодарность Г. В. Виноградову за постоянный интерес к настоящей работе и ценные советы.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
19 XII 1975

Московский научно-исследовательский
телевизионный институт

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Е. А. Веребская, В. А. Золотарев, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 38, 181, 1976.
2. C. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, E. P. Plotnicova, O. Yu. Sabsai, N. E. Nikolayeva, J. Polymer. Mater., 2, 1, 1972.
3. A. Я. Малкин, Г. В. Эппле, А. И. Грищук, Коллоидн. ж., 34, 550, 1972.
4. J. L. den Otter, Rheol. Acta 8, 355, 1969; К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, В. В. Баранчеева, Докл. АН СССР, 222, 855, 1975.