

как с ХР образуются тетраолефиновые. Увеличение жесткости родийсодержащих пленок с ростом степени комплексообразования, характерное для обоих типов комплексов, обусловлено формированием сплошных сетчатых структур. Однако комплексообразование сопровождается деструкцией матрицы [1], поэтому с увеличением содержания родия в полимере возрастает доля низкомолекулярных фракций, что вызывает ухудшение прочностных характеристик, т. е. значения разрывной прочности пленок проходят через максимум.

Качественных пленок на основе ДСТ-30 и КР получить не удалось, так как они содержали включения трудно удаляемого $[Rh_6(CO)_{16}]$.

ПБ с иммобилизованными на нем соединениями родия образует относительно жесткие пленки, прочность которых несколько выше, чем у пленок из чистого ДСТ-30.

Таким образом, можно получить прочные жесткие пленки на основе ДСТ-30 и хлорида и карбонилхлорида родия, а также на основе не обладающего пленкообразующими свойствами ПБ, что несомненно расширяет возможности использования указанных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Кузнецов А. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12.
2. Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Яновская И. М., Ядрицева Т. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 948.
3. Noack F., Preissling G. // Z. Naturforsch. A. 1969. B. 24. № 1. S. 143.
4. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 480 с.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.88

УДК 541.64 : 539.3

В. Е. Древаль, Л. П. Лукьянова, К. А. Чочуа,
В. П. Азовцев, Г. В. Виноградов |

ПОЛЗУЧЕСТЬ И УПРУГОСТЬ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ И ГЛУБИНЫ СШИВАНИЯ

Исследованы вязкоупругие свойства пластифицированных гелей ПДМС-каучука, спитого по концам макромолекул в сетку. По равновесному модулю высокозластичности в зависимости от концентрации пластификатора установлены две области разных структурных состояний геля. Зависимость времени перехода в текущее состояние от напряжения сдвига для гелей разной концентрации может быть обобщена при нормировке напряжения по модулю высокозластичности. Экстремальное изменение долговечности геля в зависимости от дозировки сшивющего агента является следствием образования структур двух типов.

Гели на основе ПДМС-каучука широко применяют в радиоэлектронике и оптоэлектронных приборах [1]. Эти гели обладают разной степенью сшивания и часто содержат большое количество пластификатора. Их исследование в зависимости от содержания пластификатора представляет общий интерес для установления связи физических свойств полимерных гелей и резин с их структурой.

Ранее на примере ПДМС, спитого по концевым гидроксильным группам тетрааллоксиланом в среде ПДМС-жидкости, было установлено, что

такие гели способны течь [2]. При этом наступление текучести носит критический характер. Она проявляется лишь спустя некоторое время после приложения нагрузки, и величина этого времени («долговечности t^* ») убывает с ростом нагрузки. Не обратимая ползучесть в определенных условиях возникает и при нагружении некоторых резин [3]. Задача настоящей работы — исследование долговечности гелей ПДМС в зависимости от дозировки сшивающего агента и пластификатора в связи с упругими характеристиками геля.

Гели синтезировали, исходя из ПДМС с концевыми винильными группами и $M=4,0 \cdot 10^4$. Сшивающим агентом служило олигомерное производное ПДМС, в котором часть групп CH_3 в боковом обрамлении цепи заменена на гидридные группы. Среднее значение ММ олигомера $2,0 \cdot 10^3$. Сшивку осуществляли в присутствии катализатора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3%) при 120° в среде пластификатора — олигомера ПДМС (полисилоксановой жидкости ПМС-100, с вязкостью 10 сСт при 25°). Учитывая возможность побочных реакций при сшивании выбранным способом [1, 4], использовали смеси ПДМС и сшивателя как с близким к стехиометрическому соотношению групп $\text{CH}_2=\text{CH}-$ и $\text{H}=\text{Si}\equiv$ (3,2% сшивателя), так и в смеси с более высоким содержанием последнего (4,76; 9,09 и 33,3%). Избыток сшивающего агента применяли и в других работах для улучшения физико-механических характеристик материала [1]. Содержание пластификатора изменяли от 0 до 92%. Измерение долговечности $t^*(\tau)$ и модуля высокомодульной деформации $G=\tau/\gamma_e$ (τ — напряжение сдвига, γ_e — равновесная высокомодульная деформация) проводили на сдвиговом пластометре в режиме $\tau=\text{const}$ при комнатной температуре по методике, описанной ранее [2]. За величину t^* принимали время, при котором гель начинал проявлять заметную остаточную деформацию (чувствительность прибора по остаточной деформации $\sim 0,1\%$). Для всех исследованных систем величина G не зависела от напряжения сдвига при изменениях в широких интервалах от ~ 30 до $1 \cdot 10^4$ Па.

Таким образом, измерения проводили в области линейного вязкоупругого поведения материала, что согласуется с данными работ [2, 5]. Для определения содержания сшитого каучука в геле (концентрации геля) компоненты, не вошедшие в реакцию сшивания геля, экстрагировали из геля бензолом в течение месяца при комнатной температуре при периодическом взвешивании. Все эти вещества имеют одинаковое или близкое химическое строение по отношению к сшиваемому каучуку. Поэтому суммарный пластификатор является хорошим растворителем ПДМС.

В рамках теории высокомодульной деформации равновесный сдвиговый модуль высокомодульной сетчатых полимеров, полученных в среде пластификатора, может быть представлен в следующем виде:

$$G = \frac{ART\varphi^{3/2}\rho}{M_c}, \quad (1)$$

где φ — объемная доля сшитого полимера в системе; M_c — ММ отрезков цепи между сшивками; ρ — плотность ненабухшего полимера; A — фронт-фактор, зависящий от природы узла сетки, в частности от его функциональности; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная [6, 7].

На рис. 1 приведена зависимость $G(\varphi)$. Функция $G(\varphi)$ при разных дозировках сшивающего агента описывается единой кривой. Это можно было бы объяснить просто тем, что в работе использовали такие количества агента, которых во всех случаях достаточно для образования поперечных связей между цепями по всем концевым группам ПДМС, и все сетки имеют одинаковое значение M_c . Однако изменение G с концентрацией геля вообще не описывается формулой (1). Зависимость $\lg G - \lg \varphi$ может быть достаточно хорошо аппроксимирована двумя прямыми, пересекающимися при $\varphi=0,2$. При концентрации $>0,2$ об. долей геля G пропорционален $\varphi^{1/4}$, а при $\varphi<0,2$ $G \sim \varphi^4$. Заметим, что данные для гелей ПДМС, сшитого по концевым гидроксильным группам полизотоксисиланом в среде полидиметилсилоксановой жидкости, полученные в работе [8], с точностью до постоянной согласуются с зависимостью $G(\varphi)$ на рис. 1. Таким образом, результаты рис. 1 свидетельствуют об отличии свойств гелей ПДМС от поведения, предсказываемого теорией высокомодульной деформации. Они заставляют предположить разную структуру исследуемых гелей при объемных концентрациях сшитого полимера выше и ниже 0,2.

Изменение структуры геля ПДМС с увеличением содержания пластификатора обусловлено несколькими факторами: уменьшением коли-

Рис. 1. Зависимость модуля высокозластичности G (I) и параметра приведения a_ϕ (II) от концентрации геля. Приведение к концентрации $\phi = 0,09-0,10$. Содержание сшивывающего агента при получении геля 3,2 (1); 4,76 (2); 9,09 (3) и 33,3% (4). Показаны также значения $G \cdot 10^{-1}$ по данным работы [8] (5)

Рис. 2. Зависимость долговечности геля от напряжения сдвига. а: концентрация сшивывающего агента 3,2 (1-5) и 4,76% (1', 2'). Концентрация геля 0,905 (1); 0,22 (2); 0,15 (3); 0,097 (4); 0,080 (5); 0,215 (1'); 0,095 об. долей (2'); б: концентрация сшивывающего агента 9,09 (1-6) и 33,3% (1'-4'); концентрация геля 0,865 (1); 0,205 (2); 0,14 (3); 0,09 (4); 0,075 (5); 0,068 (6); 0,57 (1'); 0,45 (2'); 0,10 (3'); 0,07 об. долей (4')

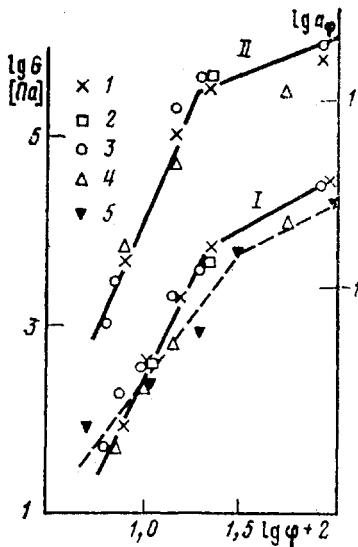


Рис. 1

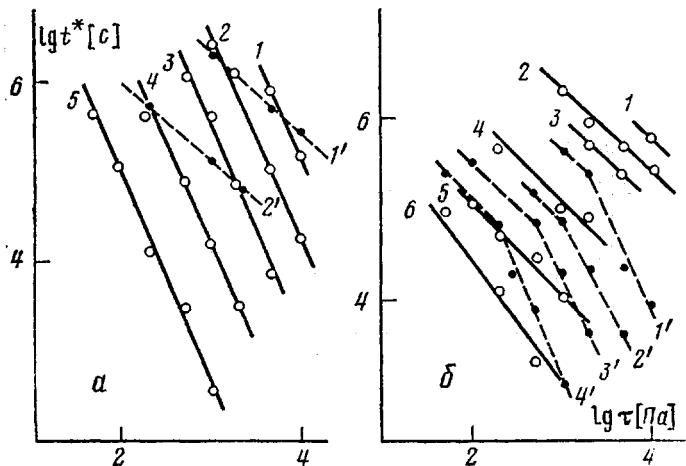


Рис. 2

чества зацеплений, приходящихся на макромолекулу; усилением внутримолекулярной циклизации и образованием микрогеля [8-10]. В целом эти факторы увеличивают гетерогенность сетки геля с увеличением содержания пластификатора. По-видимому, к гелям с гетерогенной сеткой относятся гели $\phi < 0,2$, что согласуется с данными работы [8]. В то же время зависимость $G \sim \phi^{1,4}$ сравнительно близка к зависимости $G \sim \phi^{2,25}$, вытекающей из скейлинговых представлений. Показатель степени 2,25 характерен для гелей, содержащих сетку как из физических (в частности, зацеплений), так и химических связей [11].

На рис. 2 приведена зависимость долговечности t^* от напряжения сдвига τ для гелей, полученных при разных дозировках сшивывающего агента и содержащих различное количество пластификатора. Для всех систем, за исключением гелей, полученных при 33,3% сшивывающего агента, зависимость $\lg t^* - \lg \tau$ описывается прямыми. Их наклон слабо зависит от концентрации геля. Для гелей, полученных при 3,2% сшивывающего агента, тангенс угла наклона прямых равен -2 , а при дозировках сшивывающего агента 4,76 и 9,09% — примерно -1 . В системах с большим содержанием сшивывающего агента (33,3%) на зависимости $\lg t^* - \lg \tau$ появляется излом,

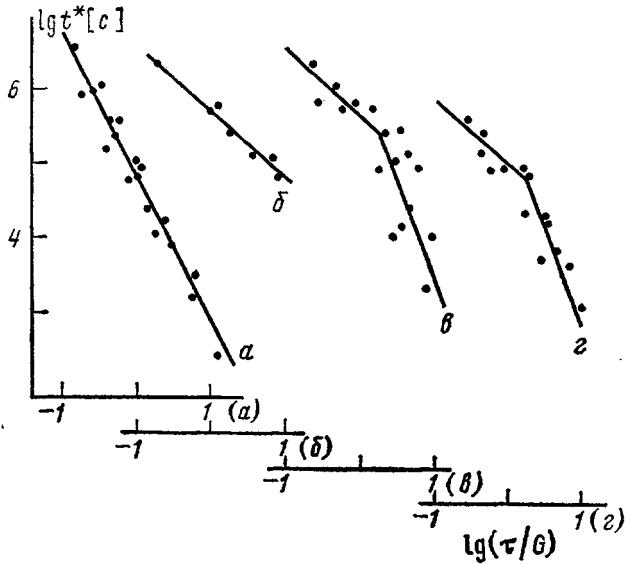


Рис. 3. Обобщенная зависимость долговечности от напряжения сдвига, нормированного по модулю высокоэластичности. Дозировка спивающего агента при приготовлении геля 3,2 (α); 4,76 (β); 9,09 (γ) и 33,3% (ε)

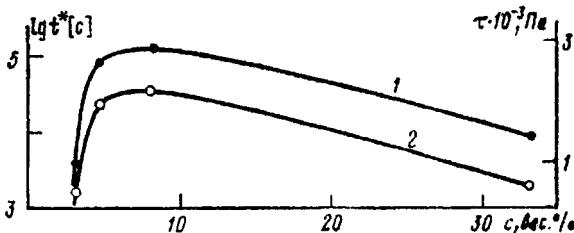


Рис. 4. Зависимости долговечности при $\tau/G=4$ (1) и напряжения сдвига при $t^*=6,3 \cdot 10^4$ с (2) от концентрации спивающего агента при приготовлении геля. Концентрация гелей $\varphi=0,09-0,10$

и она может быть представлена в виде двух прямых с тангенсом угла наклона, равным примерно -1 в области малых τ и приблизительно -2 в области больших τ . При величинах τ , превышающих их максимальные значения на рис. 2 в 2–2,5 раза, исследуемые гели проявляют не ползучесть, а претерпевают макроразрушение, которое происходит как по объему образца, так и путем его отрыва от пластин сдвигового пластометра.

При когезионном разрушении спицких эластомеров их время до разрушения также является степенной функцией напряжения [12, 13]. При этом показатель степени при напряжении изменяется от природы и состава резины от -2 до -6 . Очевидно, сходный характер зависимости долговечности от напряжения для обоих процессов обусловлен общими причинами, а именно наличием в материале пространственной сетки и ее изменением под нагрузкой.

Изменение структуры гелей ПДМС под нагрузкой при переходе в текучее состояние носит тиксотропный характер. Это выражается в том, что после снятия нагрузки и выдержки образца в течение определенного времени (от нескольких до десятков часов в зависимости от состава геля) образец теряет текучесть. Однако он вновь приобретает ее после достижения исходной t^* при прежнем значении τ .

На рис. 2 видно, что переход от гелей, содержащих малое количество пластификатора ($\varphi=0,905$), к высокопластифицированным гелям ($\varphi=0,075$) приводит к снижению t^* в десятки тысяч раз. Учитывая параллельность зависимостей $\lg t^* - \lg \tau$ при разных концентрациях геля, их можно представить в обобщенном виде путем сдвига вдоль одной из осей координат.

На рис. 1 приведена зависимость фактора сдвига a_φ от концентрации геля при смещении зависимостей $\lg t^* - \lg \tau$ вдоль оси напряжений. Приведение сделано к данным с концентрацией геля $\varphi=0,09-0,1$. Видно, что зависимость $\lg a_\varphi - \lg \varphi$ может быть аппроксимирована двумя прямыми, пересекающимися при $\varphi=0,2$, на которые ложатся точки для гелей с разной дозировкой сшивющего агента. В области $\varphi < 0,2$ наклон прямой $\lg a_\varphi - \lg \varphi$ практически совпадает с наклоном прямой $\lg G - \lg \varphi$, а при $\varphi > 0,2$ наклоны обеих прямых близки. Таким образом, данные рис. 1 свидетельствуют о двух разных концентрационных областях изменения долговечности геля, обусловленных различием структуры его сетки, а параллельность функций $\lg a_\varphi - \lg \varphi$ и $\lg G - \lg \varphi$ говорит о связи долговечности гелей с величиной их модуля. При этом увеличению модуля соответствует возрастание t^* геля из-за увеличения с концентрацией плотности его сетки.

Как следует из рис. 3, нормировка напряжения сдвига по модулю высокоэластичности позволяет получить обобщенную зависимость $\lg t^* - \lg(\tau/G)$ для гелей разной концентрации. Заметим, что из-за большого числа концентраций изученных гелей не представлялось возможным представить соответствующие им на рис. 3 точки разными символами.

Однако причины, влияющие на долговечность геля ПДМС, не могут быть сведены только к факторам, ответственным за изменение его модуля. В то время как G практически не зависит от дозировки сшивющего агента, изменение последней может влиять как на вид зависимости $t^*(\tau)$ (рис. 2, б), так и на долговечность, а также значения τ при заданной величине t^* (рис. 4). Увеличение дозировки сшивющего агента в 2–3 раза по сравнению с дозировкой, отвечающей стехиометрическому соотношению групп $\text{CH}_2=\text{CH}-$ и $=\text{Si}-\text{H}$ в каучуке и сшивющем агенте (3,2% сшивющего агента), приводит к увеличению долговечности и τ . Однако при большей дозировке сшивющего агента эти величины убывают. В случае разрушения резин на основе каучуков, сшиваемых по группам или связям, расположенным по всей длине цепи, увеличение дозировки сшивющего агента, приводя к увеличению степени сшивания, приводит к подобному изменению долговечности и прочности. Это объясняется немонотонным влиянием степени сшивания на ориентацию макромолекул, образующих сетку, при ее деформации [13]. Экстремальное изменение t^* и τ при ползучести гелей ПДМС на рис. 4 обусловлены, по-видимому, иными причинами, которые будут рассмотрены ниже.

В основе накопления необратимой деформации сшитыми эластомерами лежит перестройка их пространственной сетки, которая может происходить как в напряженном, так и ненапряженном состоянии. В частности, в основе перестройки сетки спитого ПДМС лежит непрерывный взаимный обмен связями между цепями, инициируемый различными факторами, зависящими от способа сшивания макромолекул, наличия примесей, влияния окружающей среды и температуры [3]. В пользу перестройки сетки в гелях ПДМС свидетельствует отмеченный выше тиксотропный характер их ползучести. Перестройка нагруженных и ползущих сеток проявляется в разрушении напряженных и деформированных элементов сетки и образовании новых, находящихся в ненапряженном и недеформированном состоянии [3, 12]. При этом низкие напряжения практически не влияют на кинетику распада связей в сетке, а высокие – ускоряют их распад [3, 12]. Проявление заметной ползучести гелей ПДМС лишь через некоторое время после приложения нагрузки, по-видимому, связано с необходимостью достижения во время распада сетки такого количества связей, чтобы на

оставшихся напряженных связях возникли повышенные нагрузки, приводящие к их ускоренному разрушению. Очевидно, увеличение приложенного напряжения ускоряет достижение состояния с быстрым распадом связей в сетке и, следовательно, ускоряет достижение состояния с необратимой ползучестью.

Сложное изменение t^* и характера функции $t^*(\tau)$ в зависимости от изменения концентрации сшивающего агента заставляет предположить существование дополнительных химических процессов, влияющих на структуру геля. Согласно данным работ [1, 4], при сшивании ПДМС рассматриваемым в настоящей работе способом наряду с основной реакцией образования дисилэтановых связей между сшивающим агентом и ПДМС реализуются катализитические реакции с образованием между молекулами сшивающего агента силоксановых связей. В результате этого образуются сложные разветвленные структуры из молекул сшивающего агента. Количественная сторона указанных реакций, а также соотношение с основной реакцией сшивания, слабо изучены. Однако их влияние должно быть тем больше, чем больше дозировка сшивающего агента. Авторы работы [1] полагают, что эти структуры могут выделяться в отдельную микрофазу, играющую роль активного наполнителя, упрочняющего материал. Это упрочнение обусловлено наличием в материале связей разной прочности (как внутри сетки, так и между сеткой и наполнителем), приводящих к снижению локальных перенапряжений [13]. Очевидно, это же снижение локальных перенапряжений должно вызвать и увеличение долговечности при ползучести геля.

Однако очень высокое содержание сшивающего агента при получении геля, по-видимому, приводит к сильной неоднородности геля, ухудшая его механические свойства, и в частности, снижая его долговечность при ползучести. С этой гетерогенностью структуры может быть связано наличие излома на зависимости $\lg t^* - \lg \tau$ при 33,3% сшивающего агента (рис. 2, б). Подобное изменение долговечности наблюдали ранее при разрушении пленок блок-сополимера бутадиена и стирола типа СБС, отлитых из раствора в растворителе, затрудняющем выделение компонентов блок-сополимера в регулярно расположенные в пространстве фазы [14]. По-видимому, для гелей, полученных при 33,3% сшивающего агента, при напряжениях сдвига $<\tau_c$, соответствующего излому на зависимости $\lg t^* - \lg \tau$ на рис. 2, б, за развитие ползучести ответственны все элементы структуры. При $\tau > \tau_c$ за достижение текущего состояния ответственны, вероятно, изменения элементов сетки, образованной при основной реакции сшивания. В пользу такого предположения говорит близость наклонов отрезков прямых $\lg t^* - \lg \tau$ при $\tau < \tau_c$ с наклоном прямых для гелей, полученных при 4,76% сшивающего агента, и совпадение наклона отрезков прямых $\lg t^* - \lg \tau$ при $\tau > \tau_c$ с наклоном прямых $\lg t^* - \lg \tau$ для гелей, полученных при стехиометрическом соотношении каучук – сшивающий агент. Это, очевидно, относится и к системе, содержащей 9,09% сшивающего агента (рис. 3).

Авторы благодарят Л. З. Роговину за помощь при обсуждении результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанушьян С. Р., Алексеева Е. И., Полеес А. Б. Свойства и область применения кремнийорганических композиций ускоренной вулканизации. Элементоорганические соединения и их применение: Обзор. информ. М., 1985. 51 с.
2. Сабсай О. Ю., Лукьянова Л. П., Малкин А. Я., Виноградов Г. А., Чочуа К. А., Азовцев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 384.
3. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М., 1964. 322 с.
4. Нанушьян С. Р., Северный В. В., Полеес А. Б., Ушанов С. М. // Пласт. массы. 1981. № 3. С. 32.
5. Малкин А. Я., Сабсай О. Ю., Лукьянова Л. П., Чочуа К. А., Азовцев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2031.
6. Flory P. J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1976. V. 351. P. 351.
7. Mark J. E. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 44. P. 1.

8. Vasiliev V. G., Rogovina L. Z., Slonimsky G. L. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1667.
9. Dušek K. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 6. P. 1.
10. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 231 с.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
12. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.; Л., 1964. 385 с.
13. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. 327 с.
14. Виноградов Г. В., Курбаналиев М. К., Древаль В. Е., Борисенкова Е. К. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 77.

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

Поступила в редакцию
04.11.88

УДК 541.64 : 539.16

Л. Я. Мадорская, А. П. Агапитов, А. М. Самойлов,
Т. Г. Макеенко, Г. А. Отрадина, Н. Н. Логинова,
С. С. Иванчев

ИЗУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

С привлечением метода радиоактивных индикаторов исследовано влияние условий водно-эмulsionной полимеризации винилиденфторида на разветвленность образующегося в ходе процесса полимера. Установлено, что количество концевых групп, возникающих в полимере с участием первичных радикалов инициатора (β -оксиэтил-трет-бутилпероксида), в ходе процесса понижается, тогда как общая разветвленность полимера увеличивается. На ранних стадиях процесса разветвленность образующегося поливинилиденфторида, очевидно, связана с реакциями первичных радикалов инициатора с макромолекулами по механизму прививки или с передачей активного центра на мономер. По мере накопления полимера в реакционной среде разветвленность возрастает за счет увеличения роли реакции передачи цепи на полимер, которая характерна для фторводородсодержащих полимеров и мало зависит от природы используемого инициатора.

Изучение свойств образцов ПВДФ, полученных при использовании различных инициаторов радикальной полимеризации, показало, что цепь комплекс свойств (термическая устойчивость, электропроводимость и т. д.) зависит от природы концевых групп в образующихся полимерах [1]. Однако были обнаружены и такие различия в свойствах этих полимеров, которые невозможно объяснить лишь одним различием химической природы концевых групп. Так, у образцов ПВДФ, полученных в условиях эмульсионной (ПВДФ-Э), сусpenзионной (ПВДФ-С) или дисперсионной в органической среде (ПВДФ-Д) полимеризации при равной степени кристалличности и близких значениях ММ (по данным ГПХ-анализа), температура плавления уменьшается в ряду ПВДФ-Д>ПВДФ-С>ПВДФ-Э. Для образцов ПВДФ-Э с ростом ММ характерно не увеличение, а напротив, понижение температуры плавления [2]. Кроме того, установлено [3], что для ПВДФ-С и ПВДФ-Э при близких значениях ММ наблюдаются существенные различия в реологическом поведении. Все эти факты указывают на то, что в молекулярном строении ПВДФ, образующихся в различных условиях синтеза, имеются отличия, сказывающиеся на эксплуатационных свойствах данного полимера и обусловленные, по-видимому, различной степенью разветвленности макроцепей.

Цель настоящей работы — установление причин возникновения разветвленности в ПВДФ-Э, образующемся под действием β -оксиэтил-трет-