

УДК 541.63:539.3:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
МЕТОДОМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**Тарасов С. Г., Якимцов В. И., Коврига О. В.,
Годовский Ю. К.**

С целью выяснения воздействия жесткой фазы на упругие свойства эластомерного компонента исследованы фазовые, деформационно-прочностные и термоупругие характеристики блок- и привитых сополимеров на основе диметилсилоксана. Показано, что энергетическая составляющая упругой силы зависит от содержания стеклообразного компонента, что, по-видимому, свидетельствует о значительной роли межмолекулярных энергетических изменений в механизме деформирования.

В последние годы активно развивается новый подход к созданию композиционных полимерных материалов, связанный с синтезом блок- и привитых сополимеров, содержащих жесткие и мягкие блоки. В таких системах, как правило, вследствие термодинамической несовместимости компонентов наблюдается фазовое расслоение, однако наличие химической связи между компонентами останавливает этот процесс на микроуровне и размер выделившихся частиц не превышает нескольких сотен Å [1]. В настоящее время недостаточно исследованы влияние строения сополимера и характер воздействия жесткой фазы на упругие свойства эластомерного компонента. В связи с этим в задачу настоящего исследования входило изучение фазовых, деформационно-прочностных и термоупругих характеристик сополимеров различного строения на основе полидиметилсилоксана (ПДМС). Выбор ПДМС не случаен, поскольку без специальных методов усиления этот полимер обладает очень низкой механической прочностью. Кроме того, полимеры диметилсилоксана несовместимы с большинством органических полимеров [2].

Исследовали два типа сополимеров – полиблочные сополимеры полиарилат (ПА) – ПДМС и привитые сополимеры ПАН – ПДМС. Характеристика и методы получения сополимеров ПА – ПДМС описаны в работе [3]. Для радиационной прививки акрилонитрила на ПДМС использовали промышленный синтетический каучук СКТВ с $M \sim 4 \cdot 10^5$. Пленки толщиной 0,6 мм отливали из раствора полимера в бензоле на стеклянную поверхность и сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Для сохранения формы пленки ее предварительно подшивали γ -лучами (^{60}Co) дозой до 10^4 Гр. Привитую полимеризацию проводили из газовой фазы акрилонитрила прямым генерированием радикалов γ -лучами (^{60}Co). Перед облучением пленки ПДМС вакуумировали до остаточного давления 0,133 Па, затем впускали пары акрилонитрила при давлении 10,67 кПа. Условия прививки и характеристики полученных образцов приведены в табл. 1.

Скорость привитой полимеризации акрилонитрила в ПДМС имеет первый порядок по мощности дозы (мономолекулярный обрыв) и подчиняется уравнению [4]

$$V_n = C_0 (K_c D)^{0.5} l \cdot 0.5,$$

где V_n – скорость полимеризации; C_0 – равновесная концентрация акрилонитрила в ПДМС, равная 0,9 моль/л; D – коэффициент диффузии, равный $2,6 \cdot 10^{-7}$ см²/с; l – толщина пленки; $K_c = \frac{k_p I G_n}{k_o}$, а k_p и k_o – константы скоростей роста и обрыва;

I – мощность дозы излучения; G_n – радиационно-химический выход. Количество привитого ПАН выражали в объемных долях φ .

Оценку равномерности прививки ПАН по объему пленок ПДМС определяли по характеристическому параметру $\alpha = (K_c D)^{0.5} l \cdot 0.5$ [4], равному 1–1,4, и визуально –

Таблица 1

Условия радиационного синтеза сополимеров ПАН – ПДМС

Интенсивность облучения, рад/с	Доза при прививке, Мрад	Прирост массы образца при прививке, %	Объемная доля ПАН, %
22	0,10	9	0,08
115	0,40	18	0,14
22	0,50	29	0,17
115	0,76	38	0,24
–	1,44	–	0,27
–	0,24	–	0,29
115	1,25	67	0,36
115	1,25	110	0,48
–	1,10	–	0,54

по исследованию термоокрашенных при 150° [5] срезов образцов. Эффективность прививки ПАН определяли экстракцией его ДМФ при 80° в течение 24 ч. Гель-фракция составляла в среднем величину 0,98, что свидетельствовало об отсутствии гомополимера.

Термомеханические испытания проводили на универсальной установке УИП-70 в температурном интервале – 150–200° при скорости нагревания 5 и 10 град/мин в режиме пénétration при различном давлении N на образец. Для устранения влияния нагрузки на температуру перехода определяли значение удельного давления, ниже которого температура, соответствующая началу перегиба на пénétrationной кривой, не зависела от нагрузки. Эту температуру принимали за температуру перехода. Диапазон удельных давлений на образец составлял 0,2–0,8 МПа. Исследования на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 фирмы «Перкин – Эльмер» проводили в температурном интервале – 150–350° при скорости нагревания 10 град/мин.

Деформационно-прочностные свойства исследовали на динамометре Поляни при скорости растяжения 13,2 мм/мин с использованием образцов в форме лопаток (рабочая длина 10 мм). Исследование тепловых эффектов при деформации проводили на микрокалориметрической установке [6] при скорости растяжения 11 мм/мин. Длина образцов составляла 10–20 мм, все опыты проводили при комнатной температуре.

На термомеханических кривых привитых сополимеров ПАН – ПДМС независимо от состава достаточно четко видны два перегиба: при $\sim -120^\circ$, что соответствует температуре стеклования силоксанового компонента, и при $\sim -40^\circ$, что соответствует его температуре плавления (рис. 1). Плавный перегиб в области более высоких температур ($\sim 100^\circ$) связан, по-видимому, с размягчением фазы ПАН. Как видно из табл. 2, T_c и $T_{\text{пп}}$ силоксановой фазы можно считать постоянными для всех образцов, они составляют соответственно -125 и $-41^\circ (\pm 3^\circ)$. Эти значения температур перехода практически не отличаются от наблюдаемых для гомо-ПДМС, т. е. заметного совмещения фаз не происходит.

Аналогичный вывод можно сделать на основании калориметрических данных. Положение температурных переходов в фазе ПДМС для образцов с различным содержанием ПАН (стеклование, плавление и кристаллизация) одинаково. Что касается теплоты плавления и кристаллизации, то, как видно из рис. 2, с ростом объемной доли привитого ПАН теплота плавления ПДМС (в пересчете на гомополимер) значительно снижается. По-видимому, посторонние включения препятствуют росту кристаллитов ПДМС.

В целом аналогичная картина наблюдается и для полиблочных сополимеров ПА – ПДМС [7]: практически во всем диапазоне соотношений компонентов в них происходит хорошее фазовое разделение, поскольку наблюдаются две T_c , практически тождественные T_c исходных компонентов. Суммируя результаты исследования привитых и блочных сополимеров ПДМС, можно заключить, что компоненты в данных системах существуют в виде отдельных микрофаз.

По-видимому, хорошее фазовое разделение играет важную роль в формировании комплекса физико-механических свойств материала. С уменьшением содержания ПА в сополимере прочность увеличивается с 3 до 50 МПа, разрывное удлинение от 10 до 400%, т. е. реализуются все про-

межуточные ступени между стеклообразным полимером и эластомером [8]. Для привитых сополимеров ПАН – ПДМС наблюдается аналогичная картина: рост содержания стеклообразных частиц приводит к увеличению модуля упругости с одновременным снижением предельного удлинения (рис. 3). Для наиболее жестких образцов кривая деформации имеет характерный для стеклообразных полимеров предел вынужденной эластичности с последующей вытяжкой образца в шейку (рис. 3, кривые 1–3). По-видимому, в этой области ПАН образует достаточно непрерывную фазу. Для образцов со средним содержанием ПАН кривая де-

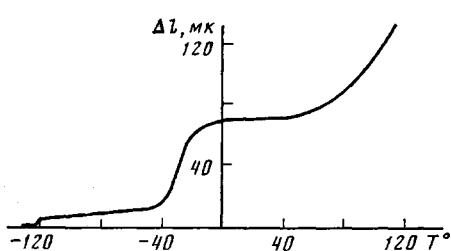


Рис. 1

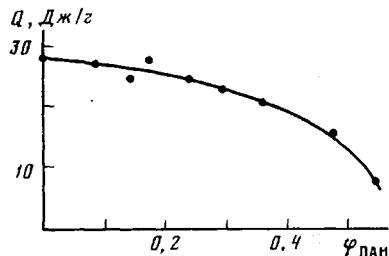


Рис. 2

Рис. 1. Типичная термомеханическая кривая привитого сополимера ПАН – ПДМС ($\varphi_{\text{ПАН}}=0,36$)

Рис. 2. Зависимость теплоты плавления ПДМС (в пересчете на гомополимер) от объемной доли ПАН в привитых сополимерах ПАН – ПДМС

формации подобна кривой для обычных наполненных эластомеров (кривые 4–6), в частности для ПДМС, наполненного двуокисью кремния (кривые 10, 11). Зависимость предела прочности при растяжении от доли ПАН представляет собой кривую с максимумом при $\varphi=0,38$ (рис. 4, а).

Наблюдаемый рост прочности в начальной области вполне соответствует современным представлениям об усиливающем действии жестких частиц. С ростом содержания ПАН возрастает вклад жесткой фазы в общий механизм деформации, и становится необходимым учитывать кинетику роста микротрещин внутри самой стеклообразной фазы. По-видимому, по той же причине с ростом содержания ПАН снижается предельное удлинение (рис. 4, б). На основании результатов изучения физико-механического поведения привитых сополимеров можно сделать вывод о том, что оптимальной областью составов является $\varphi \approx 0,3$ и, вероятно, именно в этой области такие сополимеры могут найти практическое применение.

Для исследованных привитых и блок-сополимеров, так же, как и для других микрогетерогенных материалов с мягкими и жесткими компонентами, характерно размягчение под действием нагрузки (эффект Маллинза – Патрикеева). Исследование природы этого эффекта, проведенное на различных системах, в частности на бутадиен-стирольных термоэластопластах [9, 10], показали, что причина такого размягчения – разрушение непрерывной сетки жестких доменов, после которого основная часть напряжения переносится на эластомерную матрицу. По-видимому, эти

Таблица 2

Температурные переходы силоксанового компонента в сополимерах ПАН – ПДМС

$\varphi_{\text{ПАН}}$	$N, \text{ МПа}$	T_c°	$T_{\text{пл}}^\circ$	$\varphi_{\text{ПАН}}$	$N, \text{ МПа}$	T_c°	$T_{\text{пл}}^\circ$
0	0,2	–	-43	0,24	5,0	-123	-43
0 *	2,0	-123	–	0,27	2,0	-125	-40
0,08 *	2,0	-130	–	0,29	2,0	-118	-38
0,08	0,3	–	-37	0,36	3,0	-125	-46
0,14	0,3	-127	-45	0,48	2,5	-124	-43
0,17	0,1	-126	-40	0,54	8,0	-124	-39

* Образцы предварительно закалены.

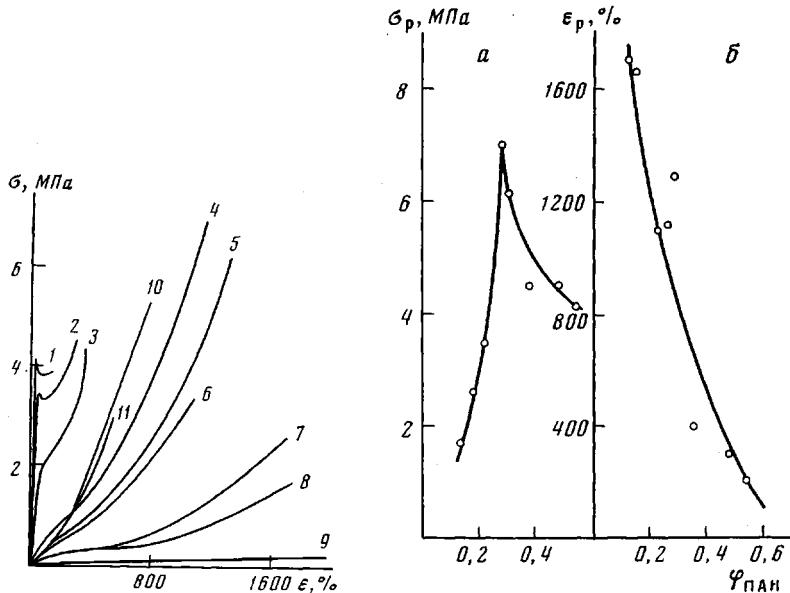


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Диаграммы «напряжение – деформация» для привитых сополимеров ПАН – ПДМС (1–9) и ПДМС, наполненного SiO_2 (10, 11). $\varphi_{\text{ПАН}} = 0,54$ (1), 0,48 (2), 0,42 (3), 0,36 (4), 0,27 (5), 0,29 (6), 0,24 (7), 0,17 (8), 0,08 (9). Содержание SiO_2 : 0,28 (10), 0,30 (11)

Рис. 4. Зависимость предела прочности (а) и разрывного удлинения (б) привитых сополимеров ПАН – ПДМС от содержания ПАН

представления в значительной мере могут быть применены к сополимерам, представляющим объект настоящего исследования. После первого цикла растяжение – сокращение для сополимеров ПАН – ПДМС и ПА – ПДМС резко снижается модуль. В наибольшей степени этот процесс заметен для образцов с высоким содержанием жесткой фазы (например, с $\varphi_{\text{ПАН}} = 0,48$ и 0,54). Однако независимо от состава сополимера уже второй цикл не отличается от последующих. После размягчения сополимеры ведут себя, как обычные наполненные резины, эластомерная матрица которых содержит дискретные частицы наполнителя.

В связи с этим возникает вопрос о природе влияния жестких частиц на упругие свойства эластомерной матрицы. Другими словами, проблема заключается в определении энтропийных и энергетических изменений при деформации и влиянии на них наполнителя. В соответствии с уравнением состояния сетки гауссовых цепей [11] работа W , теплота Q и изменение внутренней энергии ΔU высокоэластической деформации ненаполненных эластомеров определяются следующими соотношениями (при постоянных температуре и давлении):

$$W_{p,T} = CT \frac{(\lambda - 1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2)$$

$$Q_{p,T} = -CT \frac{(\lambda - 1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2) \left[\left(1 - T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} \right) - \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2} \right]$$

$$\Delta U_{p,T} = CT \frac{(\lambda - 1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2) \left(T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} + \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2} \right),$$

где $C = \frac{kV}{2V_0} \left(\frac{\bar{r}^2}{\bar{h}^2} \right)$; T – абсолютная температура; λ – степень растяже-

ния, α – объемный коэффициент теплового расширения нерастянутого образца; \bar{h}^2 – средний квадрат расстояния между концами свободной цепи в идеальном растворителе; \bar{r}^2 – средний квадрат расстояния между кон-

$W; Q; \Delta U, \text{Дж/г}$

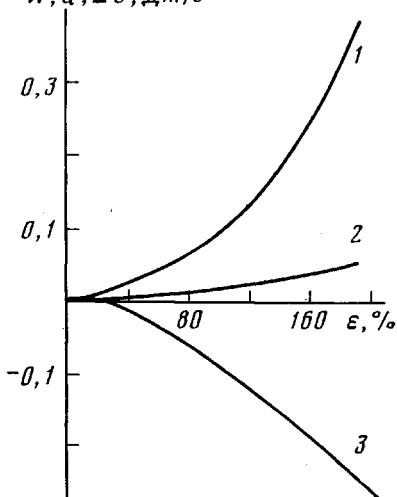


Рис. 5

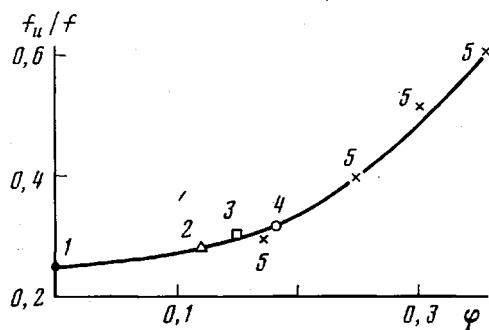


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость энергетических характеристик W (1), ΔU (2), Q (3) деформации привитого сополимера ПАН – ПДМС ($\Phi_{\text{пан}}=0,17$) от величины ϵ

Рис. 6. Зависимость энергетической составляющей упругой силы от содержания жесткой фазы в различных силоксановых эластомерах для ненаполненного ПДМС (1), наполненной раздиропрочной резины, стойкой к раздире Sil-52 (2); наполненной резины Sil-4600 (3), блок-сополимера ПА – ПДМС (4) и привитых сополимеров ПАН – ПДМС (5)

цами цепи в изотропном образце; v – число активных цепей в сетке объема; k – константа Больцмана; p – давление. Для наполненных эластомеров в правую часть каждого из уравнений необходимо ввести множитель $\eta=1+2,5\varphi+14,1\varphi^2$ [11, 12]. Относительные изменения теплоты и внутренней энергии при деформации равны соответственно

$$(Q/W)_{p,T} = -1 + T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} + \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2}$$

$$(\Delta U/W)_{p,T} = T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} + \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2}$$

Вклад последнего слагаемого в этих уравнениях, отражающий изменение межмолекулярных взаимодействий при деформации эластомеров, резко уменьшается с увеличением степени деформации, и при $\lambda \sim 2-3$ им можно пренебречь. Иначе говоря, при больших деформациях $(Q/W)_{p,T}$ и $(\Delta U/W)_{p,T}$ приблизительно соответствуют $(Q/W)_{v,T}$ и $(\Delta U/W)_{v,T}$, т. с. характеризуют величины энтропийной и энергетической составляющих [11]. Из приведенных уравнений видно, что присутствие наполнителя не должно менять величину энтропийной и энергетической составляющих.

Для исследования термодинамики сополимеров ПА – ПДМС и ПАН – ПДМС был использован метод деформационной калориметрии, позволяющий определять тепловые эффекты, сопровождающие деформацию полимеров, механическую работу и изменение внутренней энергии в процессе деформации [6]. Зависимость этих величин от величины деформации для сополимера ПА – ПДМС с $\Phi_{\text{пан}}=0,17$ приведена на рис. 5. Согласно приведенным уравнениям, эти данные могут быть использованы для определения энергетической составляющей упругой силы. На рис. 6 обобщены данные по зависимости энергетической составляющей от содержания жесткой фазы для линейного блок-сополимера ПА – ПДМС, привитых сополимеров ПАН – ПДМС и для наполненного различными компонентами ПДМС (образцы предварительно размягчены). Поведение всех этих систем хорошо описывается общей зависимостью: до $\varphi \sim 0,2$ энергетическая составляющая медленно увеличивается, а затем наблюдается ее быстрый рост. Хотя энергетическая составляющая зависит от присутствия напол-

нителя, она, так же как и в ненаполненных эластомерах, практически не зависит от степени растяжения. Можно полагать, что для наполненных эластомеров член $\frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2}$ в правой части записанных уравнений не

отражает достаточно полно изменений межмолекулярных взаимодействий и необходимо введение соответствующей поправки, учитывающей наличие наполнителя. Галанти и Сперлинг [13] попытались это сделать, вводя в уравнение для термоэластичности множитель, учитывающий действие наполнителя, и получили следующее выражение для энергетической составляющей:

$$\frac{f_U}{f} = \left(\frac{\Delta U}{W} \right)_{v,T} = T \frac{\partial \ln \bar{r}_0^2}{\partial T} + T \frac{\partial \ln F'}{\partial T} = - \frac{E_a}{RT},$$

где F' — параметр, отражающий влияние наполнителя; E_a — суммарное изменение внутренней энергии, включающее изменение конформационной энергии поворотных изомеров. Однако попытка согласовать увеличение модуля упругости и прочности при наполнении в предположении о неизменности числа активных цепей в сетке приводит к непреодолимым трудностям [1]. Поэтому предложенные в этих работах уравнения вряд ли могут иметь универсальное значение для широкого класса наполненных эластомеров. Однако, факт различного влияния на энергетическую составляющую активных (весьма резкое повышение) и неактивных (слабое повышение) наполнителей убеждает в том, что в отличие от ненаполненных эластомеров в наполненных эластомерах и эластомерных блок- и привитых сополимерах межмолекулярные энергетические изменения играют важную роль в механизме деформирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.
2. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1. 550 с.
3. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.
4. Куриленко А. И., Якимцов В. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1107.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1. 1000 с.
6. Годовский Ю. К. Термодинамические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
7. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 866.
8. Рами А. С., Сидорович Е. А., Коршак В. В., Долгоплос С. Б., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Марей А. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 2, с. 361.
9. Годовский Ю. К., Тарасов С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2097.
10. Тарасов С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К. Высокомолек. соед., А, 1978, т. 20, № 7, с. 1534.
11. Годовский Ю. К., Тарасов С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1613.
12. Guth E. J. Appl. Phys., 1945, v. 16, № 1, p. 20.
13. Galanti A. V., Sperling L. H., Polymer Engng Sci., 1970, v. 10, № 3, p. 177.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12.X.1982

THERMODYNAMIC STUDY OF DEFORMATION OF POLYDIMETHYLSILOXANE COPOLYMERS

*Tarasov S. G., Yakimtsov V. P., Kovriga O. V.,
Godovskii Yu. K.*

Summary

To elucidate the action of rigid phase on elastic properties of elastomer component the phase, strain-strength and thermoelastic characteristics of block and graft copolymers of dimethylsiloxane have been studied. The energetic component of elastic force is shown to depend on content of glassy component. This fact apparently points out the significant role of intermolecular energetic changes in deformation mechanism.