

УДК 541.64:532.135

# РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМИТИЛКАРБОСИЛОКСАНОВ И ПРИРОДА ОБРАЗОВАНИЯ ОБРАТИМОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ

© 1995 г. В. Г. Васильев, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков,  
О. И. Щеголихина, А. А. Жданов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 23.02.94 г.

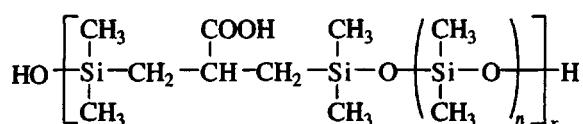
Изучена зависимость реологических свойств (вязкости, динамических модулей упругости  $G'$  и  $G''$ ) полидиметилкарбосилоксана, содержащего малое количество боковых карбоксильных групп, от температуры прогрева и времени выдержки при каждой температуре. Рассмотрены четыре температурные области структурно-реологического поведения. Приведены доказательства физической природы образующейся сетки.

При исследовании полидиметилкарбосилоксанов с малым количеством (0.5 - 2 мол. %) боковых карбоксильных групп (ПДМС-К) нами обнаружены необычные эффекты роста вязкости и образования физической сетки при повышении температуры [1].

Мы полагаем, что наиболее вероятной причиной такого необычного поведения ПДМС-К является происходящая при повышенных температурах реорганизация образовавшихся при синтезе и выделении полимера внутримолекулярных водородных связей между группами COOH в межмолекулярные.

В настоящей работе рассмотрены особенности реологического поведения ПДМС-К в процессе реорганизации водородных связей, приводящей к структурообразованию.

Синтез ПДМС-К общей формулы



описан в работе [12]. Характеристики исследуемых образцов полимера представлены в таблице. Количество групп COOH приведено в молярных

## Молекулярные характеристики образцов ПДМС-К

Число силоксановых звеньев между COOH-группами, $n$	Содержание COOH-групп, мол. %	$M_n$	$M_w$
130	0.45	21500	41100
60	0.99	16200	37200
40	1.52	-	65000

процентах и в виде величины  $n$ , равной числу силоксановых звеньев между группами COOH.

Вязкость образцов полимера измеряли в режиме постоянного напряжения сдвига на ротационном вискозиметре постоянных напряжений [3] на приборе "Instron" и с помощью виброреометра BP-74<sup>1</sup> [4].

Исходные ПДМС-К при комнатной температуре представляют собой вязкие жидкости. Повышение температуры сопровождается как обычно понижением вязкости (начальные точки на рис. 1). Установившийся режим течения достигается за 1 - 2 мин. Однако более длительное выдерживание при температурах выше 50°C приводит к постепенному росту вязкости во времени. При температурах ниже 80°C рост вязкости продолжается 4 - 6 ч, а затем прекращается, и величина вязкости стабилизируется. Это указывает на достижение (при каждой температуре) определенного уровня структурной организации в системе.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается резким ростом вязкости во времени, завершающимся образованием пространственной сетки. Из рис. 1 видно, что чем выше содержание групп COOH, тем интенсивнее протекает этот процесс. Повышение высокоэластичности в результате образования сетки водородных связей между группами COOH делает невозможным течение полимера в режиме постоянной скорости сдвига и приводит к отрыву материала от рабочих поверхностей вискозиметра. При этом эластичес-

<sup>1</sup> Измерения на виброреометре были выполнены в лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН, а на приборе "Instron" – в Институте макромолекулярной химии в г. Фрайбург (Германия).

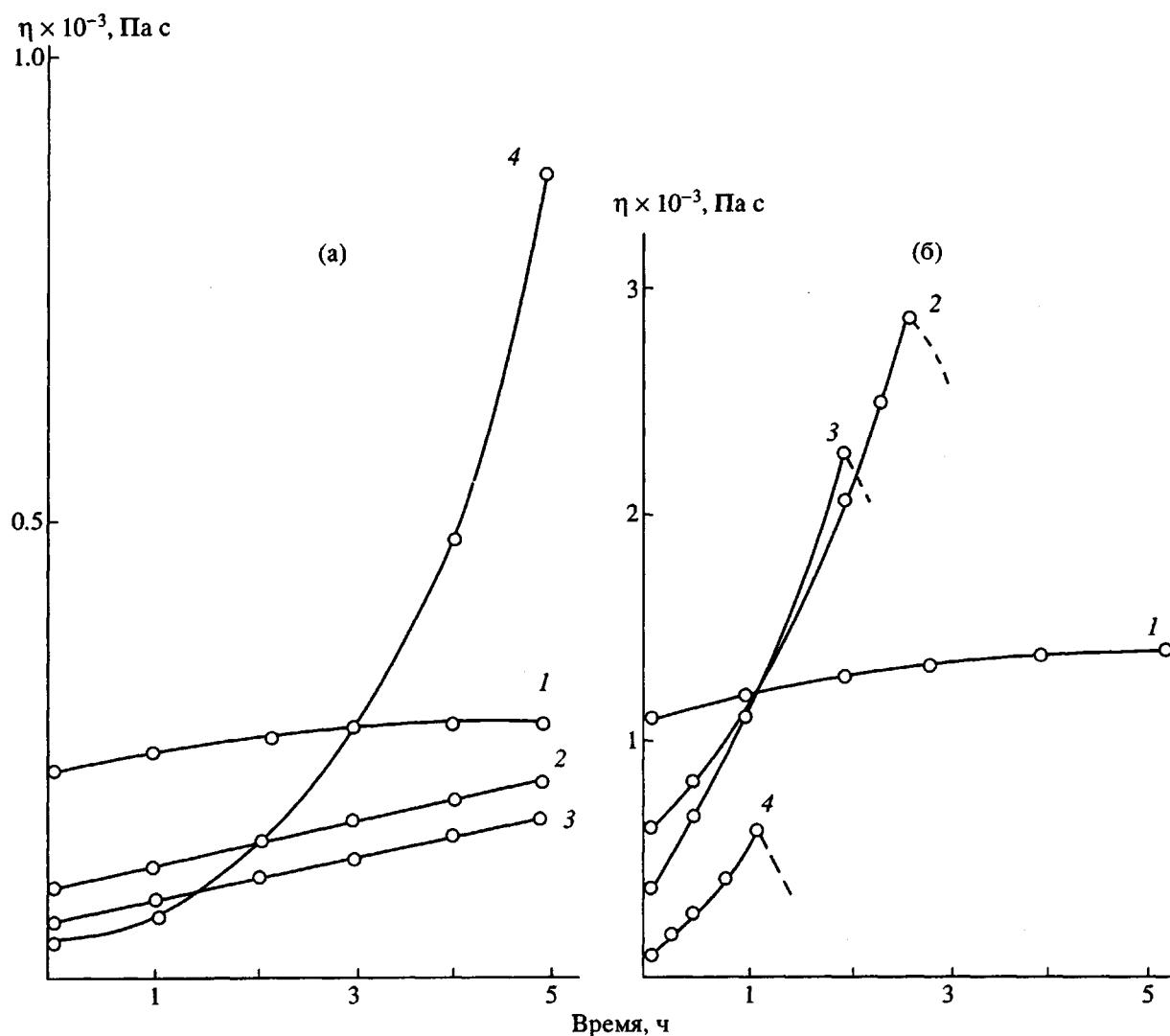


Рис. 1. Изменение во времени вязкости образцов ПДМС-К с  $n = 130$  (а) и 60 (б) при 50 (1), 80 (2), 100 (3) и 120°C (4).

кий срыв происходит тем раньше, чем выше температура. Наблюдаемое в образце с большим содержанием групп COOH уменьшение вязкости сразу после гель-точки (штриховые линии на рис. 1б) связано с тем, что срыв наступает быстрее, чем измерительная система прибора успевает зарегистрировать нарастание вязкости. В образце с меньшим содержанием групп COOH пространственная сетка не образуется за время эксперимента.

Как видно из рис. 2, скорость нарастания вязкости зависит как от температуры, так и от содержания карбоксильных групп в макромолекуле: она тем больше, чем выше температура и чем больше содержание групп COOH (меньше  $n$ ).

Из приведенных данных следует, что процессы агрегации и образования щитовой структуры начинаются при температурах выше 80°C. Тепло-

вое движение при таких температурах способствует разрушению водородных связей. Внутримолекулярные водородные связи, существующие в исходном полимере, реорганизуются в межмолекулярные. В ПДМС-К при комнатной температуре водородные связи между группами COOH в основном внутримолекулярные, о чем свидетельствует более низкое значение эффективной вязкости карбоксилсодержащего полимера по сравнению с ПДМС с той же ММ [1]. В ПДМС-К имеются и межмолекулярные водородные связи, так как энергия активации вязкого течения этого полимера (22 кДж/моль) выше, чем ПДМС (15 кДж/моль). Следовательно, в исходном полимере существует равновесие между внутри- и межмолекулярными связями. При повышении температуры равновесие начинает смещаться в сторону образования межмолекулярных связей,

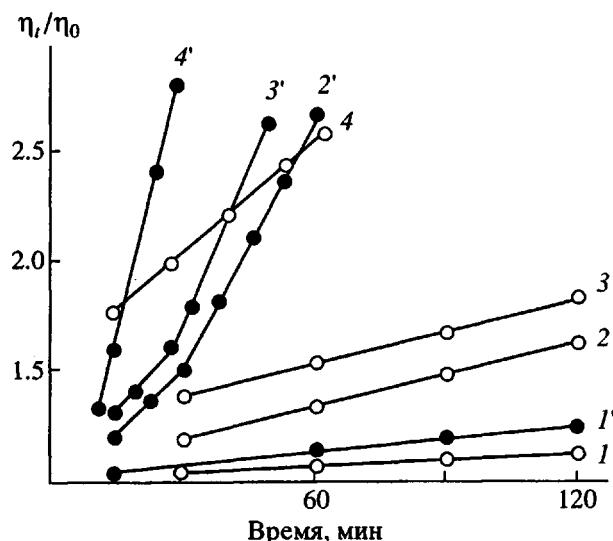


Рис. 2. Рост относительной вязкости ПДМС-К с  $n = 130$  (1-4) и 40 (1'-4') при 50 (1, 1'), 80 (2, 2'), 100 (3, 3') и 120°C (4, 4').

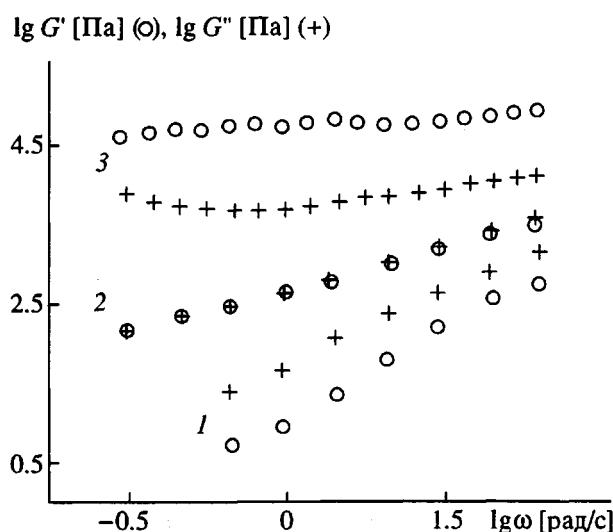


Рис. 3. Частотная зависимость  $G'$  и  $G''$  образцов ПДМС-К ( $n = 60$ ), выдержаных при  $90^\circ\text{C}$  в течение 4 (1), 8 (2) и 20 ч (3).

они начинают выступать в качестве узлов физической сетки.

Особенностью исследуемой системы является также то, что процессы перестройки структуры происходят длительно во времени. На рис. 3 продемонстрирована кинетика изменения вязкоупругих свойств ПДМС-К с  $n = 60$  при  $90^\circ\text{C}$ . Здесь предоставлены зависимости модулей упругости  $G'$  и потерь  $G''$  от круговой частоты  $\omega$ , соответствующие различным временем прогрева. В ходе структурообразования в первоначально вязкой

системе возникает упругость, далее через 6 ч происходит переход системы от поведения, характерного для упруговязкой жидкости ( $G' < G''$ ), к поведению, типичному для вязкоупругих систем ( $G' > G''$ ).

В последние годы подобный переходный тип реологического поведения широко изучен в системах, образующих как химические, так и физические гели [5-7]. В этих системах золь-гель-переход, соответствующий началу формирования пространственной сетки в среде растворителя, характеризуется кроссовером зависимостей  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ . В отличие от гелей в ПДМС-К равенство  $G'$  и  $G''$  достигается не при одной определенной частоте, а одновременно для всех  $\omega$  (зависимости 2). Процесс структурообразования завершается через 20 ч формированием плато высокоеэластичности во всем интервале частот.

Образовавшаяся таким образом пространственная сетка водородных связей достаточно устойчива к температурному воздействию. Лишь при температурах выше  $160^\circ\text{C}$  вследствие практически полной диссоциации водородных связей система переходит из высокоеэластичного в вязкотекущее состояние.

На рис. 4 представлены температурные зависимости  $G'$  сформированных при  $90^\circ\text{C}$  образцов ПДМС-К, измеренные при двух частотах: 0.05 и 20 Гц. При низкой частоте  $G'$  заметно уменьшается начиная со  $120^\circ\text{C}$  и наиболее интенсивно – при приближении к температуре начала диссоциации водородных связей ( $160^\circ\text{C}$ ) и выше нее. Такое поведение полимера является результатом развития медленных релаксационных процессов разрушения–возникновения межмолекулярных водородных связей. В результате в области низких частот (тем более при статическом режиме деформирования) в материале реализуются необратимые деформации, и система выше  $160^\circ\text{C}$  переходит в вязкотекущее состояние. Релаксационные процессы не успевают развиваться в области сравнительно высоких частот, поэтому при  $\omega = 20$  Гц падение модуля незначительно, и материал ведет себя как высокоеэластичный во всем интервале температур.

Важно отметить, что процесс структурообразования происходит и выше  $160^\circ\text{C}$ , т.е. в условиях, при которых невозможно образование стабильной пространственной сетки. На рис. 5 приведены частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  в процессе прогревания при  $200^\circ\text{C}$ . Видно, что при этой температуре не происходит образования сплошного полимера, характеризующегося наличием плато высокоеэластичности. Однако величина  $G'$  при этой температуре растет значительно быстрее, чем при  $90^\circ\text{C}$ . Уже через 1 ч после начала прогревания в системе удается зафиксировать упругую составляющую комплексного модуля (при  $20^\circ\text{C}$  величину  $G'$  при данных частотах вообще не удается измерить),

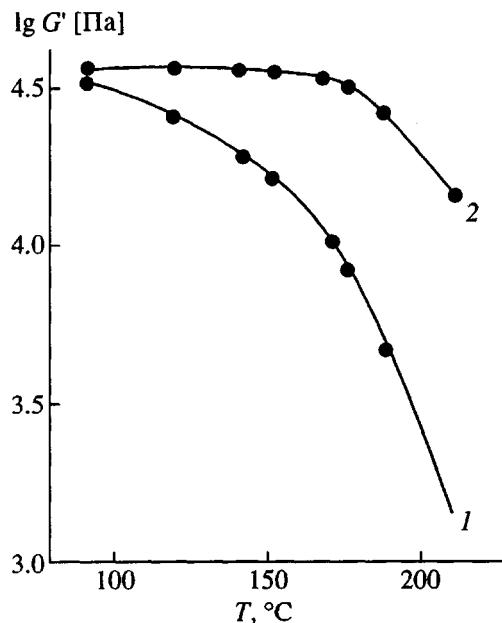


Рис. 4. Температурная зависимость  $G'$  образцов ПДМС-К ( $n = 60$ ), предварительно прогретых при  $90^\circ\text{C}$  в течение 20 ч при  $w = 0.05$  (1) и 20 Гц (2).

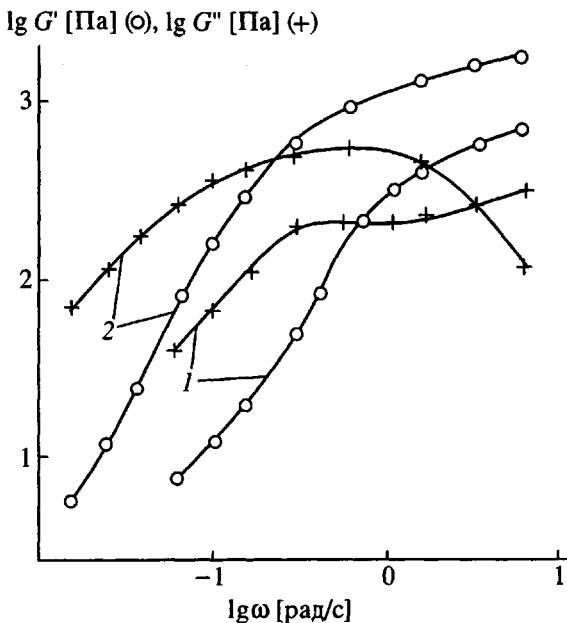


Рис. 5. Частотная зависимость  $G'$  и  $G''$  образцов ПДМС-К ( $n = 60$ ), выдержаных при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 (1) и 3 ч (2).

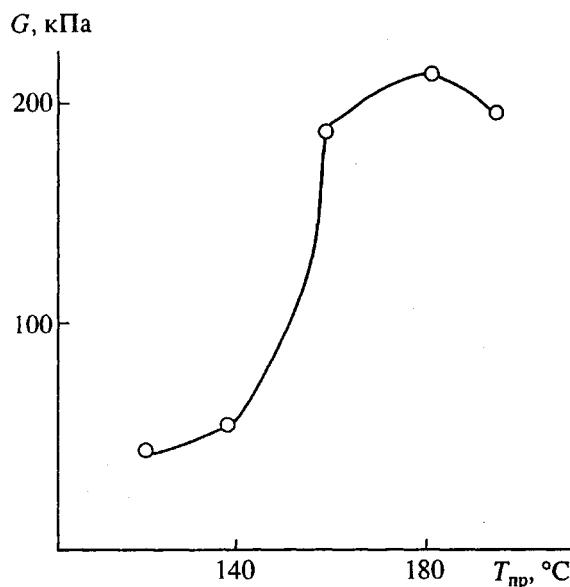


Рис. 6. Зависимость модуля упругости  $G$  образцов ПДМС-К ( $n = 130$ ), охлажденных до  $25^\circ\text{C}$  после предварительного прогревания.

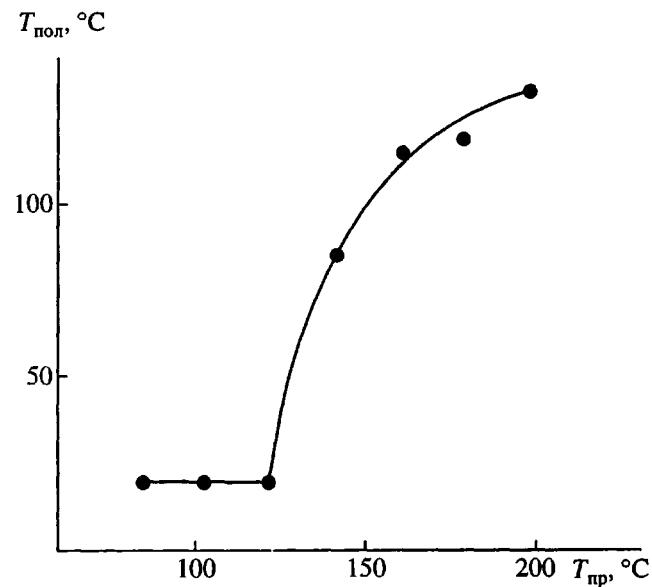


Рис. 7. Зависимость температуры начала развития необратимой ползучести образцов ПДМС-К ( $n = 130$ ) от температуры предварительного прогревания.

а через 3 ч модуль упругости  $G'$  начинает выходить на плато высокомодульности, однако лишь в области высоких частот. В то же время при низких частотах  $G''$  больше  $G'$ , т.е. система проявляет свойства, типичные для вязкоупругой жидкости. Это обусловлено малым временем жизни узлов сетки при высокой температуре,

когда сильно развиты процессы деструкции водородных связей.

Несмотря на то, что физическое состояние системы при  $20$  и  $200^\circ\text{C}$  одинаково (вязкотекучее), характер течения при этих температурах различен: при  $20^\circ\text{C}$  течение вязкой жидкости реализуется в широком интервале скоростей и напряже-

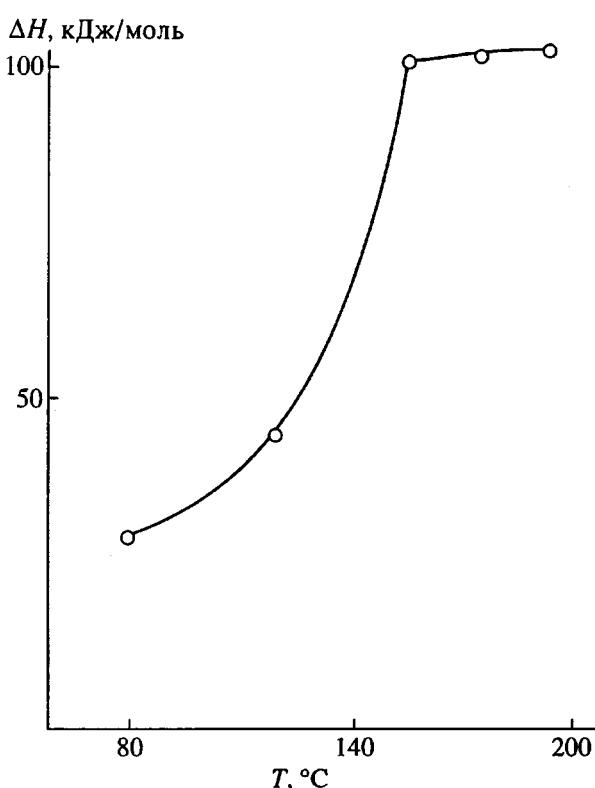


Рис. 8. Зависимость энергии активации вязкого течения предварительно прогретых, охлажденных и выдержаных при 25°C и повторно прогретых образцов ПДМС-К ( $n = 130$ ) от температуры предварительного прогревания.

ний сдвига, а при 200°C возможен лишь процесс необратимой ползучести при весьма малых скоростях сдвига. Соответственно процесс течения при этих температурах характеризуется различной величиной энергии активации вязкого течения  $\Delta H_a$ . Для области температур 20 - 80°C  $\Delta H_a = 22$  кДж/моль, а для температурного интервала 160 - 200°C  $\Delta H = 98$  кДж/моль. Можно предположить, что столь резкое изменение  $\Delta H_a$  является следствием агрегации групп COOH, протекающей при высокой температуре, в результате чего в образующиеся узлы сетки вовлечено несколько карбоксильных групп.

Таким образом, можно выделить четыре температурных интервала, обусловливающих различную степень структурной организации в ПДМС-К.

Первый интервал – область температур до 50°C, когда течение не осложняется процессом структурообразования, т.е. баланс внутри- и межмолекулярных связей смещен в сторону внутримолекулярных связей и не меняется во времени. Рост температуры приводит только к падению вязкости, которая не изменяется во времени.

Второй интервал – область температур 50 - 80°C, когда происходит незначительное увеличение числа межмолекулярных связей, но сплошная сетчатая структура не образуется. В данном случае соотношение внутри- и межмолекулярных водородных связей еще смещено в сторону внутримолекулярных. После охлаждения полимер остается в вязкотекучем состоянии.

Третий интервал – область температур 80 - 160°C. В этом интервале соотношение внутри- и межмолекулярных связей сдвинуто в сторону межмолекулярных, и процесс агрегации заканчивается образованием сплошной пространственной сетки. Течение становится невозможным, и температура недостаточно высока, чтобы разрушить образовавшиеся физические узлы. После охлаждения полимер сохраняет сетчатую структуру, модуль упругости его возрастает, что указывает на образование в процессе охлаждения дополнительных физических узлов за счет межмолекулярных связей между диссоциированными группами COOH.

Четвертый интервал – область выше 160°C. В этом интервале наиболее полно реализуются процессы диссоциации как исходных внутримолекулярных, так и образовавшихся межмолекулярных связей между группами COOH.

Из сказанного следует, что чем в большей степени разрушены все внутримолекулярные водородные связи в процессе предварительного прогревания, тем более полно должны протекать процессы образования межмолекулярных связей при охлаждении за счет ассоциации групп COOH, что должно привести к образованию физической сетки с большим числом узлов. Действительно, прогретые выше 80°C и охлажденные до комнатной температуры образцы ПДМС-К образуют эластомерные сетки, упругие свойства которых зависят от температуры и временной предыстории. На рис. 6 показана зависимость модуля упругости при 25°C от температуры предварительного прогревания. Видно, что чем выше температура предварительного прогревания, тем выше модуль упругости, хотя процесс выхода на предельное значение достигается лишь через несколько суток. Аналогично температуре предварительного прогревания на величину модуля влияет также время выдержки при каждой температуре. Увеличение времени прогревания до 6 - 8 ч способствует формированию более частой сетки.

Большая частота и прочность узлов при более высокой температуре предварительного прогревания проявляются также и в процессе ползучести сетки при повторном прогревании. Так, из рис. 7 и 8 видно, что чем выше температура предварительного прогревания, тем выше температура, начиная с которой может быть реализован процесс необратимой ползучести, и тем выше энергия активации вязкого течения, вычисленная

из температурной зависимости вязкости ползучести в том интервале температур, где происходит процесс течения. Ползучесть физической сетки ПДМС-К аналогична хорошо изученной ползучести физических гелей [8, 9], в которых данный процесс происходит по механизму разрушения и перестройки физических узлов под воздействием постоянно действующего напряжения.

Сформировавшийся сетчатый полимер может быть вновь переведен в исходное вязкотекущее состояние и без нагревания. Это происходит при взаимодействии с веществами, способными сольватировать группы COOH и разрушать водородные связи, образующие узлы сетки (спирт, вода, пиридин и т.п.). В работе [1] показано, что при комнатной температуре под воздействием атмосферной влаги происходит медленное разрушение сетки, в результате чего система переходит в вязкотекущее состояние.

Таким образом, обратимая физическая высокоэластическая сетка может быть сформирована в ПДМС-К в результате процесса структурообразования, протекающего при повышенных температурах и последующем охлаждении до комнатной температуры. Этот процесс можно рассматривать как "физическую вулканизацию" ПДМС-К, происходящую в результате реорганизации внутримолекулярных водородных связей в межмолекулярные. Модуль упругости этой сетки зависит от температурно-временной предыстории образца. Сетчатый полимер может быть об-

ратимо переведен в вязкотекущее состояние, которое, однако, в разных температурных областях имеет различную природу и реализуется двумя путями: нагреванием или воздействием сольватирующих агентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щеголихина О.И., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Левин В.Ю., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2370.
2. Жданов А.А., Кашутина Е.А., Щеголихина О.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1551.
3. Васильев В.Г., Козлов О.А., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Коллоид. журн. 1977. № 5. С. 938.
4. Исаев А.И., Кулагов А.К., Виноградов Г.В. // Сб.: Вибрационная вискозиметрия. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения института теплофизики АН СССР, 1976. С. 91.
5. Chambon F., Petrovic Z.S., MacKnight W.J., Winter H.H. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2146.
6. Winter H.H. // Discuss. Meeting. "Permanent and Transient Networks". Gomodingen: Darmstadt, 1987. P. 104.
7. Djabourov M., Leblond J., Pappon P. // J. Phys. France. 1988. V. 49. P. 333.
8. Ребиндер П.А., Иванова-Чумакова Л.В., Крус Г.И. // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 6. С. 682.
9. Григорьева В.А., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 2045.

## The Rheology of Carboxyl-Containing Polydimethylcarbosiloxanes and the Nature of Reversible Physical Network

V. G. Vasil'ev, L. Z. Rogovina, G. L. Slonimskii, V. S. Papkov,  
O. I. Shchegolikhina, and A. A. Zhdanov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract –** The dependence of rheological properties (viscosity,  $G'$  and  $G''$  dynamic elastic moduli) on temperature and heating time at particular temperature is studied. Four characteristic temperature regions for rheological behavior are considered. The arguments in favor of the physical nature of the network formed are proposed.