

УДК 541.64:539.2:547.1'128

© 1991 г. О. И. Щеголихина, В. Г. Васильев, Л. З. Роговина,
В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМЕТИЛКАРБОСИЛОКСАНАХ

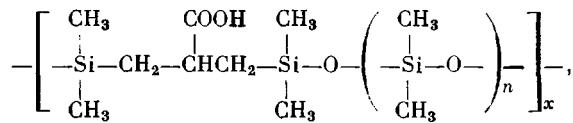
Изучены физико-химические свойства (вязкость, модуль упругости, термомеханические свойства) полидиметилкарбосилоксанов, содержащих боковые карбоксильные группы в макромолекуле с расстоянием между ними в 30–80 силоксанных звеньев в интервале температур 20–160°. Повышение температуры выше 80° приводит к структурообразованию полимеров с переходом из жидкого в высокоэластическое состояние. Модуль упругости полимера, а также смещение температур стеклования и текучести тем больше, чем выше температура и длительность прогревания и чем больше содержание групп COOH в макромолекуле. Явление имеет обратимый характер, и при длительном выдерживании прогретого упругого образца при комнатной температуре происходит полное его разжижение с переходом в исходное состояние. Полученные результаты интерпретируются с точки зрения изменения типа связи с повышением температуры (переход от внутри- к межмолекулярным водородным связям) или образования кластеров, находящихся в узлах физической сетки.

Известно, что введение боковых полярных групп в неполярные макромолекулы значительно изменяет их физические свойства в результате образования внутри- и межмолекулярных водородных связей или комплексов за счет водородных связей между этими группами [1–6]. В частности, было показано, что введение боковой карбоксильной группы в ПЭ, ПБ, ПС приводит к увеличению температуры стеклования T_g [4, 6], вязкости расплава и энергии активации вязкого течения (ΔH) [3, 5, 6] при низких скоростях сдвига.

Такие соединения являются иономерами и обладают способностью к образованию кластеров или других структурных форм в растворах, что часто способствует образованию физических гелей. Недавно Стадлер с сотр. [7, 8] предпринял специальное исследование физического гелеобразования, вводя в ПБ-цепи объемные уразольные группы, образующие узлы сетки, благодаря водородным связям и многоступенчатому кластерообразованию на основе этих связей.

Однако до сих пор подобные исследования проводили только на карбоцепных полимерах, поэтому представляло интерес исследовать особенности карбоксилсодержащих полимеров с основной цепью иной природы.

Цель настоящей работы — изучение специфики структурообразования карбоксилсодержащих полидиметилкарбосилоксанов (ПДМКС) следующего строения:



где $n=20, 30, 50$ и 80 ; x — степень полимеризации.

Синтез ПДМКС описан в работе [9], молекулярная масса — $1 \cdot 10^5$.

Из сопоставления кривых течения ПДМКС и обычного ПДМС при комнатной температуре, приведенного на рис. 1, видно, что вязкость ПДМКС ниже, чем ПДМС соответствующей молекулярной массы. Это указывает на более свернутую конформацию цепей ПДМКС, как в процессе течения, так и в покое, очевидно, за счет образования внутримолекулярных водородных связей между группами COOH.

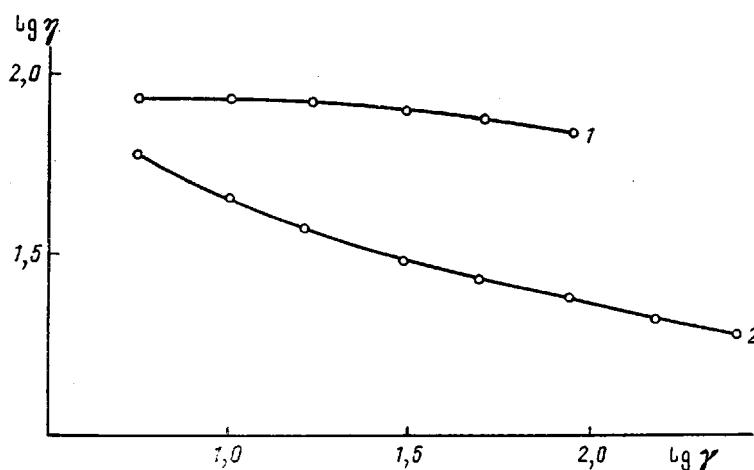


Рис. 1. Кривые течения ПДМС (1) и ПДМКС (2). $T=20^\circ$

Однако течение ПДМКС имеет более резко выраженный неньютоновский характер, что, как известно, типично для структурированных полимерных и коллоидных систем. Следовательно, для ПДМКС характерно существование как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей между группами COOH.

На наличие межмолекулярных связей указывает и более высокое, чем в ПДМС (15 кДж/моль [10]), значение энергии активации вязкого течения ΔH , определенной из температурной зависимости вязкости в интервале 25–75° (рис. 2, а). В зависимости от расстояния между COOH-группами $\Delta H=22-30$ кДж/моль.

Однако при дальнейшем повышении температуры уменьшение вязкости сменяется ее возрастанием. Из рис. 2, б видно, что начиная с 77° вязкость увеличивается со временем изотермического выдерживания образца вплоть до перехода системы из исходного текучего в высокоэластическое состояние, характеризуемое измеримой величиной модуля упругости. С повышением температуры этот переход происходит все более быстро. Природа такого перехода может состоять только в возникновении стабильной физической сетки. Однако встает вопрос, почему в отличие от обычного для полимеров усиления структурообразования с понижением температуры в данном случае образованию сетки способствует повышение температуры?

Известна лишь одна система (растворы белков), в которой происходит образование сетки при повышении температуры, и причиной этого является денатурация, т. е. разворачивание нативной свернутой конформации при высокой температуре.

Можно полагать, что необычная температурная зависимость вязкости ПДМКС и образования в нем структуры также является результатом специфического характера изменения конформации цепей ПДМКС при повышении температуры.

Согласно работе [11], силоксановые цепи имеют конформацию спирали, для которой характерно разворачивание при повышении температуры. Рассмотрение конформационных изменений на более количественном уровне в работах Марка с сотр. [12, 13] исходит из различия валентных углов SiOSi и OSiO между последовательными скелетными связями в цепи. Это приводит к наличию трех состояний вращательных связей: транс, положительного гош и отрицательного гош соответственно с углами 0, 120 и –120°. В этих работах показано, что статистический вес гош-конформации уменьшается с повышением температуры. Поскольку транс-конформация обусловливает более вытянутую форму макромолекулы, это означает, что повышение температуры приводит к ее разворачиванию. Данный вывод подтверждается положительным значением температурного коэффициента невозмущенных размеров $d \ln \langle \vec{r}^2 \rangle / dT$, экспериментально

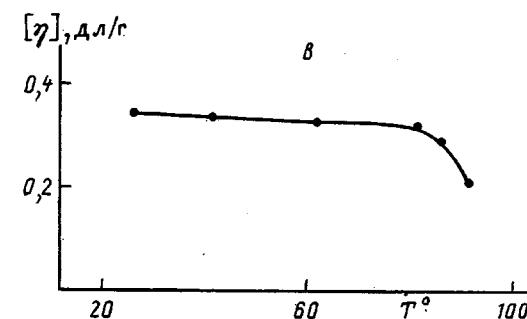
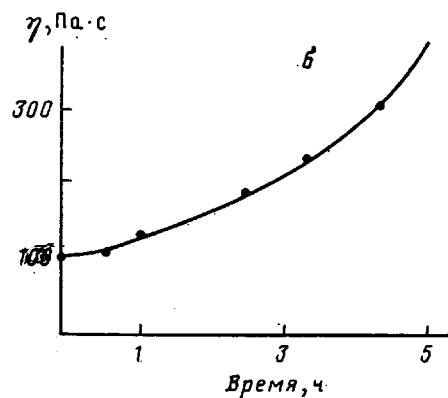
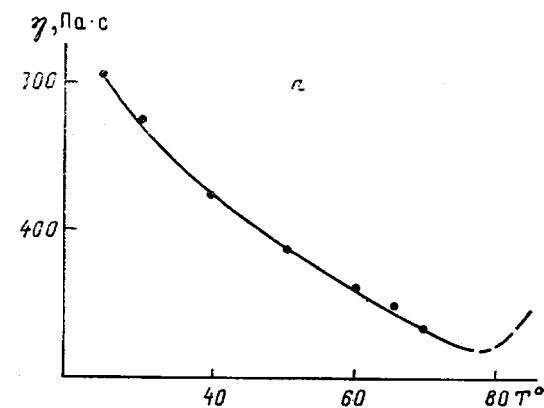


Рис. 2. Изменение эффективной η (а, б) и характеристической $[\eta]$ (в) вязкости в зависимости от температуры (а, в) и времени выдерживания образца при температуре 77° (б)

полученного для ПДМС из измерений термоэластичности и характеристической вязкости в широком интервале температур [13].

В случае ПДМКС в некотором интервале температур распрямление макромолекулы, которое само по себе приводит к возрастанию вязкости, компенсируется уменьшением роли межмолекулярных взаимодействий вследствие усиления роли теплового движения. Поэтому вязкость имеет хотя и незначительный, но отрицательный температурный коэффициент. При более высокой температуре процесс разворачивания начинает преобладать. Это способствует образованию большего числа локальных межмолекулярных связей между группами COOH, что является причиной дополнительного возрастания вязкости.

В разбавленном растворе все связи между группами COOH — внутримолекулярные. Эти связи стабилизируют клубок, что приводит практически к независимости характеристической вязкости от температуры

(рис. 2, в). Однако начиная с определенной температуры происходит уменьшение [η]. Интересно отметить, что уменьшение происходит при той же температуре, при которой начинается увеличение вязкости ПДМКС. Это означает, что условия, способствующие увеличению интенсивности образования межмолекулярных связей между группами COOH в исходном полимере, также способствуют образованию большего числа внутримолекулярных связей между теми же группами (большему сворачиванию клубка) в разбавленном растворе.

Нам представляется, что в основе наблюдаемых эффектов может лежать изменение типа связи, обусловленное изменением соотношений между энтропией и энталпиией системы. В исходных макромолекулах внутримолекулярные связи расположены достаточно редко; однако они фиксируют размер клубка и не дают ему возможности существенно изменяться с температурой и деформацией сдвига. Это, естественно, связано с уменьшением энтропии.

С повышением температуры, когда член $T\Delta S$ достигает значения энталпии связи, происходит разрушение этих связей. После распада связей возрастает подвижность макромолекул, обуславливающая возможность образования большего количества взаимовлияющих друг на друга связей. Образование такой системы связей ведет к увеличению энталпии системы и является поэтому термодинамически выгодным. Этот переход приводит к понижению характеристической вязкости разбавленного раствора и возрастанию эффективной вязкости в конденсированном состоянии.

Итак, первой особенностью процесса структурообразования в ПДМКС, доходящего до образования физической сетки за счет взаимодействия между группами COOH, является то, что оно происходит при повышении температуры. Это резко выделяет исследуемый полимер из ряда известных полимерных систем, в которых образование сетки происходит, наоборот, при понижении температуры.

Для выяснения механизма формирования узлов физической сетки были привлечены термомеханический и реологический методы исследования.

Термомеханические свойства определяли при непрерывном нагружении (3 и 10 МПа). Модуль упругости находили методом пенетрации сферическим индентором. Вязкость в интервале температур 20–120° измеряли на вискозиметре «Реотест».

Из анализа термомеханических кривых (рис. 3) видно, что исходный полимер, независимо от расстояния между карбоксильными группами, характеризуется теми же температурными переходами ($T_c = -120^\circ$, $T_{pl} = -50^\circ$), что и линейный ПДМС. Однако после нагревания при 140° в образце, охлажденном после этого до температуры -180° , при последующем прогревании происходит повышение T_c , исчезновение T_{pl} , и на его термомеханической кривой появляется площадка высокой эластичности. При этом следует отметить, что T_c и T_{tek} возрастают с уменьшением расстояния между COOH-группами.

Кроме того, как видно из рис. 4, где представлены термомеханические кривые образцов полимера с $n=30$, прогретых в течение 4 и 10 ч (кривые 2 и 3 соответственно), температуры стеклования и текучести возрастают с увеличением времени прогревания при 140° . Эти данные однозначно подтверждают образование при прогревании физической сетки между группами COOH. Наличие такой сетки является достаточным для предотвращения кристаллизации, аналогично тому, как это происходит при образовании сетки координационных связей в полидиметилкарбоксилат-металлосилоксанах [14].

Зависимость T_c от расстояния между узлами сетки также аналогична соответствующей зависимости в сетках, образованных химическими или координационными связями. Однако проявление текучести характерно только для физических сеток и является следствием обратимого разрушения узлов при повышении температуры. Из рис. 4 видно, что это разрушение узлов происходит уже при 150° (т. е. лишь немногого выше температуры образования сетки), но под воздействием на-

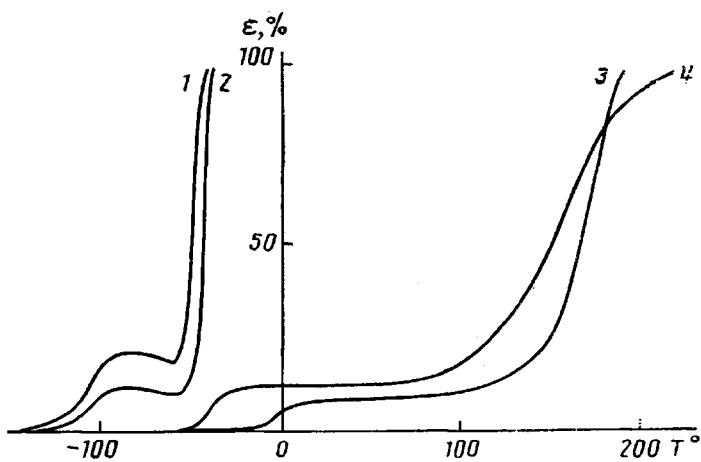


Рис. 3. Термомеханические кривые образцов ПДМКС с $n=30$ (1, 3) и $n=50$ (2, 4) в исходном состоянии (1, 2) и после прогревания 10 ч при 140° (3, 4)

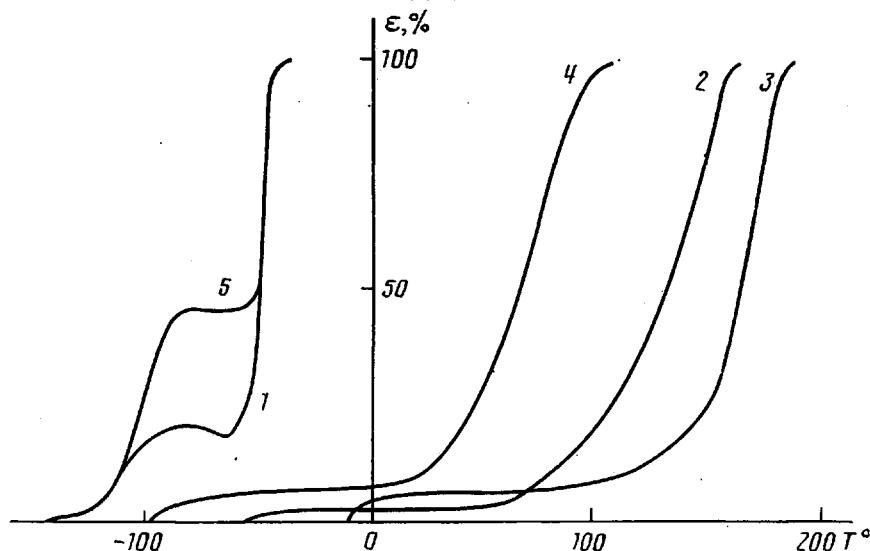


Рис. 4. Термомеханические кривые ПДМКС с $n=30$: 1 – исходный образец; 2, 3 – прогретые в течение 2 и 10 ч при 140° ; 4, 5 – образцы, выдержаные при комнатной температуре в течение 14 и 30 сут после прогревания в течение 10 ч при 140°

проявления, прикладываемого в термомеханическом эксперименте, и приводит к полному растяжению образца.

Таким образом, термообратимость образования и разрушения сетки вплоть до полного разжижения эластомера является второй особенностью процесса структурообразования ПДМКС.

Разрушение сетки происходит также при длительной выдержке прогретых образцов при комнатной температуре. Об этом можно судить по уменьшению T_c и $T_{тек}$ (рис. 4, кривая 4) и возвращению полимера в исходное состояние при длительной выдержке после прогревания (кривая 5). Постепенное смещение термомеханической кривой к исходному положению в процессе выдерживания образца при комнатной температуре отражает структурную релаксацию полимера. Эта замедленность процесса при охлаждении может быть результатом торможения процесса релаксации конформации наличием межмолекулярных связей, комплексов и кластеров, образованных группами СООН, возникших в условиях транс-конформации в процессе прогревания, которые приводят к возникновению внутренних напряжений в системе.

Величина равновесного модуля упругости и M_c для ПДМКС с разными n в зависимости от времени прогревания

Время прогревания, ч	G , кПа	$M_c \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_c}{M_p}$	G , кПа	$M_c \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_c}{M_p}$	G , кПа	$M_c \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_c}{M_p}$
	$n=30, M_p = 2441$			$n=50, M_p = 3920$			$n=80, M_p = 6150$		
2	148	16,5	7	41	60	15	—	—	—
4	—	—	—	152	16	4	102	24	4
12	260	9,5	4	164	15	4	117	21	3

Примечание. M_p — среднее значение ММ отрезка цепи между двумя группами COOH.

За процессом образования и разрушения сетки в карбоксилодержащих ПДМКС можно наблюдать также по изменению во времени равновесного модуля упругости G прогретых образцов.

Значения G в зависимости от времени прогревания для образцов с $n=30, 50$ и 80 приведены в таблице. Видно, что, во-первых, увеличение времени прогревания образца при 140° сопровождается возрастанием G , а следовательно, и частоты пространственной сетки и, во-вторых, что величина G тем выше, чем меньше расстояние между группами COOH.

Из рис. 5 следует, что зависимость модуля от времени прогревания достигает насыщения за 8–10 ч. Модуль возрастает также и при повышении температуры прогревания.

Следует отметить, что модуль упругости эластомера ПДМКС, образованного только физической пространственной сеткой, превышает модуль упругости полидиметилсилоксановой сетки, полученной химическим спиранием олигомера с $M_n=5050$ ($n=63$) по концевым группам OH [15].

Особенность образованных в процессе прогревания эластомеров состоит в том, что прогретый при 140° эластомер плавится при 165° (несколько превышающей $T_{тек}$ в термомеханическом эксперименте), а достаточно длительная выдержка при 160° приводит к образованию более устойчивого эластомера, который плавится при 185° .

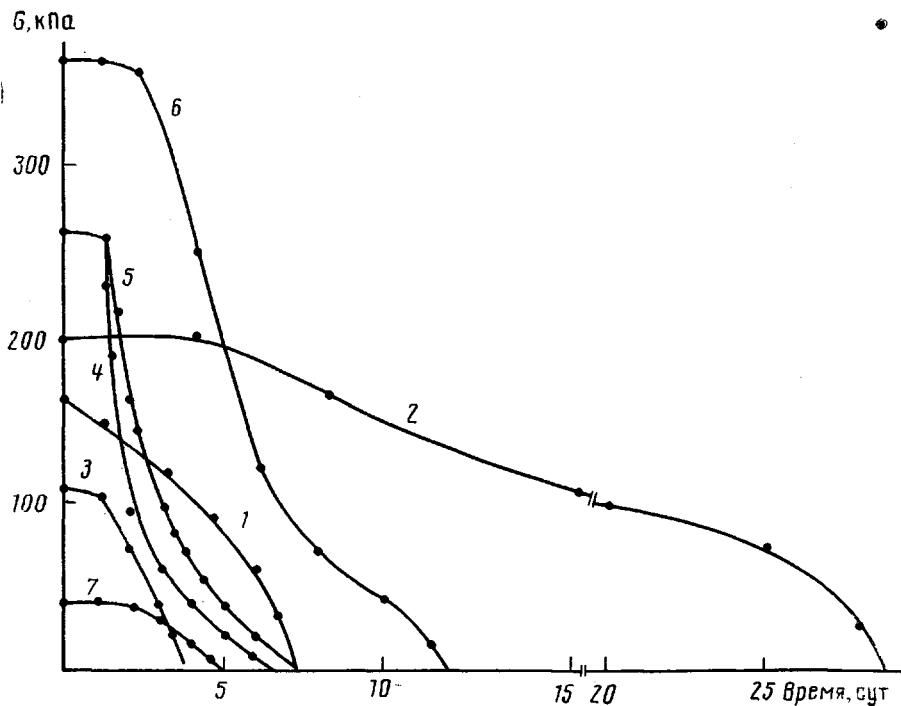


Рис. 5. Зависимость модуля упругости G ПДМКС с $n=30$ (1, 2) и $n=80$ (3–7), прогретых при 140° (1–5, 7) и 160° (6) в течение 2 (1, 3), 4 (4), 8 (2, 6, 7) и 10 ч (5). 7 – ПДМКС в смеси с ПМС-5 ($\phi=0,5$).

Потеря жесткости эластомера происходит не только при термическом воздействии, но и при выдерживании образца при комнатной температуре. Из рис. 5 видно, что уменьшение модуля упругости вплоть до нулевого значения происходит в образцах, прогретых в любых условиях, причем время этого процесса тем больше, чем больше была температура и длительность прогревания, но особенно сильно оно зависит от расстояния между группами COOH, возрастая с увеличением доли групп COOH в макромолекуле. Эти результаты полностью коррелируют с приведенными выше результатами термомеханических измерений.

Таким образом, третья особенность процесса структурообразования в ПДМКС состоит в том, что разрушение структуры протекает длительно во времени, и время релаксации конформации и разрушения узлов физической сетки при охлаждении значительно превышает время возникновения структуры при нагревании.

Разбавление исходного ПДМКС силоксановой жидкостью ПМС-5 до объемной концентрации $\phi=0,5$ (рис. 5, кривая 7) приводит к значительному понижению модуля упругости, причем переход раствора в состояние эластичного геля наблюдается уже не при температуре прогревания (140°), а даже после прогревания при достаточно длительном выдерживании образца при комнатной температуре. Это связано с тем, что температура плавления такого геля составляет 120° и при более высокой температуре связи не могут образовываться. Однако прогревание необходимо для разрыва внутримолекулярных связей, обеспечивающего возможность образования геля ниже температуры плавления.

При дальнейшем уменьшении концентрации раствора ниже 40% гель не образуется ни при каких условиях прогревания.

В таблице приведены значения M_c (молекулярная масса цепи между узлами сетки), которые были рассчитаны по уравнению статистической теории высокоэластичности¹

$$M_c = A \rho R T / G$$

Рассчитанные из измеренного значения модуля упругости M_c соопределяли с M_p (молекулярная масса между группами COOH), заданными при полимеризации. Видно, что во всех случаях M_c существенно больше, чем M_p , т. е. не все имеющиеся вдоль цепи группы COOH участвуют в формировании узлов сетки. Отношение M_c/M_p характеризует долю групп COOH, образующих узлы. Анализ изменения этого отношения указывает на то, что при небольшом времени прогревания (2 ч) с увеличением расстояния между группами COOH уменьшается доля этих групп, участвующих в формировании водородных межмолекулярных связей; с увеличением времени прогревания это различие нивелируется, и независимо от n в образовании межмолекулярных водородных связей принимает участие приблизительно каждая третья или четвертая карбоксильная группа. По-видимому, существует некая предельная величина доли групп COOH, которые могут образовывать межмолекулярные водородные связи. Это, очевидно, связано с тем, что образование таких связей уменьшает подвижность цепи и, следовательно, уменьшает возможность взаимодействия других групп COOH.

Вопрос о природе взаимодействий, обусловливающих столь необычные температурные зависимости изменения свойств ПДМКС, в значительной степени остается открытым. Трудно представить, чтобы отдельные водородные связи между двумя группами COOH разрушались столь длительно во времени. На основании приведенных выше экспериментальных данных и высказанного соображения о причине наблюдаемых явлений представляется весьма вероятным, что в процессе прогревания образуются кластеры на основе водородных связей между многими группами COOH, подобно тому, как это показано Стадлером для изучаемых им систем.

¹ Хотя полученным величинам M_c нельзя придавать абсолютного значения, поскольку в реальных системах существует ряд отклонений от предпосылок теории высокоэластичности, относительная оценка с помощью M_c также может дать существенную информацию о структуре системы.

Кроме того, следует учитывать возможное влияние влаги воздуха на гидролитическое расщепление возникших связей.

Представляет также большой интерес сопоставление изученного нами физического структурообразования со структурообразованием этого иономера при взаимодействии с ионами металлов. Все эти вопросы являются предметом нашего дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang S.-Y., Morawetz H. // Phys. Chem. 1956. V. 60. № 6. P. 782.
2. Longworth R., Morawetz H. // J. Polymer Sci. 1958. V. 29. № 119. P. 307.
3. Morawetz H., Gobran R. // J. Polymer Sci. 1955. V. 18. № 90. P. 455.
4. Otocka E. P., Kwei T. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 3. P. 244.
5. Blyler L. L. // Rubber Chem. and Technol. 1969. V. 42. № 3. P. 823.
6. Otocka E. P., Eirich F. R. // J. Polymer Sci A-2. 1968. V. 6. № 5. P. 895.
7. Stadler R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 121.
8. Stadler R., de Luca Freitas L. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. P. 773.
9. Жданов А. А., Кашутина Е. А., Щеголихина О. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1551.
10. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
11. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., 1962. 327 с.
12. Flory P., Crescenzi D., Mark J. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 146.
13. Mark J. E. // Rubber Chem. and Technol. 1973. V. 46. № 3. P. 593.
14. Кашутина Э. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1963. 121 с.
15. Васильев В. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 219 с.

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

Поступила в редакцию
25.01.91

O. I. Shchegolikhina, V. G. Vasil'ev, L. Z. Rogovina,
V. Yu. Levin, A. A. Zhdanov, G. L. Slonimskii

FEATURES OF STRUCTURE FORMATION IN CARBOXYL-CONTAINING POLYDIMETHYLARBOSILOXANES

S u m m a r y

Physico-chemical properties (viscosity, modulus of elasticity, thermomechanical properties) of polydimethylcarbosiloxanes containing side carboxyl groups separated by 30-80 siloxane units of the chain have been studied in the 20-160° temperature range. Above 80° the formation of the structure accompanied by the transition from the liquid to rubber-like state proceeds. Modulus of elasticity of a polymer and displacement of T_g and T_f increase with increase of temperature, duration of heating and content of carboxyl groups in the chain. This phenomenon has the reversible character and after long keeping of the heated elastic sample at room temperature this sample transits in the initial liquid state. Obtained results are discussed from the view-point of the change of the bond type with enhancing of temperature (transition from intra- to intermolecular hydrogen bonds) or formation of clusters in physical network points.