Том (А) XI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 10
1969

УДК 678.01:53:678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. Ш. Ягфаров, В. С. Ионкин, З. Г. Гизатуллина

Полиорганосилоксаны (ПОС) характеризуются весьма низкой прочностью, что обусловлено слабыми силами межмолекулярного взаимодействия [1, 2]. В отличие от других резин сшивка ненаполненного ПОС очень мало увеличивает как прочность, так и относительное удлинение. Основную роль в повышении прочности силоксановых резин играют наполнители. Например, введение в резину на основе полидиметилсилоксанов (ПДМС) активных наполнителей типа аморфных кремнеземов увеличивает относительное удлинение до 700% и выше. Однако, несмотря на огромное значение наполнителей для ПОС, механизм их действия до сих пор не вполне ясен. Предполагается, что взаимодействие наполнителя ПОС зависит от его структуры, характера поверхности, в особенности от числа и типа присутствующих в нем реакционноспособных групп, а возможно, и от других, еще не установленных факторов. При этом может происходить разрыв полимерной цепи наполнителем и конденсация силанольных групп с такими же группами полимера. Иногда при действии наполнителя у ПОС появляются свойства резины до введения сшивающего агента [3—5].

Некоторые стороны механизма взаимодействия наполнителя и полиорганосилоксана рассмотрены в работе [6], авторы которой пришли к выводу о наличии между полимером и наполнителем связи энергетически такого же порядка, как водородные связи. Доля этих связей в создании общей прочности не превышает 15—20%. Следовательно, механизм усиления не сводится только к наличию этих связей.

Необходимо отметить, что работ, посвященных изучению влияния наполнителя на свойства ПОС, крайне мало. В литературе практически отсутствуют данные о влиянии наполнителя на другие свойства ПОС, кроме физико-механических.

Процессы, происходящие при наполнении, изучены в настоящее время в основном для аморфных полимеров. Имеется лишь сравнительно небольшое количество работ, посвященных исследованию взаимодействия наполнителя и кристаллизующегося полимера [7]. Причем при исследовании одних полимеров было установлено, что химически не реагирующие с полимером наполнители не влияют на первичную структуру кристаллов [8], при исследовании других — обнаружено влияние наполнителя как на вторичную, так и на первичную структуру [9]. Выяснение природы этого взаимодействия, имеющего существенное значение в процессе усиления полимера, требует, очевидно, дополнительных систематических исследований. В связи с изложенным выше этот вопрос для полисилоксанов является особенно актуальным.

В данной работе предпринято исследование влияния различного количества добавок наполнителя на теплоемкость и величину тепловых эффектов фазовых превращений полидиметилсилоксанов.

В качестве исследуемого полимера был выбран ПДМС промышленного типа СКТВ мол. вес 530 000, с содержанием винильных групп 0,5%. ПОС с молекулярным весом такого порядка часто используются в настоящее время в производстве [5]. Наполнителем служил промышленный аэросил, представляющий собой коллоидную кремнекислоту состава $SiO_2 \cdot nH_2O$ и являющийся активным наполнителем для ПОС. Наполнитель вводили в ПДМС методом холодного вальцевания. Продолжительность вальцевания составляла 10 мин. Таким путем были получены образцы с содержанием 10, 30 и 50 вес. ч. наполнителя на 100 вес. ч. полимера.

Теплоемкости и тепловые эффекты фазовых превращений измерялись на установке количественной термографии, ранее использованной нами для исследования ПДМС в работе [10]. Навеска образцов для определения тепловых величин составляла при измерении теплоемкостей 0,3000 *г*, в остальных случаях 0,4295 и 0,4785 *г*.

Полимер с введенным наполнителем перед опытом охлаждали в жидком азоте, затем в установке количественной термографии равномерно нагревали со скоростью 2,4° / мин. Погрешность определения тепловых величин составляла 0,3—0,4%.

Теплоемкости образцов ПДМС с различным содержанием наполнителя и теплоемкости аэросила

T, °C	Теплоемкость смеси ПДМС с наполнителем, *дж/г·град*				Теплоемкость наполнителя (аэросила), *дж/г·град*
	содержание наполнителя в вес. ч. на 100 вес. ч. полимера				
	0	10	30	50	
—140	0,980	0,904	0,882	0,842	0,527
—136	0,985	0,911	0,887	0,847	0,528
—132	0,992	0,917	0,892	0,853	0,532
—128	0,998	0,922	0,896	0,858	0,536
—126	1,026	0,939	0,906	0,870	0,538
—124	1,109	0,969	0,927	0,895	0,541
—122	1,229	1,035	0,977	0,949	0,544
—120	1,330	1,137	1,066	1,039	0,546
—118	1,370	1,236	1,165	1,105	0,549
—116	1,390	1,286	1,205	1,139	0,551
—114	1,404	1,284	1,221	1,159	0,554
—75	1,283	1,184	1,148	1,122	0,600
—73	1,294	1,196	1,156	1,131	0,603
—71	1,305	1,208	1,167	1,143	0,606
—66	1,334	1,238	1,204	1,171	0,613
—1	1,498	1,470	1,414	1,381	0,680
1	1,503	1,472	1,418	1,384	0,683
5	1,514	1,477	1,426	1,389	0,688
13	1,537	1,487	1,441	1,401	0,695
17	1,548	1,491	1,448	1,406	0,698
20	1,556	1,495	1,454	1,411	0,700

В таблице приведены результаты измерения теплоемкости чистого полимера и образцов ПДМС с содержанием наполнителя 10, 30 и 50 вес. ч., а также данные, полученные для чистого аэросила. Величина теплоемкостей смесей во всем исследованном интервале температур уменьшается с увеличением количества наполнителя, однако не является аддитивной. Отклонение от аддитивности будет характеризовать, очевидно, степень взаимодействия между аэросилом и ПДМС. С целью выяснения этого обстоятельства мы провели вычисление теплоемкости смеси по аддитивной схеме, исходя из измеренных значений теплоемкостей полимера и наполнителя. При этом значения расчетных величин для образцов с 10 вес. ч. наполнителя оказались большими, а для образцов с 30 и 50 вес. ч.— меньшими, чем найденные опытным путем теплоемкости смесей. Сопоставление вычисленных и экспериментальных данных приведено на рис. 1. Как видно, значения измеренных величин по сравнению с расчетными растут с повышением содержания количества наполнителя, а в пределах одного образца несколько увеличиваются с повышением температуры. На рис. 2 показаны изменения температуры начала размягчения в зависимости от содержания наполнителя. По мере увеличения количества наполнителя температура размягчения полимера несколько возрастает (при

10 вес. ч. аэросила), однако в дальнейшем при 30 и 50 вес. ч. наполнителя тенденции к увеличению не наблюдается.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. При введении наполнителя в ПДМС между ними возникают физические связи, определенным образом ограничивающие подвижность цепей полимера, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью аэросила. Согласно современным представлениям это должно сказываться на конформации всех молекул, входящих в пачку или глобулу. Теплоемкость смеси при этом должна уменьшаться. Такую картину мы наблюдаем на рис. 1 для смеси с 10 вес. ч. наполнителя. С этим согласуется повышение

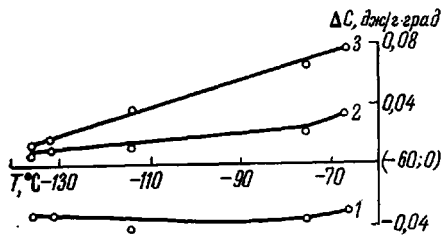

Рис. 1. Зависимость разности измеренных и расчетных значений теплоемкости от температуры для ПДМС с различным содержанием наполнителя:

1 — 10, 2 — 30, 3 — 50 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера

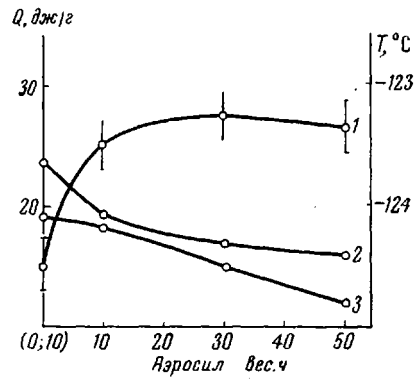

Рис. 2. Зависимость температуры начала размягчения (1), величин тепловых эффектов плавления (2) и кристаллизации (3) от содержания наполнителя в ПДМС

температуры стеклования для данной смеси (рис. 2), поскольку температура стеклования связана с изменением скорости релаксационных процессов, зависящих от характера связей молекул или от их конформационных особенностей.

Измеренные величины для смесей с 30 и 50 вес. ч. аэросила свидетельствуют о том, что при введении в ПДМС наполнителя происходит процесс, сопровождающийся увеличением подвижности молекул. Действительно, измеренная для этих смесей теплоемкость значительно выше расчетной (рис. 1). Температура стеклования при 30 и 50 вес. ч. наполнителя практически не изменяется. Увеличение подвижности молекул является, очевидно, несколько неожиданным результатом. Можно предположить, что связь, возникающая между наполнителем и глобулами полимера, препятствует установлению равновесного состояния, и упаковка макромолекул становится более рыхлой. Число межмолекулярных связей при этом должно уменьшаться [11], и общая подвижность молекул соответственно возрастет.

Образование физических связей и уменьшение плотности упаковки молекул являются как для теплоемкости, так и для температуры стеклования противоположно действующими факторами. Но температура стеклования связана с проявлением подвижности сегментов полимерных цепей, поэтому возрастание числа узлов в пространственной сетке полимера должно относительно сильнее отразиться на ее величине, чем на изменении теплоемкости. Уменьшение же плотности упаковки, наоборот, должно больше влиять на теплоемкость, связанную с общей подвижностью молекул. Изложенные факторы хорошо объясняют экспериментальные данные, приведенные на рис. 1 и 2. В то время как повышение доли наполнителя приводит к существенному росту теплоемкости, характер изменения температуры стеклования свидетельствует о наличии связей, определенным образом затормаживающих движение.

Необходимо отметить, что изменение температуры стеклования, обус-

ловленное влиянием посторонних частиц, для полимеров с низкими температурами стеклования происходит в меньшей степени [12]. Среди высокомолекулярных соединений ПОС характеризуются наиболее низкими температурами стеклования. Очевидно, для них трудно ожидать таких же характерных кривых изменения температур стеклования, как для других полимеров. Поэтому, хотя мы провели специальные опыты с большой чувствительностью (максимальная погрешность ±0,2%), полученная кривая, как видно из рис. 2, позволяет судить о ходе изменения температуры этого процесса лишь приблизительно. Более конкретные данные в рассматриваемом случае дает измерение теплоемкости.

ПДМС является кристаллизующимся полимером. Изложенные выше особенности взаимодействия его с наполнителем должны отразиться и на величинах эффектов фазовых превращений. Для выяснения этого предположения мы провели измерения тепловых эффектов кристаллизации и плавления исследуемых образцов (рис. 2).

На рис. 3 приведена зависимость тепловых эффектов плавления и кристаллизации,

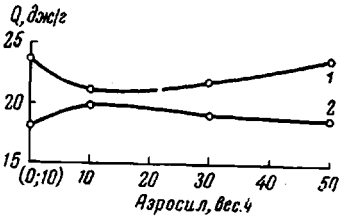

Рис. 3. Зависимость величин тепловых эффектов плавления (*1*) и кристаллизации (*2*), отнесенных на 1 *г* чистого ПДМС, от количества наполнителя

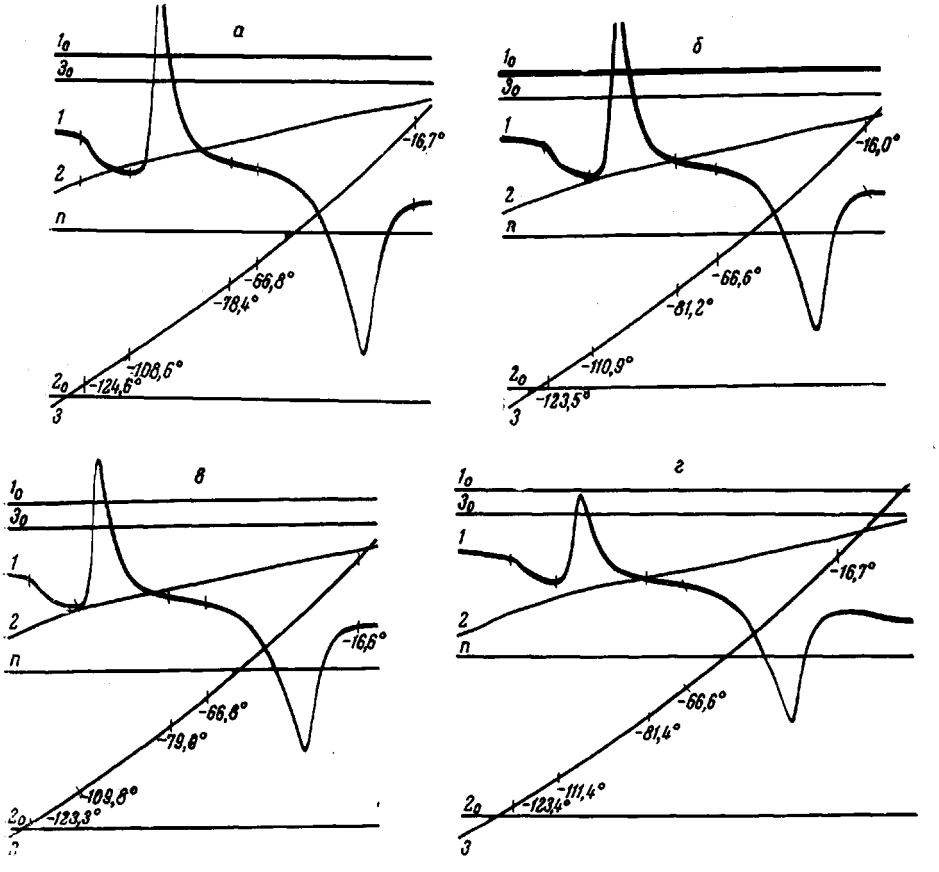

Рис. 4. Термограммы наполненных ПДМС, полученные методом количественной термографии.

а — ПДМС без наполнителя; *б* — 10; *в* — 30 и *г* — 50 вес. ч. наполнителя на 100 вес. ч. полимера; 1_0, 2_0, 3_0, *п* — нулевые линии; *1* — дифференциальная запись, характеризующая изменение теплосодержания образца; *2* — дифференциальная запись разностей температур в блоке; *3* — запись подъема температуры

отнесенных на 1 *г* полимера, от количества наполнителя в смеси. На рис. 3 видно, что данные по измерению тепловых эффектов плавления согласуются с выводами, сделанными выше. Наименьшая степень кристаллизации наблюдается для образца с 10 вес. ч. наполнителя, что свидетельствует об определенном ограничении подвижности цепей в результате взаимодействия наполнителя с полимером. Однако при дальнейшем увеличении количества наполнителя условия кристаллизации заметно улучшаются и при 50 вес. ч. полимер закристаллизован даже больше, чем в чистом состоянии.

Разность между тепловыми эффектами плавления и кристаллизации можно использовать для суждения о скорости кристаллизации. Чем больше эта разность, тем бо́льшая доля вещества успевает закристаллизоваться еще в ходе закалки, следовательно, тем больше скорость кристаллизации. Из рис. 3 видно, что скорость кристаллизации для смеси с 10 вес. ч. аэросила наименьшая, затем по мере увеличения доли наполнителя она постепенно возрастает. Однако наибольшая скорость кристаллизации наблюдается для чистого ПДМС. Очевидно, роль наполнителя в качестве зародышеобразователя в данном случае невелика. Необходимо отметить, что точно такое же влияние наполнителя на скорость кристаллизации найдено при исследовании уретановых резин [13].

В отличие от температуры стеклования в температуре плавления основных масс исследованных образцов заметных изменений не обнаружено. На рис. 4 приведены термограммы исследованных полимеров, где указаны температурные интервалы фазовых превращений и стеклования.

Выводы

1. Методом количественной термографии измерены теплоемкости, тепловые эффекты кристаллизации и плавления, температурные интервалы фазовых превращений и размягчения для полидиметилсилоксанов, содержащих различные количества наполнителя.

2. Обнаружено, что найденные расчетным путем теплоемкости смесей не совпадают с экспериментальными. Разность между ними зависит от количества наполнителя и имеет различный характер для смесей, отличающихся соотношением компонентов.

3. Исходя из фактов, приведенных во втором пункте, а также из данных, полученных при измерении тепловых эффектов плавления и температур размягчения, сделано предположение, что при введении аэросила в полидиметилсилоксан одновременно с возникновением взаимодействия между ними, приводящего к понижению подвижности цепей, идет процесс уменьшения плотности упаковки макромолекул.

4. На основе сравнения величин тепловых эффектов плавления и кристаллизации показано, что скорость кристаллизации существенно зависит от содержания наполнителя в полимере.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Y. Hunter, I. Hyde, E. Warrick, H. Fletcher, J. Amer. Chem. Soc., 68, 667, 1946.
2. A. Bondi, J. Phys. Colloid. Chem., 55, 1355, 1951.
3. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски, Силиконы, Госхимиздат, 1960.
4. Неорганические полимеры, изд-во «Мир», 1965.
5. Р. Н. Милс, Ф. М. Льюис, Силиконы, изд-во «Химия», 1964.
6. E. Warrick, P. Lauterbur, Industr. and Engng Chem., 47, 486, 1955.
7. Т. И. Соголова, Диссертация, 1963.
8. В. А. Каргин, Р. В. Войцеховский, Высокомолек. соед., 2, 1093, 1960.
9. Ю. Ю. Керча, Р. В. Войцеховский, Высокомолек. соед., 8, 415, 1966.

10. М. Ш. Ягфаров, В. С. Ионкин, Высокомолек. соед., A10, 1613, 1968.
11. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 166.
12. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Изд-во научно-техн. лит., 1963, стр. 481.
13. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высокомолек. соед., 7, 1117, 1965.

THERMAL BEHAVIOR OF POLYDIMETHYLSILOXANES AT LOW TEMPERATURES

M. Sh. Yagfarov, V. S. Ionkin, Z. G. Gizattulina

Summary

Heat capacities of polydimethylsiloxanes with different content of the filler (aerosil) have been determined at temperatures from −140 to +20° C. Heats of melting and crystallization, temperatures the phase transitions and glass temperature have been determined. Experimental heat capacities differ from the calculated for the given amounts of polydimethylsiloxane and aerosil. The difference depends on the amount of the filler and is attributed to interaction between the components of the mixture. Interaction results in lowering chain mobility and is accompanied with decrease of packing density of the macromoles. The mechanism is corraborated with the data on the heats of melting and softening temperatures. By comparison of the heats of crystallization and melting the rate of crystallization has been considered.