

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. В. Г. Васильев, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
ОЛИГОМЕРОВ И ГЕЛЕЙ**

Предложен новый метод исследования релаксационных свойств низкомодульных систем, основанный на использовании явления электрострикции, т. е. возникновения деформации при воздействии на диэлектрик неоднородного электрического поля. Созданная электрострикционная установка позволяет исследовать развитие и спад деформации во времени как жидких, так и гелеобразных полимерных материалов в широком интервале частот ($0,1-10^3$ Гц) электрического поля, причем напряжение задается П-образными импульсами. На примере кремнийорганических олигомеров и гелей получены зависимости времени запаздывания от частоты, молекулярной массы и концентрации олигомера в растворе. Изучен процесс гелеобразования полидиметилсилоxана и показано, что в процессе образования пространственной сетки время запаздывания сначала возрастает, а далее уменьшается, достигая максимума в гель-точке.

Для исследования релаксационных свойств низкомодульных систем необходимо использовать методики, позволяющие фиксировать быстрые релаксационные процессы. Для этой цели часто используют измерение динамических механических свойств в режиме вынужденных гармонических колебаний. Однако этот метод не дает конкретного представления о форме кривой релаксации, позволяющей непосредственно определить, какой модели соответствуют изучаемые системы. Кривые ползучести в полимере обычно получают при статических изотермических измерениях или термомеханическим методом.

Предлагаемый метод электрострикции позволяет получать релаксационную кривую в широком интервале частот ($0,1-1000$ Гц) путем приложения П-образных импульсов, а также импульсов других форм, что в принципе может давать более богатую информацию о релаксационном поведении материала, чем при обычных синусоидальных воздействиях.

Созданная нами совместно с Московским институтом радиотехники, электроники и автоматики электрострикционная установка [1, 2] основана на использовании явления электрострикции, т. е. возникновении деформации при воздействии на диэлектрик неоднородного электрического поля [3].

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. На прозрачную диэлектрическую подложку 1, покрытую прозрачным электропроводящим слоем 2, наносится тонкий слой исследуемого материала 3. На слой воздействуют электрическим полем с переменной амплитудой напряжения, возникающего между электродом управления 4, расположенным над свободной поверхностью слоя исследуемого материала, и электропроводящим слоем, который соединен с блоком управления 5. Под воздействием электрического поля с напряженностью E возникают пондеромоторные силы, приложенные к свободной поверхности слоя, направленные в сторону среды с меньшей диэлектрической проницаемостью и вызывающие его деформацию [3].

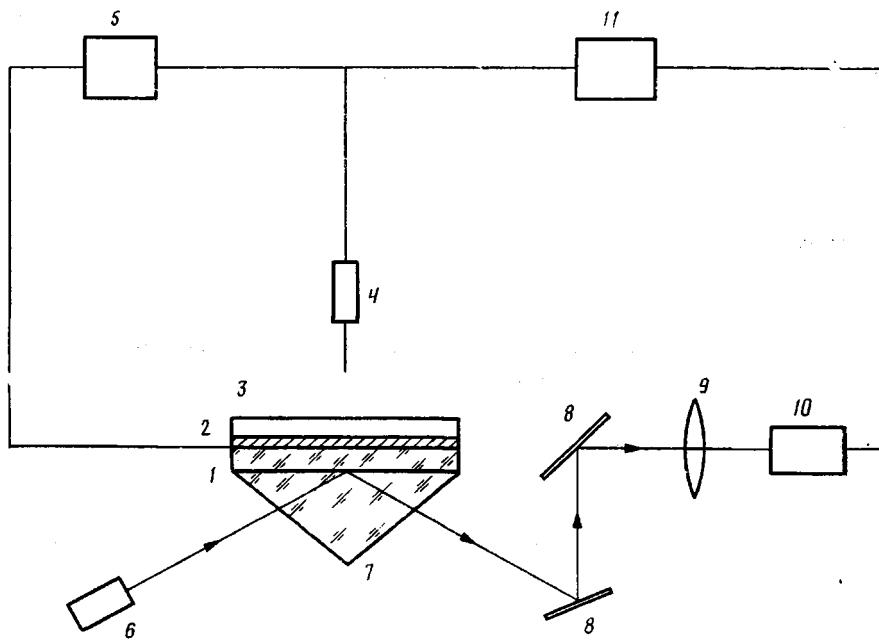


Рис. 1. Принципиальная схема электрострикционной установки. Пояснения в тексте.

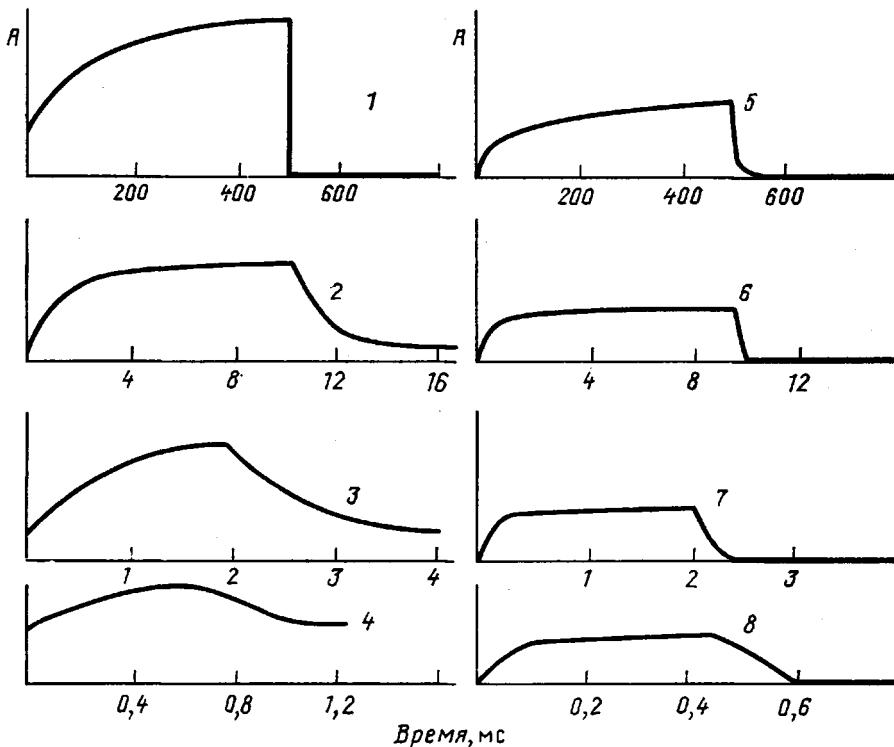


Рис. 2. Экспериментальные кривые развития и спада деформации A во времени для 10%-ного раствора ПДМС в кремнийорганической жидкости ПМС-5 (1-4) и 10%-ного геля того же состава (5-8) в интервале частот $\omega=1$ (1, 5), 50 (2, 6), 250 (3, 7) и 1000 Гц (4, 8).

На поверхности слоя образуется рельеф, форма которого зависит от формы импульса электрического поля, а высота определяется напряженностью поля и вязкоупругими характеристиками материала. Образующийся рельеф регистрируют следующим образом: световой поток источника 6, отраженный от свободной поверхности слоя, нанесенного на призму 7, отражаясь далее от поворотного зеркала 8, модулируется по

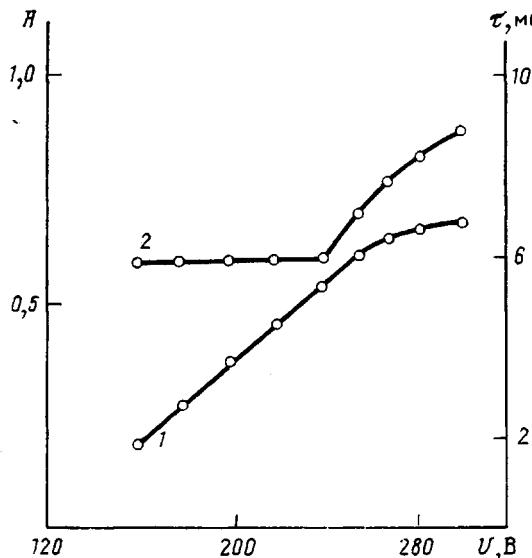


Рис. 3. Зависимость деформации (1) и времени запаздывания (2) от величины приложенного к образцу электрического напряжения

фазе и через объектив 9 попадает на фотоприемник 10. Сигнал с фотоприемника поступает на блок регистрации — осциллограф 11.

Относительная деформация A , пропорциональная яркости изображения, определяется отношением глубины рельефа в данный момент времени к величине зазора между электродом управления и свободной поверхностью слоя, т. е. максимально возможной при данном зазоре деформации.

В качестве объектов исследования нами были выбраны кремнийорганические олигомеры различного строения и ММ, а также растворы и гели различных концентраций на основе указанных олигомеров. Эти системы представляют интерес, в частности, потому, что благодаря очень высокой гибкости макромолекул они обладают хорошо развитым комплексом быстрых релаксационных явлений.

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые нарастания и спада деформации во времени при различных частотах воздействия электрического поля для 10%-ного раствора ПДМС с концевыми гидроксильными группами ($\bar{M}_n = 11\,000$) в кремнийорганической жидкости ПМС-5 ($\bar{M}_n = 800$), а также для геля после сшивки в этом растворе ПДМС по концевым гидроксильным группам. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных систем.

Одним из параметров, получаемых из приведенных кривых развития и спада деформации, является время запаздывания, т. е. время обратного упругого последействия τ , которое измеряется после прекращения действия внешней силы.

Как видно из рисунка, для обеих систем при малых частотах (больших временах наблюдения), практически соответствующих статическому режиму нагружения, деформация спадает столь быстро, что релаксационные процессы в данном временном масштабе не проявляются. Затем по мере увеличения частоты (уменьшении времени наблюдения) начинают проявляться релаксационные процессы, соответствующие приложенной частоте, т. е. фактически, последовательно сокращая времена наблюдения, мы разделяем общую кривую запаздывания на все более и более мелкие временные участки, получая при этом соответствующие им времена, характерные для исследуемого материала.

Важно отметить постоянное уменьшение амплитуды деформации с ростом частоты, что связано с сокращением длительности деформирования материала. Видно также, что при больших частотах воздействия собственно рельеф вырождается, т. е. материал перестает реагировать на

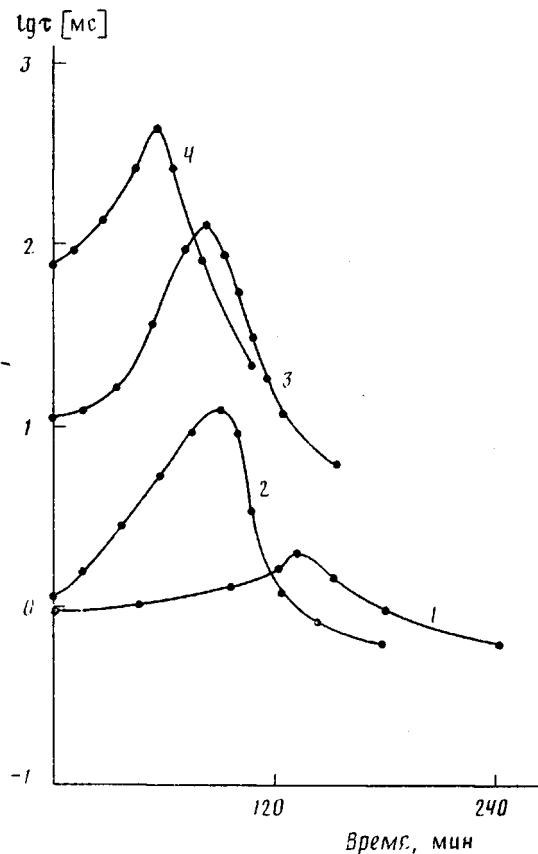


Рис. 4. Изменение τ в процессе формирования гелей концентрации $c=5$ (1), 20 (2), 50 (3) и 80% (4)

приложенную нагрузку. При этом возрастает кажущаяся остаточная деформация, проявляющаяся в том, что материал не успевает релаксировать до исходного состояния и как бы «подтягивается» к электроду управления, и уже на таком фоне образуется рельеф. На осциллограмме это проявляется в смещении нулевого значения, соответствующего недеформированной поверхности.

Ввиду того, что амплитуда деформации уменьшается с увеличением частоты, весьма сложно зафиксировать времена запаздывания при одном и том же напряжении для всех частот. Для возможности точного измерения деформации при высоких частотах необходимо увеличить напряжение. В связи с этим следует убедиться в линейности деформационного процесса, т. е. в пропорциональности деформации напряжению во всем временном интервале измерений. Естественно, это требует независимости τ от напряжения. На рис. 3 показан пример зависимости амплитуды деформации и параметра τ от электрического напряжения V для 10%-ного раствора ПДМС ($M_n=11\,000$) в ПМС-5. Видно, что в этом случае независимость τ от V наблюдается на участке¹ до 240 В. В этих пределах τ не зависит от величины деформации. Следует заметить, что отклонение от линейности при дальнейшем увеличении напряжения обусловлено нелинейностью оптической системы считываия рельефа.

Существенным для достоверного измерения τ является также толщина деформируемого слоя. Было показано, что при толщине слоя >80 мкм подложка заметно не влияет на результаты измерений.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что гель ПДМС характеризуется существенно более малыми по сравнению с исходным раствором

¹ Отсюда следует и независимость τ от величины механического напряжения, пропорциональной квадрату электрического напряжения [3].

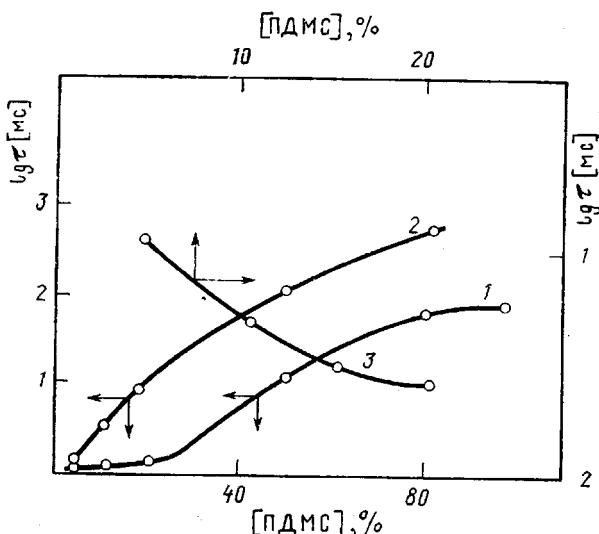


Рис. 5. Зависимость τ в исходном растворе (1), в гель-точке (2) и в сформировавшемся геле (3) от концентрации полимера

т, что связано с наличием пространственной сетки, ограничивающей подвижность макромолекул. Это позволяет с помощью предложенной методики следить и за процессом гелеобразования.

На рис. 4 показано изменение τ в процессе гелеобразования для систем с различным содержанием полимера. Можно видеть, что независимо от концентрации в процессе гелеобразования τ сначала возрастает, достигая максимума в гель-точке, а далее уменьшается вследствие все большего ускорения релаксационных процессов.

Заметим, что в исходных растворах и в гель-точке времена запаздывания увеличиваются с повышением концентрации (рис. 5), что связано прежде всего с возрастанием вязкости системы. После того, как раствор потерял текучесть, начинается формирование пространственной сетки. При этом гели, образовавшиеся из более концентрированных растворов, имеют и более совершенную сетку (вследствие меньшего числа дефектов). Поэтому в случае гелей (в отличие от растворов) τ уменьшается с ростом концентрации.

На рис. 6 представлены частотные зависимости τ для 10%-ных растворов силоксандиолов различных M_n (кривые 1–4) и гелей на их основе (кривые 5–8). Видно, что для растворов с $M_n \geq 11\,000$ не наблюдаются релаксационные процессы при частотах воздействия больше 10 Гц, что связано с ростом вязкости вследствие возрастания длины макромолекул. Для низконконцентрированных гелей наблюдается иная зависимость. Видно, что для гелей на основе ПДМС с $M_n = 11\,000$ τ меньше, чем для гелей, полученных на основе олигомеров как большей, так и меньшей M_n . Уменьшение τ с возрастанием частоты сетки (уменьшением M_n сшиваемого олигомера) естественно. Увеличение же τ с уменьшением M_n связано, очевидно, с тем, что межузловые фрагменты в этом случае фактически больше, чем в случае геля с $M_n = 11\,000$.

Полученный результат совпадает с выводами, сделанными нами ранее на основе измерения модулей упругости этих гелей. Было показано, что модуль упругости гелей концентрации 10% и ниже, образованных из олигомеров с $M_n = 800–2000$ меньше модуля упругости гелей с $M_n = 11\,000$. Это обусловлено ростом дефектности сетки за счет внутримолекулярной циклизации с уменьшением M_n сшиваемых цепей [4]. Таким образом, предложенный метод позволяет исследовать быстрые релаксационные процессы с временами запаздывания от 1 до 10^{-4} с в олигомерах, в растворах и гелях полимеров в зависимости от ω , химического строения и ММ макромолекул.

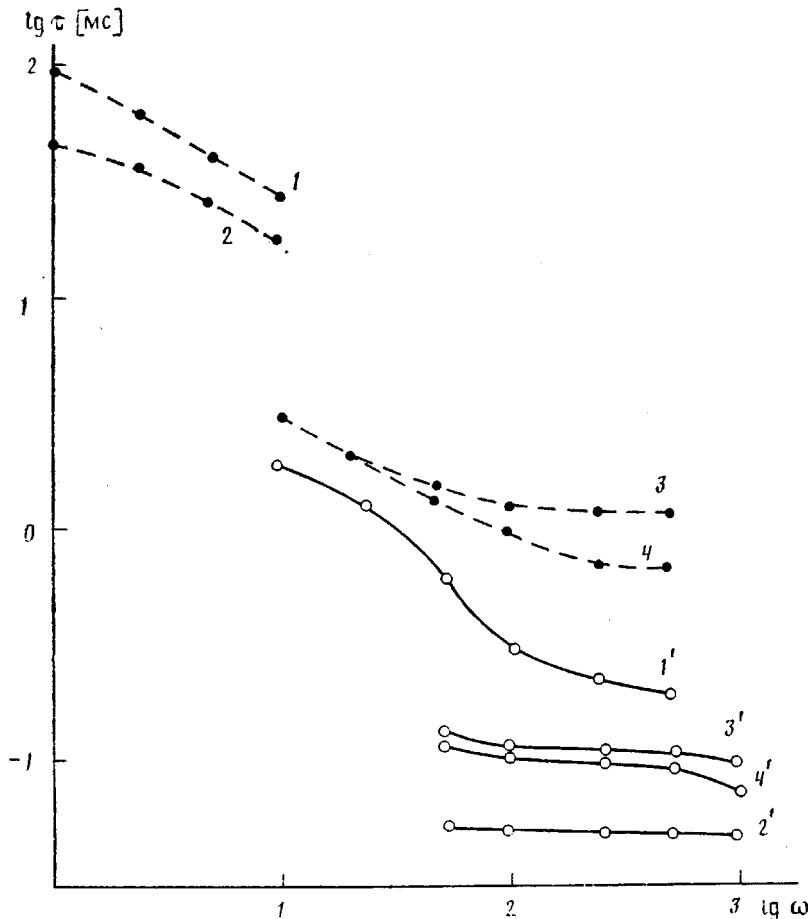


Рис. 6. Влияние ММ силоксандиолов на частотные зависимости τ для 40%-ных растворов (1-4) и гелей (1'-4'). $M_n = 70\ 000$ (1, 1'), 11 000 (2, 2'), 1800 (3, 3') и 800 (4, 4')

Преимущество этого метода состоит в малом количестве исследуемого материала (0,1 мл), в его бесконтактном деформировании, возможностях задавать импульсы различной формы и осуществлять пространственное воздействие на материал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гущо Ю. П., Гаврилов В. Н., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Васильев В. Г. А. с. 911221 СССР // Б. И. 1982. № 9.
2. Гаврилов В. Н., Мягков А. А., Гущо Ю. П., Васильев В. Г., Алексеев В. Ф., Слонимский Г. Л. А. с. 1229646 СССР // Б. И. 1986. № 17.
3. Тамм И. Е. Основы теории электричества. Т. 1. М., 1932. С. 192.
4. Vasiliev V. G., Rogovina L. Z., Slonimsky G. L. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1667.

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

Поступила в редакцию
25.01.91

V. G. Vasil'ev, L. Z. Rogovina, G. L. Slonimskii

APPLICATION OF THE ELECTROSTRICITION METHOD
TO STUDY MECHANICAL RELAXATIONAL PROCESSES
IN ORGANOSILICON OLIGOMERS AND GELS

S u m m a r y

The new method of the study of relaxational properties of the low-modulus systems using the electrostriction phenomenon (appearance of the strain under the action of the inhomogeneous electric field on a dielectric) is proposed. The electrostriction plant permits to study the development and decay of the strain with time both for liquid and gel-like polymer materials in the wide frequency range ($0.1\text{-}10^3$ Hz) of the electrical field. For organosilicon oligomers and gels the dependences of retardation time on the frequency, MM and concentration of an oligomer in solution have been derived. The gelation process in polydimethylsiloxane has been studied. In the course of formation of the three-dimensional network retardation time firstly increases and then decreases attaining a maximum in the gel point.