

УДК 541.64:547.1'128:532.5

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УПРАВЛЯЕМЫХ ГЕЛЕЙ

*Малкин А. Я., Снежко Ю. А., Азовцев В. П.,
Чочуа К. А., Кухтевич В. И.*

Путем определения динамических профилей электрически управляемого слоя геля методом лазерной интерферометрии исследованы вязкоупругие свойства гелеобразных полимеров на основе кремнийорганического каучука, используемых в системах регистрации и оптической обработки информации. Предложена механическая модель, описывающая поведение изученной системы, определены ее параметры и их изменения при возможных вариациях состава композиции и температуры. Проведено сопоставление полученных данных с результатами измерений, выполненных стационарным методом.

Одним из новых направлений использования полимерных гелей, получающих в последнее время все большее распространение, является их применение в системах регистрации и оптической обработки информации, в особенности для работы в реальном масштабе времени [1]. Характеристикой геля, определяющей возможность такого их применения, оказываются деформационные свойства, а именно сравнительно низкие значения модуля упругости и малые времена релаксации, вследствие чего полимерные гели способны под воздействием сравнительно небольших электрических сил образовывать на своей поверхности геометрический рельеф в виде бугорков и впадин и достаточно быстро его изменять вслед за изменениями деформирующих нагрузок.

В наших предыдущих работах [2, 3] сообщалось о результатах исследования механических свойств гелей традиционными методами реологии, с помощью которых изучались системы на основе низкомолекулярных силоксановых каучуков с наличием алкильных боковых и концевых групп.

В данной работе приводятся результаты исследования вязкоупругих свойств гелеобразных полимеров на основе кремнийорганического каучука, содержащего непредельные алифатические группы, связанные с атомом кремния.

В качестве структурирующего агента использовали полиорганосилоксан с кремнийгидридными группами, в качестве пластификатора — полиорганосилоксановую жидкость. Структурирование осуществляли с помощью катализатора Спайера — пленкохлористоводородной кислоты. Реакцию вулканизации проводили путем присоединения водорода, отрываемого от кремния олигомерного полиорганогидридсилоксана, к винильным группам полиметилвинилсилоксанового каучука с образованием алкиленового мостика.

Основную задачу работы составляет выяснение зависимостей реологических характеристик гелей — модуля упругости G и характерного времени релаксации τ от их состава и температуры, что является основой для выбора состава композиций в случае реальных условий их применения, а также для выбора необходимой величины управляющего сигнала и допустимого временного масштаба наблюдения реакции профиля поверхности на изменение сигнала.

В то же время измеренные зависимости имеют общее значение для физической химии полимеров как конкретный пример зависимостей реологических свойств гелеобразных систем от их состава.

Принципиальной особенностью методики измерений вязкоупругих свойств гелей, использованной в данной работе, является то, что наблюдения за деформационным поведением материала осуществляли с помощью тех же систем оптической обработки информации, которые используются при практическом применении этих материалов.

Для этого тонкий слой исследуемого гелеобразного полимера наносили на стеклянную пластину с электропроводящим покрытием в виде электродов гребенчатой формы [4], подключенных к источнику электрических прямоугольных импульсов. Измерения распределения амплитуд деформаций рельефа проводили методом лазерной интерферометрии [5]. Кроме того, с его помощью регистрировали кривые ползучести и упругого последействия в точках рельефа с максимальной амплитудой деформации. Метод расчета плотности пондеромоторных сил P на поверхности геля описан в работе [4]. Таким образом, измерение реологических характеристик исследуемого материала осуществляли в условиях, когда светомодулирующий слой деформируется силами электрического поля, имеющими периодическую структуру.

В случае малых (по сравнению с толщиной слоя геля) величин амплитуд деформаций можно считать, что связь между P и значением относительной деформации ε определяется (как обычно для эластомеров) уравнением вида

$$P = G \left(\varepsilon - \frac{1}{\varepsilon^2} \right) = G_0 e^{i\delta(t)} \left(\varepsilon - \frac{1}{\varepsilon^2} \right), \quad (1)$$

где G – комплексный модуль упругости при сдвиге, G_0 – его модуль, δ – угол сдвига фаз между пондеромоторной силой электрического поля и развивающей деформацией ε .

Величину пондеромоторной силы можно рассматривать как нагрузку, создающую сдвиговые деформации относительно узловых точек геометрического рельефа, по обеим сторонам которых колебания геля находятся в противофазе по отношению друг к другу.

Проведенные предварительные исследования показали, что величина сдвига фаз для исследуемых композиций существенным образом зависит от интервала времени между последовательными включениями управляющих воздействий, т. е. имеет место тиксотропный эффект. При первоначальном включении динамических управляющих воздействий заданная амплитуда смещения ξ_0 устанавливается сравнительно медленно, в течение нескольких минут.

Так, например, при задании амплитуды смещения $\xi_0=0,3$ мк в режиме управляющих воздействий с частотой 10 Гц и длительностью импульсов 20 мс при нагрузке, равной 5 Па, процесс установления этой амплитуды протекает примерно за 5 мин. При повторном включении через интервал времени, не больший 3 мин, тиксотропный эффект практически исчезает, и указанное значение ξ_0 достигается за ~ 3 с. При этом около 93% деформации развивается сравнительно быстро, примерно за 0,1 с.

Таким образом, тиксотропный эффект устраняется предварительной «тренировкой» образца. При дальнейшем рассмотрении используются образцы, у которых тиксотропные явления были устранены предварительным деформированием.

Для расчета величины относительной деформации воспользуемся аппаратом теории упругости оболочек [6]. Если направить ось x вдоль деформируемой поверхности, а z – по нормали к ней, то из геометрических соображений деформации ε может быть выражена следующим образом:

$$\varepsilon(x) = \frac{z(x)}{1 - \frac{z(x)}{r(x)}} \left[\frac{1}{r(x)} - \frac{1}{r'(x)} \right], \quad (2)$$

где r – радиус кривизны оболочки до деформации, r' – после завершения деформации, z – расстояние от некоторой так называемой «срединной плоскости».

Принимая за «срединную плоскость» поверхность недеформированного полимера, а также используя тот факт, что до начала деформации $1/r=0$, а образованный рельеф, согласно работе [4], может быть описан гармонической функцией с периодом Λ , получим выражение $\varepsilon(x)$ для любой точки поверхности в следующем виде:

$$\varepsilon(x) = \frac{0,15 4\pi^2 h \xi_0 \sin \frac{2\pi}{\Lambda} x}{\Lambda^2 \sqrt{1 + \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \xi_0^2 \cos^2 \frac{2\pi}{\Lambda} x}} \quad (3)$$

Используя далее выражение (3) для точки с максимальной амплитудой деформации и подставляя его в формулу (1), получим соотношение, позволяющее по результатам измерений ξ_0 и по значению P находить модуль упругости G_0

$$G_0 = \frac{P \Lambda^2}{0,6 \pi^2 h \xi_0} \quad (4)$$

Все используемые ниже результаты измерений G_0 относятся к частоте $1/\Lambda=20$ лин/мм.

Для определения спектра времен запаздывания τ воспользуемся кривыми упругого последействия.

Обработка полученных экспериментальных данных в терминах дискретной модели линейного вязкоупругого поведения сплошного геля [7] показывает, что динамические свойства изучаемого материала могут быть описаны моделью, содержащей всего два вязкоупругих элемента, один из которых представляет собой сравнительно быструю составляющую процесса запаздывания с характерным временем τ_1 и модулем упругости G_1 , а второй — медленную составляющую со временем запаздывания τ_2 и модулем упругости G_2 .

При обработке экспериментальных данных, получаемых в режиме упругого последействия, величина амплитуды смещения ξ_0 , предшествовавшей началу процесса последействия, для всех исследованных составов композиций, была постоянной и равной 0,3 мк, а толщина слоя h составляла ~ 5 мк.

На рисунке, а приведены зависимости, показывающие изменение измеряемых параметров, характеризующих реологические свойства гелей, от концентрации пластификатора $c_{\text{пл}}$ при выборе в качестве пластификатора полигорансилоксановой жидкости с кинематической вязкостью 2 см²/с. На том же рисунке приведена концентрационная зависимость равновесного модуля G_p , определенного стационарным методом по величине накапливаемых упругих деформаций, как это описано в работах [2, 3].

Очевидно, что зависимости всех модулей, кроме G_1 , от концентрации выражаются однотипными формулами вида

$$G = A \cdot 10^{-\beta \lg (c_{\text{пл}} + 1)}, \quad (5)$$

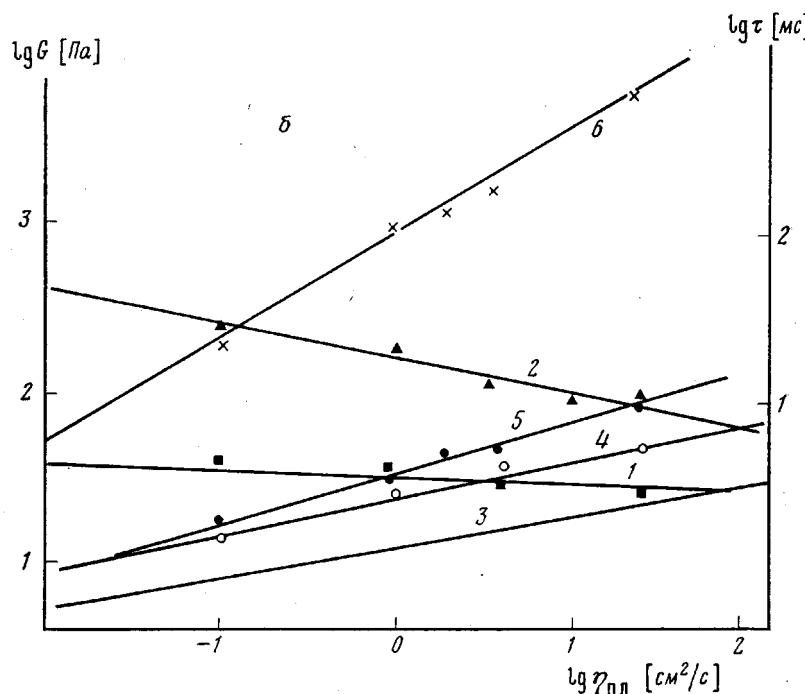
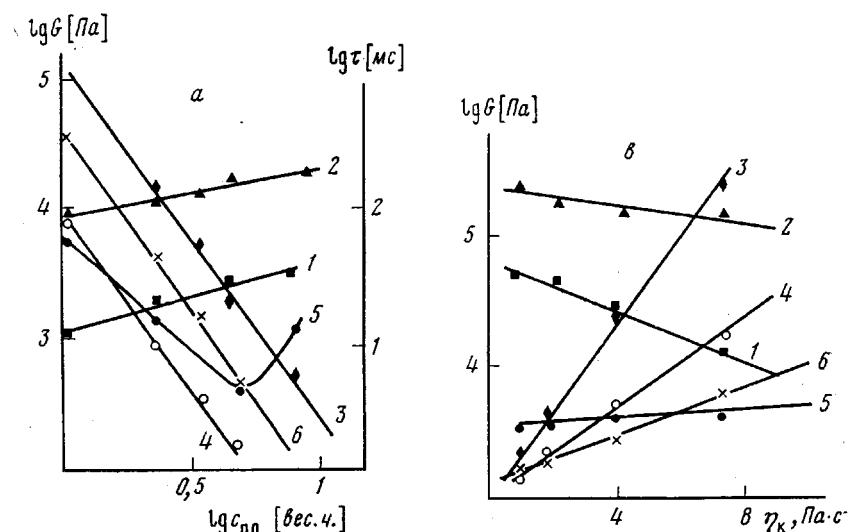
где $c_{\text{пл}}$ выражена в вес. ч.; значения констант A (Па) и β равны: для $G_2 - A_2 = 10^{4,6}$ Па, $\beta_2 = 10,86$; для $G_p - A_p = 10^5$ Па, $\beta_p = 10,86$; для $G_0 - A_0 = -10^4$ Па, $\beta_0 = 10,5$. Модуль, характеризующий быстрые процессы запаздывания, изменяется более сложным образом по кривой с минимумом.

Зависимости времен релаксации от концентрации выражаются также степенными функциями вида (при 20°)

$$\tau_1 = 10^{0,04 + 1,99 \lg (c_{\text{пл}} + 1)}$$

$$\tau_2 = 10^{0,93 + 1,3 \lg (c_{\text{пл}} + 1)},$$

где τ_1 и τ_2 выражены в мс.



Зависимость характеристик вязкоупругих свойств кремнийорганических гелей от концентрации пластификатора $c_{\text{пл}}$ (а), от вязкости пластификатора $\eta_{\text{пл}}$ (б) и от вязкости каучука η_k (в). 1, 2 — времена запаздывания τ_1 и τ_2 соответственно; 3—6 — значения модулей G_p , G_0 , G_1 и G_2 соответственно. а: $\eta_{\text{пл}}=2 \text{ см}^2/\text{с}$, $\eta_k=1,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$; б: $c_{\text{пл}}=4 \text{ вес. ч.}$, $\eta_k=1,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$; в: $c_{\text{пл}}=2 \text{ см}^2/\text{с}$

Очевидно, что τ_2 примерно на десятичный порядок больше, чем τ_1 . Реальные условия эксплуатации гелей ограничиваются наиболее медленным процессом запаздывания. Поэтому основной интерес представляют значения τ_2 и отвечающего ему модуля G_2 . Последний может быть найден не только прямым экспериментом, но и, как видно из формулы (5), по равновесному модулю G_p , поскольку между значениями G_2 и G_p имеет место линейная корреляция, выражаемая формулой

$$G_p = 2,51G_2.$$

Конкретные численные значения рассматриваемых здесь констант относятся к данным, приведенным на рисунке, а. Изменение вязкости пластификатора приводит к несколько иным соотношениям между G_2 и G_p , как это видно из рисунка, б, где представлены зависимости основных параметров, характеризующих вязкоупругие свойства исследованных гелей, от вязкости пластификатора при одинаковом его содержании. Видно, что с ростом вязкости различие между G_2 и G_0 усиливается. Обращает на себя внимание особенность хода характерного времени запаздывания τ_2 на рисунке, а, б: с разбавлением системы (рисунок, а) τ_2 растет, а с возрастанием вязкости пластификатора (рисунок, б) — понижается. Очевидно, эти результаты можно понять, если учесть одновременное изменение «вязкости» вязкоупругого элемента и модуля, причем под «вязкостью» здесь следует понимать условную величину, характеризующую диссипативные потери при деформировании геля, представляющего собой сплошной нетекущий материал. Если за τ_2 принять отношение вязкости к модулю, $\tau_2 = \eta_2/G_2$, то пластификация геля, очевидно (рисунок, а), приводит к более сильному изменению G_2 , нежели η_2 . В то же время увеличение вязкости пластификатора (рисунок, б), которая, конечно, не эквивалентна η_2 , способствует сравнительно слабому увеличению η_2 по сравнению с G_2 , и τ_2 снижается.

Наконец, на рисунке, в представлены зависимости исследуемых параметров от вязкости, т. е. в конечном счете от ММ, исходного каучука при одном и том же содержании пластификатора с кинематической вязкостью 2 см²/с. Очевидно, что использование высокомолекулярных каучуков позволяет получить более плотные сетки в гелях и уменьшить концентрацию «неактивных» (в смысле образования сетки) концов цепей, что и приводит к росту модулей упругости.

Варьируя три основных параметра — концентрацию пластификатора, его вязкость и ММ каучука — можно в довольно широких пределах изменять основные вязкоупругие параметры кремнийорганических гелей, прежде всего значения модуля G_2 и отвечающего ему времени запаздывания τ_2 .

Изучение температурных зависимостей характеристик вязкоупругого поведения гелей показало, что в низкотемпературном диапазоне значения G_p , G_0 , G_1 и G_2 слабо возрастают вплоть до температуры, равной ~90° (G_2 — до несколько более высокой), а затем наблюдаются отчетливо выраженный скачок и рост модуля в узком температурном диапазоне, возможно связанный с некоторым вторичным релаксационным переходом. Значения τ_2 при возрастании температуры от 20 до 150° практически не изменяются. Такой характер изменения модулей и τ_2 не может быть отождествлен с влиянием изменения вязкости пластификатора (рисунок, б), так как уменьшение этого фактора с ростом температуры, т. е. падение вязкости пластификатора, должно было бы привести к обратному эффекту. Это еще раз подтверждает отличие вязкости пластификатора от внутренней вязкости системы, определяющей ее диссипативные свойства, на что уже обращалось внимание при обсуждении данных рисунка, б.

В рамках рассматриваемой реологической модели исследуемого полимера можно предложить качественную интерпретацию обоим найденным процессам запаздывания. Сравнительно быстрый процесс запаздывания со временем τ_1 можно связать с образованием — разрушением узлов сетки физических зацеплений, а медленный релаксационный процесс — с упругостью более редкой сетки химических связей. Такая интерпретация находится в соответствии с данными работ [8, 9] по исследованию основных механизмов релаксации пространственно-сплошных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кухтеевич В. И., Азовцев В. П., Снежко Ю. А., Чочуа К. А. В кн.: Тез. докл. на XIV Междунар. конгр. по высокоскоростной фотографии и фотонике. М., 1980, с. 237.
2. Малкин А. Я., Сабсай О. Ю., Лукьянова Л. П., Чочуа К. А., Азовцев В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2031.
3. Сабсай О. Ю., Лукьянова Л. П., Малкин А. Я., Виноградов Г. В., Чочуа К. А., Азовцев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 384.
4. Азовцев В. П., Голосной О. В., Евтихьев Н. Н., Караванский Е. Г., Кондратьев Е. М., Снежко Ю. А. В кн.: Техника средств связи. Техника телевидения, 1980, № 3, с. 136.
5. Снежко Ю. А., Захаров В. П. Метрология, 1978, № 8, с. 20.
6. Тимошенко С. П., Войновский-Кригер С. Пластинки и оболочки. М.: Наука, 1966, с. 475.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
8. Бартенев Г. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 22, № 1, с. 1343.
9. Curro J., Salasar E. Rubber Chem. and Technol., 1977, v. 50, № 5, p. 895.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
23.VI.1982

RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ORGANOSILICON ELECTRICALLY CONTROLLED GELS

*Malkin A. Ya., Snejhko Yu. A., Azovtsev V. P.,
Chochua K. A., Kukhtevich V. I.*

Summary

Viscoelastic properties of gelatinous polymers on the basis of organosilicon rubber being used in systems of registration and optical treatment of information have been studied by determination of dynamic profiles of electrically controlled layer of the gel by laser interferometry method. The mechanical model describing the behaviour of studied system is proposed, its parameters and their changes at possible variations of composition and temperature are determined. The data obtained are compared with results of measurements carried out by stationary method.