

УДК 678.01 : 54+678.84

**РЕАКЦИИ СПИВАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ
ПОЛИСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
 γ -ИЗЛУЧЕНИЯ**

И. Я. Поддубный, С. В. Аверьянов

Радиационная вулканизация полисилоксанов и полигетеросилоксанов оказалась одним из наиболее перспективных направлений в модификации свойств каучуков под действием ионизирующих излучений.

Ранее было выявлено влияние структуры вулканизационной сетки радиационных вулканизаторов этих каучуков, введения соединений металлов переменной валентности и галогенированных полимеров, а также условий облучения на свойства соответствующих резин [1—5]. При этом была показана возможность получения особо высокотермостойких радиационных вулканизаторов обычных силоксановых каучуков (СКТ, СКТВ) и гетеро-(бор-, фосфор-, борфосфор-) силоксановых каучуков.

В настоящей работе изучалось влияние природы боковых групп при атоме кремния, а также наличия и природы гетерозвеньев в основной цепи на эффективность радиационной вулканизации ненаполненных и наполненных силоксановых каучуков и на термостойкость соответствующих резин.

Объектами исследования являлись полидиметилсилоксан, полисилоксаны, содержащие метилвинил-, метилфенил-, дифенил- и диэтилсилоксановые звенья, а также полигетеросилоксаны с атомами бора, фосфора, титана и алюминия в основной цепи *. Молекулярный вес исследованных полимеров был равен 400—500 тыс. Методика подготовки образцов, конструкция и характеристика источника γ -излучения Co^{60} описаны ранее [1, 4].

Результаты и их обсуждение

Эффективность радиационного спшивания для ненаполненных каучуков характеризовалась величиной равновесного модуля, пропорционального густоте образующейся вулканизационной сетки (плотность спшивания).

В качестве меры эффективности радиационного спшивания было выбрано отношение величин равновесных модулей вулканизаторов данного полимера и полимера, принятого за эталон, при дозе облучения, соответствующей оптимальным физико-механическим показателям эталона. Таким эталонным полимером является полидиметилсилоксан, оптимальная доза облучения для которого оказалась равной 9,4 *Мрад*.

На рис. 1 показана зависимость изменения равновесного модуля от дозы облучения для ненаполненных полидиметилсилоксана и поливинил-

* Синтез полигетеросилоксанов был осуществлен В. Н. Грубер с сотр. методом гидролитической поликонденсации [6].

метилсиликсанов, содержащих различные количества винильных групп. Из этого рисунка следует, что для всех исследованных полимеров наблюдается линейный рост равновесного модуля с увеличением дозы облучения, причем угол наклона прямых «модуль — доза» для полидиметил- и метилвинилсиликсанов, содержащих от 0,1 до 0,5 мол.% винильных групп, одинаков. Несколько быстрей возрастает равновесный модуль с дозой у каучука, содержащего 1 мол.% винильных звеньев, что связано, по-видимому, с тем, что в этом полимере указанные звенья распределены менее равномерно.

Полученные данные позволяют также сделать вывод о существенном влиянии содержания винильных групп в полисиликсанах на эффективность их радиационного спшивания. Однако это влияние, очень значительное при сравнительно небольшом содержании винильных звеньев (0,1 мол.%), уменьшается при дальнейшем увеличении их числа и при 0,5—0,6 мол.% зависимость эффективности спшивания полиметилвинилсиликсанов от содержания в них винильных групп достигает насыщения.

Указанный эффект насыщения объясняется, по-видимому, тем обстоятельством, что независимо от наличия в полисиликсане винильных групп в количестве, большем некоторого предельного, характерного для полимеров данного типа, в образовании вулканизационной сетки, соответствующей оптимуму физико-механических показателей радиационных вулканизаторов, участвует только их ограниченная доля. С увеличением содержания в полимере винильных

Рис. 1. Изменение равновесного модуля при γ -вулканизации пепеналленных полисиликсанов:

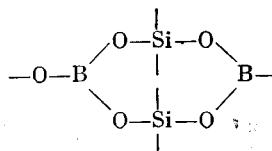
1 — СКТ; 2 — СКТВ-0,1; 3 — СКТВ-0,4;
4 — СКТВ-0,5; 5 — СКТВ-1,0

групп выше оптимального повышается вероятность их «блочного» распределения, что может способствовать возникновению при облучении внутримолекулярных циклов, а также нескольких поперечных связей в пределах данного блока. В последнем случае, однако, число эффективных поперечных связей, влияющих на величину равновесного модуля, не будет равно общему числу спивок, так как наличие нескольких поперечных связей в одном блоке практически не изменит среднего значения молекулярного веса отрезка цепи между узлами сетки (M_c).

Следует указать, что эффект насыщения для сходных полимеров отмечался и другими авторами [7], однако полученные ими данные не позволили выявить то содержание винильных групп в полимере, которое обеспечивает получение вулканизаторов с оптимальными физико-механическими показателями при относительно низких дозах облучения.

Данные об относительной эффективности радиационного спшивания полисиликсанов различного строения приведены в таблице, из которой следует, что наличие фенильных групп в полимере существенно снижает эффективность спшивания. Это обстоятельство, несомненно, связано с повышением вероятности переноса возбуждения или ионизации вдоль главной цепи путем миграции электрона в фенильные группы, где его энергия рассеивается [8]. Еще большее влияние на эффективность спшивания оказывает наличие в полисиликсане звеньев, содержащих некоторые гетероатомы, например, такие как бор, фосфор и титан. Последнее явление может быть объяснено тем, что повышение ионного характера связей в глав-

ной цепи при введении гетероатомов должно способствовать повышению вероятностей явлений переноса при облучении. При этом, учитывая возможность наличия отдельных циклических структур в полигетеросилоксанах, например, типа



в полиборсилоксанах [9], следует, вероятно, допустить возможность рассеяния энергии указанными циклами.

При изучении радиационной вулканизации полисилоксанов, содержащих активные наполнители, в качестве меры эффективности спшивания была выбрана доза облучения, отвечающая оптимуму физико-механических показателей (истинной прочности*). Было установлено, что оптимум вулканизации насыщенных аэросилилом и соединением металла переменной валентности полимеров достигается при следующих дозах облучения: СКТ — 10,2; СКТВ — 0,1—7,4; СКТВ — 0,5—5,6; полиалюмосилоксан — 14,5; СКТФ (7 мол. % фенилметилсилоксановых звеньев) — 15,3; СКТДФ (8 мол. % дифенилсилоксановых звеньев) — 24,2; полибортитансиликсан — 25,2; полиборфосфорсиликсан — 29; полиборфосформетилфенилсиликсан — 34 Мрад. Как следует из этих данных, введение большинства гетероатомов, как правило, приводит к снижению эффективности вулканизации наполненных полимеров.

Таким образом, установленные общие закономерности зависимости эффективности радиационного спшивания от содержания в полимере vinylных и фенильных групп и гетероатомов, характерные для ненаполненных полисилоксанов, сохраняются и в случае наполненных смесей.

На рис. 2 представлены кривые зависимости оптимальной дозы вулканизации для наполненных фенилметил- и дифенилсилоксановых каучуков от содержания соответствующих звеньев в полимерной цепи. Из приведенных данных следует, что с увеличением содержания ароматических групп в полимере доза, необходимая для достижения оптимума вулканизации, закономерно возрастает.

При этом выявилось очень интересное обстоятельство: при одинаковом суммарном содержании ароматических групп в полимерах оптимальная доза для полидифенилсилоксанов оказывается более высокой, чем для полифенилметилсилоксанов.

Этот факт свидетельствует о том, что степень рассеяния поглощенной энергии излучения фенильными кольцами в полисилоксанах определяется не только их общим содержанием в полимере, но и их взаимным расположением. При этом наличие двух фенильных групп в пределах одного мономерного звена способствует более эффективному рассеянию энергии,

* Истинная прочность (T_b) равна разрывной прочности, отнесенной к площади сечения образца в момент разрыва, и определяются по уравнению $T_b = [(100 + E) / 100] \cdot T_i$, где T_i — прочность, относящаяся к начальному поперечному сечению, а E — относительное удлинение (%).

Относительная эффективность радиационного спшивания ненаполненных полисилоксанов
(доза облучения на воздухе 9,4 Мрад)

Полисилоксан	Модуль, кГ/см ²	Эффективность спшивания
Диметил	0,281	1,0
Метилвинил- (0,1 мол. %)	0,508	1,81
То же (0,4 мол. %)	0,562	2,0
» (0,5 мол. %)	0,571	2,03
» (1,0 мол. %)	0,582	2,07
Диэтил-(8 мол. %)	0,307	1,07
Фенилметил-(7 мол. %)	0,186	0,66
Диметил, содержащий гетероатомы бора и фосфора	0	0

чем в случае соответствующих количеств фенильных групп, связанных с различными атомами кремния вдоль цепи.

Введение небольших количеств винильных групп в полифенилсилоксаны способствует заметному повышению эффективности радиационного сшивания этих полимеров. На рис. 2 (кривая 3) приведены соответствующие данные для полидифенилсилоксанов, содержащих $\sim 0,1$ мол. % ви-

нильных групп. Это является важным доказательством того, что в рассматриваемом случае радиационное сшивание в первую очередь идет по винильным группам.

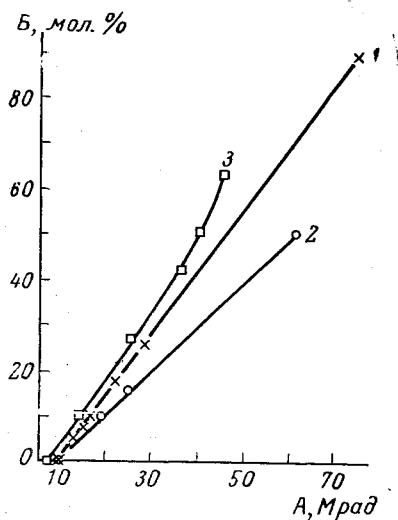


Рис. 2

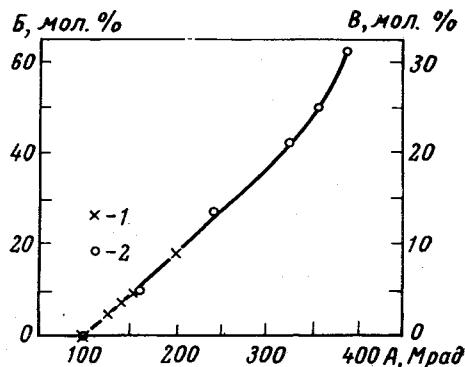


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость оптимальной дозы (A) γ -вулканизации наполненных метилфенил- и -дифенилсилоксановых полимеров от содержания в них ароматических групп (B):

1 — полиметилфенилсилоксаны, 2 — полидифенилсилоксаны, содержащие винильные группы

Рис. 3. Радиационная стойкость (A) полисилоксанов, содержащих ароматические группы:

1 — полиметилфенилсилоксаны, 2 — полидифенилсилоксаны, содержащие винильные группы.
Б — Содержание метилфенилсилоксановых звеньев в полимере, В — содержание дифенилсилоксановых звеньев в полимере

С приведенными выше данными об оптимальных дозах вулканизации метилфенил- и дифенилвинилсилоксановых каучуков коррелируют данные о радиационной стойкости* этих полимеров (см. рис. 3). Таким образом, величина оптимальной дозы может в известной мере служить характеристикой радиационной стойкости силиконовых полимеров. Все рассмотренные выше данные свидетельствуют о существенном влиянии строения силиконовых полимеров на радикальные процессы их радиационного структурирования и связанную с ними радиационную стойкость.

В связи с полученными выводами естественно было предположить наличие закономерной связи между строением полисилоксанов и их вулканизаторов и их стабильностью по отношению к радикальным процессам деструкции и структурирования при воздействии высоких температур. Установление такой связи позволило бы производить рациональный синтез полимеров, обеспечивающих возможность создания термостойких резин. Для характеристики термостойкости резин на основе различных полимеров было выбрано время теплового старения при данной температуре, в течение которого вулканизат сохраняет минимум эластических свойств (относительное удлинение, равное 50 %).

* Радиационная стойкость определяется как предельная доза облучения ($Mрад$), при которой вулканизаты сохраняют минимальные эластические свойства (относительное удлинение, равное 50 %).

На рис. 4 в логарифмических координатах приведены данные для радиационных вулканизатов полисилоксанов различного строения. Из этих данных следует, что по термостойкости резин полимеры располагаются в следующий ряд: СКТ < СКТВ-0,1 < полиалюмосилоксан < СКТФ < < полибортитансилоксан < полиборфосфорсилоксан < полиборфосформетилфенилсилоксан. Интересно отметить, что этот ряд практически соот-

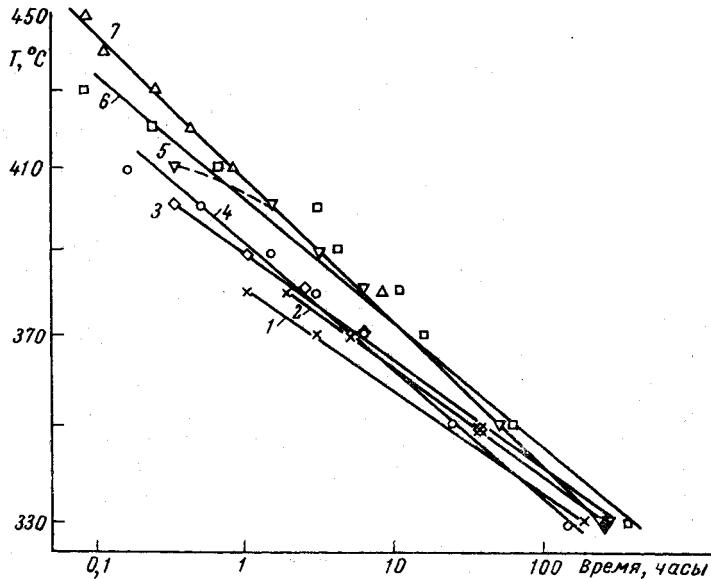
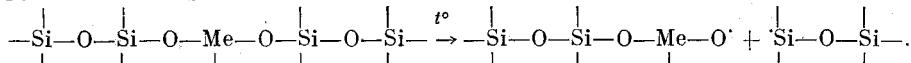


Рис. 4. Время старения γ -вулканизатов полисилоксанов при тепловом старении на воздухе при различных температурах:
1 — СКТ; 2 — СКТВ-0,1; 3 — полиалюмосилоксан; 4 — СКТФ; 5 — полибортитансилоксан; 6 — полиборфосфорсилоксан; 7 — полиборфосформетилфенилсилоксан

ветствует обратному ряду эффективности радиационной вулканизации. Выпадает из этого ряда лишь СКТВ-0,1, что связано с отмеченным выше особым характером участия винильных групп в процессе радиационного сшивания.

Из рис. 4 следует также, что зависимость между логарифмом времени теплового старения, соответствующего сохранению минимума эластичности, и логарифмом температуры в сравнительно широком интервале носит почти линейный характер. На основании этих данных для вулканизатов исследованных полимеров представляется возможным рассчитать допустимое время их эксплуатации при умеренно и предельно высоких температурах.

Более высокая термостойкость радиационных вулканизатов полигетеросилоксанов ($420-430^\circ$ на воздухе), по сравнению с вулканизатами СКТ и СКТВ ($370-380^\circ$), может быть объяснена ингибирующим действием гетероатомов (Me) по отношению к цепным радикальным процессам деструкции цепи при высоких температурах:



При этом более полярная и прочная связь $-\text{Me}-\overset{|}{\text{O}}-$ стабилизует связь $\equiv\text{Si}-\overset{|}{\text{O}}-$ и препятствует распространению разрывов цепи далее гетеросодержащего звена при высоких температурах. Как было показано в общем виде для других полимеров [10], на разрыв связи $\equiv\text{Si}-\overset{|}{\text{O}}-$, находящейся в непосредственной близости от звена полимерной цепи, содержащего гетероатом, должна быть затрачена не только энергия, выделяю-

щаяся при ее образовании, но и дополнительная энергия, равная разности внутренних энергий радикалов $\sim \text{Si}^\cdot$ и $\cdot\text{O}-\text{Me}-$.

Увеличение стойкости силоксановых резин к тепловому старению при высоких температурах имеет место также при замене части присоединенных к атому кремния метильных групп на фенильные, причем механизм указанного явления, очевидно, аналогичен описанному выше. Как следует из рис. 4, введение фенильных групп в полигетеросилоксан, содержащий атомы бора и фосфора, позволяет повысить термостойкость соответствующего радиационного вулканизата на 20—25°.

Для подавления radicalных процессов деструкции, кроме метода введения в состав резиновой смеси соединений, препятствующих развитию указанных процессов, описанных нами ранее [2, 3], представлялось целесообразным проведение совулканизации высокомолекулярного полисилоксана с низкомолекулярным, взятым в количествах, заметно не влияющих на физико-механические показатели резин. При этом имелось в виду, что при совулканизации в вулканизационной сетке будут образовываться низкомолекулярные ячейки, которые содержат большое число молекул.

В протекающих при высоких температурах radicalных процессах деструкции и структурирования эти ячейки должны играть роль «жертв» и соответственно способствовать сохранению регуляристи основной вулканизационной сетки, ответственной за физико-механические показатели вулканизатов при воздействии высоких температур. Действительно, радиационной совулканизацией резиновых смесей на основе силоксанового каучука СКТВ, содержащего известное количество низкомолекулярного полимера (молекулярный вес 10—20 тыс.), было достигнуто получение вулканизатов, стойких до 420° в течение 5 мин., что на 50° выше, чем у известных ранее.

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить влияние состава полимера на сравнительную эффективность радиационной вулканизации полисилоксанов и полигетеросилоксанов, установить зависимость термостойкости вулканизатов на основе полисилоксанов от строения последних и рекомендовать метод дальнейшего существенного повышения их термостойкости.

Полученные данные свидетельствуют о существенной роли процесса вулканизации в решении проблемы получения высокотермостойких резин.

Выводы

Изучено влияние природы боковых групп при атome кремния, а также наличия и природы гетерозвеньев в основной цепи на эффективность вулканизации ненаполненных и наполненных силоксановых каучуков под действием γ -излучения. Проведенное исследование позволило установить зависимость термостойкости вулканизатов на основе полисилоксанов от строения последних и рекомендовать метод дальнейшего существенного повышения их термостойкости. Обсужден возможный механизм описанных явлений.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
26 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Поддубный, В. Н. Карцев, С. В. Аверьянов, Ю. В. Тренке, Л. А. Аверьянова, В. Ф. Евдокимов, Каучук и резина, 1960, № 9, 5.
2. И. Я. Поддубный, С. В. Аверьянов, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 563.
3. И. Я. Поддубный, С. В. Аверьянов, Л. А. Аверьянова, Докл. АН СССР, 139, 651, 1961.

4. С. В. Аверьянов, И. Я. Поддубный, Ю. В. Тренке, Л. А. Аверьянова, Каучук и резина, 1961, № 12, 1.
 5. С. В. Аверьянов, И. Я. Поддубный, Ю. В. Тренке, Л. А. Аверьянова, Каучук и резина, 1963, № 8, 1.
 6. В. Н. Грубер, Б. И. Паниченко, Л. С. Мухина, Т. А. Михайлова, Высокомолек. соед., 4, 1042, 1962.
 7. D. J. Fischer, R. G. Chaffee, E. L. Warrick, Rubber Age, 88, 77, 1960.
 8. M. Koike, J. Phys. Soc. Japan, 18, 387, 1963.
 9. R. L. Vale, J. Chem. Soc., 1960, 2252.
 10. Г. П. Белоповская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Докл. АН СССР, 128, 4179, 1959.
-

REACTIONS OF CROSSLINKING IN POLYSILOXANE CHAINS OF DIFFERENT STRUCTURE BY ACTION OF γ -RADIATION

I. Ya. Poddubnyi, S. V. Averyanov

Summary

The object of this work is to investigate the effect of side-group type at Si-atom and the presence and nature of hetero units in the main chain on the γ -radiation vulcanization efficiency of both filled and unfilled siloxane rubbers. The relation between the structure and heat-resistance of polysiloxane has been determined and the method of further increasing of polysiloxane rubber heat-resistance now can be recommended. Possible mechanism of reactions is discussed. Our results confirm the importance of vulcanization as one of the ways to solve the problem of high-resistant elastomer production.