

УДК 532.135:678.884

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. А. ТЕМНИКОВСКИЙ,
Г. В. ВИНОГРАДОВ, Ю. Г. ЯНОВСКИЙ, В. В. БАРАНЧЕЕВА

ОБОБЩЕННЫЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ И КАРБОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В последнее время большое значение приобрели исследования вязкоупругих свойств полимеров с узким молекулярно-весовым распределением (м.в.р.). Сюда относятся гомологические ряды карбоценовых полимеров: полибутадиены (ПБ) ^(1, 2), полистиролы (ПС) ⁽³⁾, полиизопрены (ПИ) ⁽²⁾, поливинилацетаты (ПВА) ⁽⁴⁾, полиметилметакрилаты (ПММА) ⁽⁵⁾.

В данной работе круг исследований подобного рода расширяется на полимергомологический ряд полиметилфенилсилоксана (ПМФС). В работе исследовали образцы полиметилфенилсилоксанов, полученные анионной полимеризацией ⁽⁶⁾ с молекулярными весами M_w (0,25; 0,6; 1,5; 2,5; 5,0) $\cdot 10^6$, для них $M_w/M_n \approx 1,2-1,3$.

Вязкоупругие свойства ПМФС изучали методом периодического малоамплитудного деформирования на приборе для исследования динамических характеристик полимеров ⁽⁷⁾ в диапазоне круговых частот от 10^{-3} до 10^2 сек⁻¹ при температурах 20 и 100°С. Измеряли модули упругости G' и потерь G'' в зависимости от круговой частоты.

На рис. 1 представлены приведенные к 20° зависимости динамических характеристик в функции круговой частоты для образцов полиметилфенилсилоксана различных молекулярных весов. Используемый диапазон частот и температур позволил охватить области текучего и высокоэластического состояний. В области низких частот наблюдается резкое изменение величин G' и G'' от частоты, причем тангенс угла наклона кривых $G''(w)$ стремится к единице, а $G'(w)$ — к двум, что характерно для области текучего состояния полимера. При более высоких частотах на зависимостях $G'(w)$ появляется четко выраженное плато высокоэластичности, а на кривых $G''(w)$ — максимумы. Наличие плато и максимумов — типичное проявление вязкоупругого поведения полимеров узкого м.в.р. Важным является то, что впервые в настоящей работе прямыми измерениями зарегистрированы минимумы на кривых $G''(w)$, что позволяет определить положение точки минимума в зависимости от молекулярных весов полимеров, а также относительно плато на зависимости $G'(w)$.

Так же как максимумы на кривых $G''(w)$ предшествуют достижению плато высокоэластичности на зависимостях $G'(w)$, так и минимумы предшествуют области, соответствующей стеклообразному состоянию.

Для полимергомологического ряда ПМФС, так же как и для изученных ранее представителей линейных карбоценовых полимеров узкого м.в.р., высота плато и величина максимума практически не зависят ни от молекулярного веса, ни от температуры. Значения модуля упругости на плато $G'_{пл}$ и величина модуля потерь в максимуме G''_{max} для ПМФС соответственно равны $1,0-1,1 \cdot 10^9$ и $3,5 \cdot 10^5$ дн/см². Соотношение между $G'_{пл}$ и G''_{max} , установленное для ПМФС ($G''_{max}/G'_{пл} = 0,35$) близко к полученным ранее для ПБ, ПС и ПИ.

Реологическое поведение полимерной системы в конечной зоне определяют такие параметры, как начальная вязкость η_0 , коэффициент высоко-

эластичности A_G , начальный модуль высокоэластичности G_0 , которые находят из выражений:

$$\eta_0 = \lim_{w \rightarrow 0} (G''/w), \quad A_G = \lim_{w \rightarrow 0} (G'/w^2), \quad G_0 = \eta_0^2/A_G.$$

Важной характеристикой является также значение частоты $w_0^{\max}$, отвечающей максимуму на зависимости $G''(w)$. В работе ⁽¹³⁾ показано, что $w_0^{\max}$ находится в степенной зависимости от молекулярного веса. Согласно теории ⁽¹⁰⁾, эта зависимость адекватна зависимости от молекулярного веса начальной вязкости η_0 и соответственно $w_0^{\max} = BM^\alpha$. На рис. 2 представлены величины η_0 и $w_0^{\max}$ в функции молекулярного веса. Значение коэффициента α , определенное по тангенсу угла наклона прямой $\eta_0(M)$ и $w_0^{\max}(M)$,

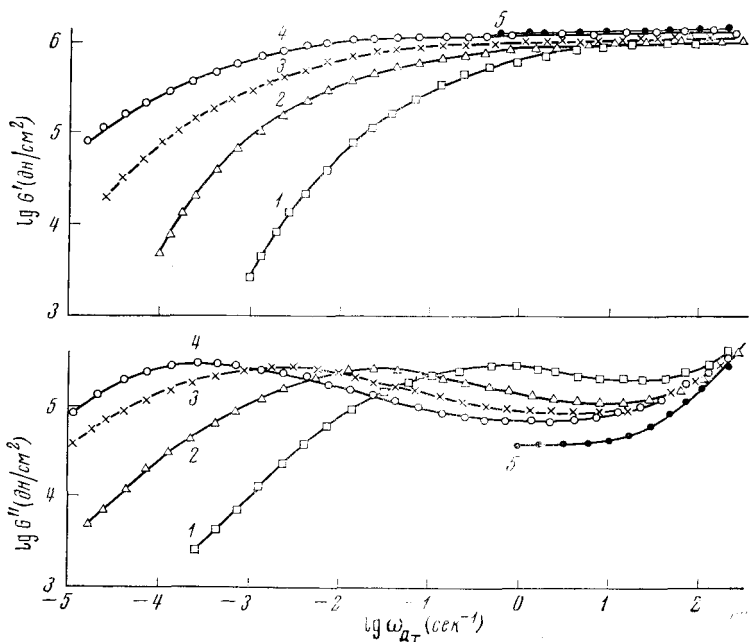


Рис. 1. Зависимость модулей упругости и потерь от круговой частоты для полистилфенилсилоксанов при 20°. Кривые для молекулярных весов ($M_e \cdot 10^{-6}$): 1 — 0,2; 2 — 0,6; 3 — 1,5; 4 — 2,5; 5 — 5,0

для ПМФС, равно 3,3, что близко к хорошо известной величине 3,4 согласно ⁽¹¹⁾ и определенным ранее значениям α для ПБ, ПС, ПИ и других полимеров.

На рис. 2 дана также зависимость $A_G = f(M)$. Важно отметить, что $A_G \sim M^{2\alpha}$. Экспериментальные данные (см. рис. 1) позволяют надежно определить величину A_G лишь из кривых 1 и 2, т. е. там, где достигается $G' \sim w^2$. Поскольку величина α известна, то зависимость $A_G(M)$ может быть экстраполирована в достаточно широком диапазоне молекулярных весов. Используя данные рис. 2 и выражение (3), было рассчитано среднее значение начального модуля G_0 , которое оказалось равным $5 \cdot 10^4$ дн/см².

Зависимость $G'_{\min}(M)$ в логарифмических координатах приближенно описывается прямой с тангенсом угла наклона $\beta = -0,6$ (рис. 2). Аналогичным образом в функции молекулярного веса изменяется и значение круговой частоты $w_0^{\min}$, отвечающей положению $G'_{\min}$ на кривой $G''(w)$, что также показано на рис. 2.

Важным параметром, характеризующим вязкоупругие свойства аморфных полимеров, принято считать молекулярный вес участка цепи между узлами флуктуационной сетки зацеплений (M_e). Величина M_e определяется

из соотношения $(^{12}) M_e = K\rho(RT/G'_{пл})$, где ρ — плотность, $G'_{пл}$ — модуль упругости на плато высокоэластичности, K — коэффициент, принимаемый обычно равным единице. Значение M_e , определенное для ПМФС в настоящей работе, приведено в табл. 1; для остальных полимеров оно было рассчитано из зависимостей $G'(w)$, согласно работе $(^{1-7})$.

Ранее была высказана точка зрения $(^{13})$, что величина M_e может быть использована для нормирования молекулярного веса полимеров, так что величина M/M_e может качественно характеризовать их вязкоупругое поведение. Возникает естественный вопрос, можно ли величину M_e или какой-либо другой связанный с этой величиной параметр использовать для количественного сопоставления вязкоупругого поведения полимеров разных полимергомологических рядов, подобно тому, как например, это делалось в работе $(^{14})$? При такого рода сопоставлении свойств полимеров следует также учитывать удаленность данного состояния от температуры стеклования. Таким образом находят соответственные состояния в рядах полимеров по молекулярным весам и шкале температур.

Совмещение функций $G'(w)$ и $G''(w)$ для всех перечисленных случаев полимергомологических рядов удается достичь при следующих условиях нормирования: модули упругости и потерь — соответственно по их значениям на плато и в точках максимума, молекулярные веса по значению $M_m = M_e/M_0$, где M_0 — молекулярный вес мономерного звена, температура сравнения выбирается на 100° выше температуры стеклования. Все перечисленные параметры указаны в табл. 1, а результаты предложенного нормирования приведены на рис. 3. При рассмотрении данных табл. 1 обращает на себя внимание то, что M_e для ПМФС

и ПДМС имеют близкие значения, кроме того, близкие значения M_e отмечаются также для ПМФС и ПС.

Судя по известным данным для карбоцепных полимеров, величина M_e , по крайней мере качественно, находится в обратной связи с гибкостью полимерных цепей макромолекулы. Однако из данных табл. 1 следует, что величина M_e (равно как и Z_e — число атомов в главной цепи, отвечающее M_e) в действительно-

сти не может служить простой мерой кинетической гибкости полимерной цепи, так как очевидно, что ПДМС отличается большей гибкостью по сравнению с ПМФС и неизмеримо более высокой гибкостью по сравнению с ПС, хотя для всех них M_e имеет близкое значение. Вместе с тем для аморфных полимеров нет основания отказываться от концепции флуктуационной сетки зацеплений. Тогда это означает, что величина M_e (или Z_e), характеризующая расстояние между узлами зацеплений и соответственно плотность флуктуационной сетки, определяется не только кинетической гибкостью

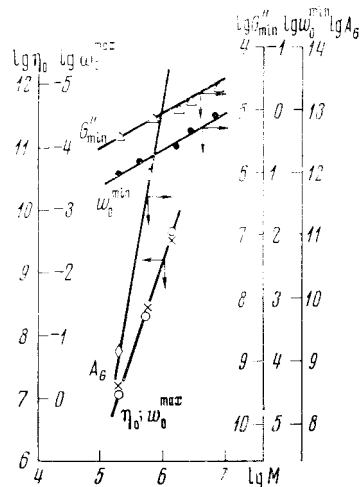


Рис. 2. Зависимость важнейших вязкоупругих характеристик полиметилфенилсилоксанов от молекулярного веса при 20° . η_0 в пз, $\omega_0^{\max}$ и $\omega_0^{\min}$ в сек $^{-1}$, $G''_{\min}$

в дн/см 2 , A_g в дн·сек 2 /см 2

Таблица 1

Поли- мер	$M \cdot 10^{-5}$	M_e	$M_e \cdot 10^{-3}$	M/M_e	M_m	$(M/M_m) \cdot 10^{-3}$	$T_s, ^\circ K$
ПМФС	2,70	136	23,0	12	170	1,6	346
ПДМС	5,36	74	22,5	24	300	1,8	250
ПБ	1,02	54	3,45	29	64	1,6	280
ПИ	1,85	68	7,0	26	103	1,8	300
ПММА	2,10	100	13,0	16	130	1,6	478
ПВА	2,30	100	14,5	16	145	1,6	405
ПС	3,51	104	20,0	17	190	1,8	473

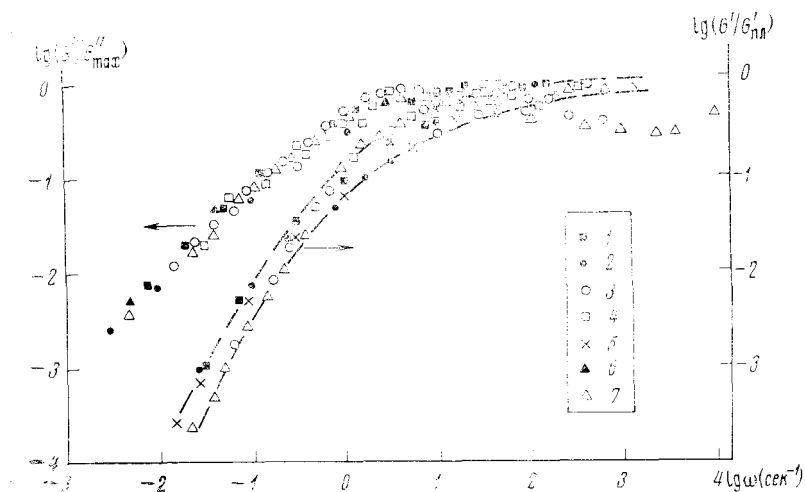


Рис. 3. Обобщенные характеристики вязкоупругих свойств полимеров с узким м.в.р.: 1 — ПМФС, 2 — ПДМС, 3 — ПБ, 4 — ПИ, 5 — ПММА, 6 — ПВА, 7 — ПС

полимерной цепи. Из сказанного следует, что представленное на рис. 3 обобщение вязкоупругих свойств карбоцепных полимеров и силоксанов никоим образом не может рассматриваться как приведение их к эквивалентному состоянию по гибкости цепей, а только по плотности флуктуационной сетки зацеплений и равноудаленности от температуры стеклования.

Институт тонкой химической технологии

Поступило

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР
Москва

16 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и др., J. Polymer Sci., A-2, т. 10, 1061 (1972).
- ² Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и др., Высокомолек. соед., т. 14 (A), 2425 (1972).
- ³ S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, № 3, 3 (1970). ⁴ В сб.: Физическая химия полимеров за рубежом, М., «Мир», 1970, стр. 282. ⁵ N. I. Mills, Europ. Polymer J., № 5, 682 (1969). ⁶ T. Kawaioka, S. Ueda, J. Polymer Sci. A, v. 3, 2947 (1969).
- ⁷ I. L. den Otter, Докт. дисс., TNO, Delft, 1970. ⁸ К. А. Андрианов и др., ДАН, т. 189, № 2, 311 (1969). ⁹ Л. П. Ульянов, В. М. Неймарк и др., Зав. лаб., № 11, 1902 (1973).
- ¹⁰ В. Н. Покровский, Ю. Г. Яновский, Докл. на VI Международн. конгрессе по реологии, Лион, 1972. ¹¹ T. G. Fox, S. Gratch, S. Loshak, Rheology, v. 1, N. Y., 1956.
- ¹² Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, М., ИЛ, 1963. ¹³ Г. В. Виноградов, В сб.: Итоги науки и техники, сер. Химия и технол. высокомолек. соед., № 5, М., ВИНТИ, 1974, стр. 130. ¹⁴ А. Я. Малкин, Е. А. Дзюра, Г. В. Виноградов, ДАН, т. 188, 1328 (1969).