

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XV

1973

№ 8

УДК 541.64:661.666

ВЛИЯНИЕ БЕЛОЙ САЖИ НА СТАРЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

*P. M. Асеева, С. М. Межиковский, А. А. Холодовская,
О. Г. Сельская, А. А. Берлин*

Изучено влияние наполнителя кремнеземного типа на кинетику термической и термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов.

Показано, что наполнитель не только инактивирует гидроксильные группы силоксанов и ингибирует цепной процесс окисления заместителей, но и способен инициировать гетероциклический распад Si—O—Si-связей каучуков. Отмечена роль поверхностных активных центров кремнезема.

Причины и общие закономерности усиливающего действия наполнителей описаны в [1, 2]. Развитая Ребиндером теория находит подтверждение при рассмотрении разнообразных наполненных систем, в том числе системы полиорганосилоксановый каучук — кремнеземный наполнитель [3].

Установление природы активных центров, характера и сил взаимодействия наполнителя с полимером представляет собой одну из важнейших задач современной науки, решение которой позволит выявить не только детальный механизм усиления наполнителями, но и влияние последних на процесс старения полимеров.

Сведения о влиянии наполнителей на процесс старения полиорганосилоксанов (ПОС) весьма ограничены [4, 5].

В данной работе исследовано действие высокодисперсного активного наполнителя кремнеземного типа на кинетику термоокислительной деструкции ПОС-каучука.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали полидиметилсилоксановый каучук СКТВ, содержащий небольшое количество винильных групп. Каучук, полученный с кислым катализатором, характеризовался нейтральной реакцией водной вытяжки $\bar{M}_v = 5,2 \cdot 10^5$. Для сравнения использовали образцы каучука СКТВ_ш, полученного в лабораторных условиях со щелочным катализатором и тщательно отмытого от последнего водой, а также СКТВ_{бл}, в котором концевые гидроксильные группы макромолекул заменены на trimetilsiloxсигруппы. $\bar{M}_v \cdot 10^5 = 4,4$ и 4,46 для СКТВ_ш и СКТВ_{бл} соответственно. Наполнителем служила белая сажа У-333, полученная осаждением из раствора силиката натрия (табл. 1). Композиция готовили смешением компонентов при комнатной температуре на микровальцах МВ-2. Количество сажекаучукового геля, образующегося при смешивании компонентов, определяли по методике [6]. Кинетику деструкции исследовали методом ТГА в вакууме 10^{-4} мм на автоматических термовесах ВТВ-1 и на воздухе с помощью дериватографа (Венгрия). Навеска образца во всех опытах не превышала 100 мг.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что введение 20 вес. ч. сажи приводит к повышению температуры начала интенсивного разложения $T_{\text{н.р}}$ образцов СКТВ и СКТВ_ш на $\sim 100^\circ$. Интересно отметить, что введение наполнителя в каучук с блокированными концевыми группами почти не влияет на $T_{\text{н.р}}$. Таким

образом, судя по термогравиметрическим кривым эффект действия наполнителя при нагревании в вакууме композиции СКТВ адекватен эффекту блокирования концевых гидроксильных или частично неомыленных сульфогрупп полимера. По-видимому, специфическое взаимодействие ПОС с поверхностью кремнезема обусловливает инактивацию указанных концеп-

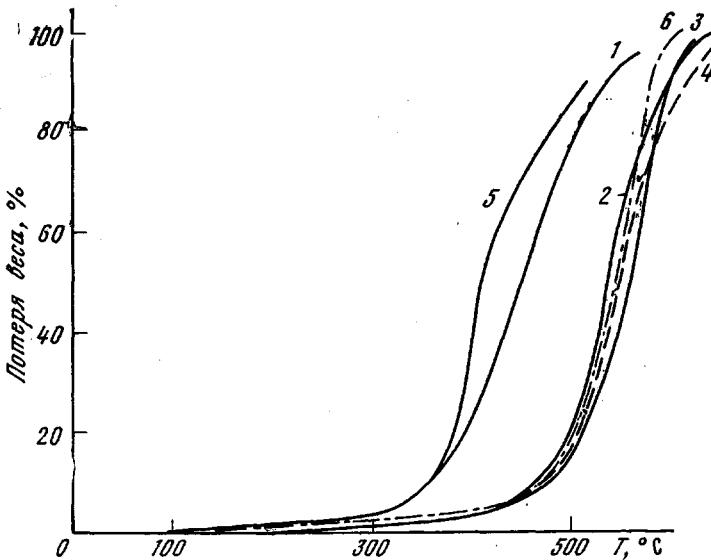


Рис. 1. Влияние сажи на термодеструкцию образцов СКТВ в вакууме (скорость нагрева 3 град/мин):

1 — СКТВ; 2 — СКТВ_{бл} + 20% сажи I; 3 — СКТВ_{бл}; 4 — СКТВ + 20% сажи I;
5 — СКТВ_щ; 6 — СКТВ_щ + 20% сажи I

вых групп, являющихся центрами деполимеризации каучука. Подобная инактивация может быть следствием изменения конформации макромолекул при адсорбции на наполнителе, а также селективного взаимодействия концевых групп полимера с активными центрами на поверхности кремнезема.

Таблица 1

Характеристика образцов белой сажи У-333

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	рН 5%-ной водной суспензии	Потери веса (%) при T, °C *				Полосы в ИК-спектре, см ⁻¹
			120	300	600	800	
I	34,3	6,2	5,3	7,2	8,0	10,0	3750, 3400, 1640, 1400
II	52,0	9,6	7,2	8,5	14,3	16,1	3400, 1640, 1500

* Скорость нагревания 3 град/мин.

Согласно [7], в адсорбционном слое макромолекулы ПОС находятся в виде плотно сжатого монослоя из плоских дисков скрученных молекулярных цепей, а не в виде прямых «палочек» с симметрично расположеннымми связями Si—O. Таким образом, хотя наполнитель и влияет на подвижность и упорядочение молекул полимера [8], по-видимому, нельзя отнести инактивацию концевых групп каучука за счет «распрямления» молекул при сорбции [5]. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что на поверхности исследуемых образцов белой сажи содержатся силанольные

группы в «водородсвязанной» ($\nu_{\text{OH}} = 3400 \text{ см}^{-1}$) и свободной форме ($\nu_{\text{OH}} = 3750 \text{ см}^{-1}$). Указанные группы Si—OH, отличающиеся по своей реакционной способности, а также группы типа Si—O—Si являются активными центрами сорбции [9, 10]. При смешении каучуков ПОС с высокодисперсными кремнеземами происходит не только физическая адсорбция полимера по центрам типа $-\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, но и, как полагают, химическое взаимодействие свободных поверхностных групп $\text{Si}-\text{OH}$ кремнезема с концевыми силанольными группами полимерных молекул.

В результате такого взаимодействия наблюдается самопроизвольное структурирование резиновых смесей на основе ПОС. Модификация кремнеземных наполнителей путем блокирования поверхностных гидроксильных групп, введение в смеси антиструктурирующих добавок, а также блокирование концеп-

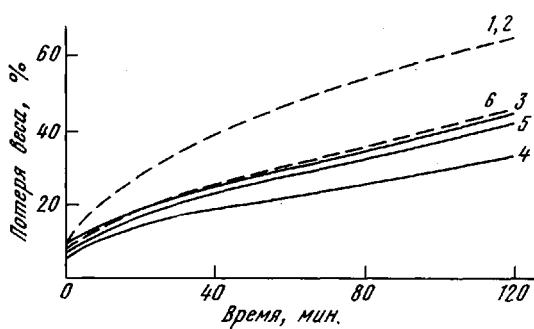


Рис. 2. Влияние концентрации наполнителя на термодеструкцию СКТВ в вакууме при 455°: СКТВ + 20 (1) и 40% сажи II (2); СКТВ + 20 (3), 30 (4), 40 (5) и 50% сажи I (6)

вых групп Si—OH полимера приводят к уменьшению вероятности хемосорбции ПОС [6, 10].

В табл. 2 приведены данные, показывающие, что СКТВ_{бл} образует меньшее количество сажекаучукового геля с сажей, чем обычный СКТВ. С увеличением содержания наполнителя в композиции СКТВ до 35 вес. ч. растет количество сажекаучукового геля.

Величины удельной поверхности и удельной концентрации активных центров кремнезема являются, по-видимому, важнейшими параметрами, определяющими взаимодействие полимера с наполнителем.

Таблица 2

Влияние сажи У-333 на хемосорбцию и термоокислительную деструкцию ПОС

Полимер	Образец сажи	Содержание наполнителя, вес ч. на 100 вес. ч. полимера	Сажекаучуковый гель, %	Экстрагируемый бензолом полимер, %	Потери веса (в расчете на чистый полимер) при 350°, 3,5 часа, воздух, %		$T_{\text{н.р.}}$, °C (на воздухе)
					исходный образец	после экстракции	
СКТВ	I	--	--	--	46,5	--	300
		10	--	--	--	--	325
		20	9,0	91,0	--	--	352
		30	--	--	--	--	356
		35	31,3	68,7	36,8	15	355
		50	--	--	--	--	360
СКТВ _{бл}	I	35	1,1	98,9	--	--	355
		20	--	--	--	--	360
		--	--	--	--	--	335
СКТВ	II	35	55	45	44,5	59,7	--

Концентрацию гидроксильных групп на поверхности образцов белой сажи можно грубо оценить по количеству удаляемой в вакууме адсорбированной влаги, так как между этими показателями установлено прямое соответствие [11]. Для образца сажи I концентрация групп Si—OH, приходящихся на единицу поверхности, соответствует $1,54 \cdot 10^{-3}$ г/см², а для образца сажи II — $1,44 \cdot 10^{-3}$ г/см².

С ростом удельной поверхности частиц в 1,5 раза, с учетом изменения концентрации поверхностных групп Si—OH в образцах пропорционально возрастает и количество образующегося сажекаучукового геля (табл. 2).

Легко заметить, однако, что по термостабильности композиция СКТВ с сажей II значительно уступает аналогичной композиции с сажей I. Это дает основание полагать, что на поверхности сажи присутствуют также центры, не активные в отношении сорбции, но активные в процессе деструкции полимера.

По-видимому, такими центрами могут быть ионы щелочных и щелочноземельных металлов, являющиеся примесями исходного силиката в кремнеземе. Результаты анализа сажи подтверждают сделанное предположение. Как видно из табл. 1, pH 5%-ной водной суспензии сажи II составляет 9,6, в то время как pH сажи I — 6,2. Слабокислый характер водной суспензии сажи I может быть обусловлен наличием на поверхности кремнезема бренстедовских кислотных центров. Примеси некоторых металлов, например алюминия, в тетраэдрической решетке кремнезема (содержание Al_2O_3 в саже достигает 0,5%) в свою очередь усиливают протонизацию соседних групп Si—OH и последние также ведут себя как бренстедовские кислотные центры. Ионы щелочных металлов, а также кислотные центры вызывают гетеролитический распад силоксановых связей каучука [12].

Поэтому помимо положительного влияния (инактивация центров деполимеризации полимера) кремнеземные наполнители, содержащие примеси подобного рода, способны оказывать и негативное действие, вызывая разрушение ПОС. Деструкция макромолекулярных цепей вызывает снижение прочностных свойств материала. По этой причине, несмотря на более развитую поверхность, сажа II по своему усиливающему действию значительно уступает саже I.

Рассмотрим влияние концентрации сажи на кинетику термодеструкции СКТВ.

Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания сажи с 20 до 30 вес. ч. весовые потери (в пересчете на полимер) уменьшаются и затем вновь возрастают с ростом концентрации наполнителя.

Как уже было отмечено сажа способна оказывать двойственное влияние на деструкционный процесс ПОС. Можно искусственно создать усло-

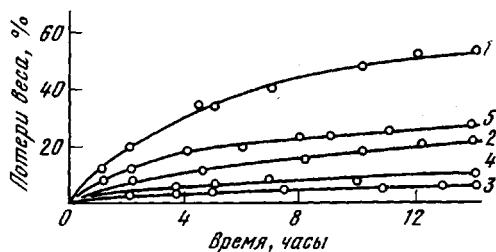


Рис. 3. Влияние концентрации сажи I на кинетику термоокисления СКТВ при 300° С. КТВ (1); СКТВ с 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50% сажи I (5)

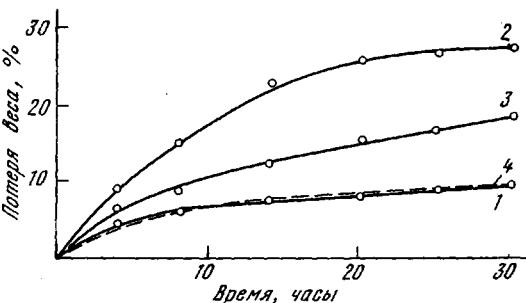


Рис. 4. Влияние обработки наполнителя на весовые потери композиции СКТВ с 40% сажи I при 300° на воздухе: 1 — необработанная; 2 — 600°; 3 — термообработанная при 600° и выдержанная в экскаваторе 1—4—3 месяца

вия, при которых та или иная функция наполнителя будет проявляться наиболее существенно. В данном случае максимальный эффект инактивации концевых гидроксильных групп СКТВ достигается при оптимальном содержании наполнителя (~30 вес. ч.), когда обеспечивается полная «гидрофобизация» частиц сажи. Совершенно очевидно, что это условие не отвечает оптимуму упрочняющего эффекта [1]. Последующее увеличение содержания наполнителя в композиции с СКТВ, не давая выигрыша в отношении дезактивации концевых групп полимера, приводит к увеличению относительной концентрации центров, способствующих разрушению полимерных цепей, а также к ухудшению диффузионных условий удаления летучих продуктов из системы.

При этом растет вероятность гидролиза каучука под влиянием воды, выделяющейся при нагревании наполнителя и взаимодействии силанольных групп полимера. Таким образом, отрицательная функция кремнеземного наполнителя становится заметнее при больших степенях наполнения.

В присутствии кислорода процесс старения ПОС значительно усложняется. Наряду с разрушением силоксановых связей основной цепи протекает цепной процесс окисления органических радикалов обрамления, интенсифицирующий разрыв связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и структурирование полимера [13]. Общий характер кинетики весовых потерь СКТВ определяется конкуренцией реакций деструкции основной цепи и реакций заместителей.

На основании экспериментальных данных ранее было высказано предположение, что инициирование свободно-радикального цепного процесса окисления органического обрамления ПОС протекает по закону случая или по наиболее слабым связям [14]. В результате при окислении ПОС эффект блокирования концевых OH-групп полимера снижается.

При сравнении дериватограмм СКТВ и наполненных композиций легко заметить, что и в том и другом случае разложение полимера осуществляется в несколько стадий.

В зависимости от концентрации сажи наблюдается изменение интенсивности и смещение положения пиков на кривых ДТА и ДТГ, характерных для разных этапов процесса.

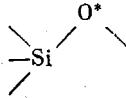
Из табл. 2 видно, что $T_{\text{н.р}}$ на воздухе СКТВ растет с увеличением содержания сажи в композиции до 30–40 вес. %. Однако этот рост менее существен по сравнению с наблюдаемым сдвигом $T_{\text{н.р}}$ наполненного СКТВ в вакууме.

Экстремальный характер зависимости весовых потерь СКТВ от концентрации наполнителя сохраняется также при старении образцов на воздухе в изотермических условиях при 300° (рис. 3). В целом общие закономерности весовых потерь СКТВ на воздухе в зависимости от концентрации наполнителя аналогичны наблюдающимся в условиях вакуума, однако роль наполнителя при окислении ПОС значительно сложнее.

При старении СКТВ в присутствии кислорода кремнеземный наполнитель служит не только инактиватором центров деполимеризации макромолекул СКТВ, но и ингибитором кинетических цепей окисления органических радикалов. Об этом свидетельствует смещение в сторону высоких температур экзотермического пика на кривой ДТА, обусловленного реакциями окисления заместителей и структурирования макромолекул. В инертной атмосфере этот пик не обнаружен. Характер смещения положения и изменения интегральной интенсивности экзотермического пика указывает на торможение наполнителем структурирования ПОС, что полностью согласуется с результатами работы [4]. В то же время окисление благоприятствует разрыву цепи и образованию в системе большого числа новых центров деполимеризации. Наполнитель не в состоянии полностью их инактивировать, поэтому сдвиг $T_{\text{н.р}}$ наполненного СКТВ при нагревании на воздухе меньше, чем в вакууме.

Так же как и в случае термодеструкции, на развитие термоокислительного процесса СКТВ существенное влияние оказывают природа и свойства поверхности кремнеземного наполнителя.

Как видно из табл. 2, весовые потери в пересчете на полимер композиции СКТВ с 35 вес. ч. сажи I при нагревании на воздухе при 350° в течение 3,5 час. составляют 36,8%, а композиции с сажей II — 44,5%. Особенно сильно различается разложение полимера, хемосорбированного на наполнителе (15 и 59,7% для образцов СКТВ с сажей I и II соответственно). Влияние свойств поверхности сажи на старение СКТВ может быть продемонстрировано на примере композиций с сажей I, подвергнутой термообработке при 600° в течение 6 час. Удельная поверхность сажи после подобной обработки практически не изменилась. Однако свойства поверхности кремнезема были существенно иными в результате удаления адсорбированной влаги, дегидратации гидроксильных групп, частичного разрушения кристаллической решетки силоксанового скелета кремнезема и других процессов, протекающих при высокой температуре. На рис. 4 показано влияние обработки сажи на потери веса СКТВ при 300° на воздухе — свежеобработанный образец ускоряет деструкцию СКТВ. По-видимому, при прокаливании сажи в структуре кремнезема возникают напряженные

мостики  , разрыв которых при высоких температурах испытания старения СКТВ облегчен. Такие напряженные мостики или разорванные связи $\rightarrow \text{Si}^+$ и $\text{O}-\text{Si}$ на поверхности наполнителя служат центрами, вызывающими деструкцию ПОС. Химическая релаксация или регидратация прокаленного образца сажи снижает число подобных центров. После длительного пребывания в атмосфере с пониженней влажностью (в экскаторе, над прокаленной окисью кальция) первоначальные свойства поверхности сажи восстанавливались. Как видно из рис. 4, по термоокислительной стабильности композиция СКТВ с образцом, выдержаным в экскаторе в течение 3 месяцев, становится идентична композиции с необработанной сажей I.

Полученные результаты показывают сложный характер взаимодействия белой сажи с ПОС и двойственную роль наполнителя при старении полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 162, 1963.
2. Г. М. Ямпольский, Ушу-Цю, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 142, 633, 1962.
3. E. L. Warrick, R. Lanterburg, Industr. and Engng Chem., 47, 486, 1955.
4. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Докл. АН СССР, 160, 125, 1965.
5. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, т. 5, 1969, стр. 369.
6. З. Н. Нудельман, Ф. А. Галил-Оглы, Г. А. Санкина, Каучук и резина, 1969, № 6, 4.
7. А. А. Трапезников, Т. И. Засецина, Т. А. Грачева, Р. Н. Щербакова, В. А. Огарев, Докл. АН СССР, 160, 174, 1965.
8. А. И. Марей, Г. Т. Ткаченко, Г. Е. Новикова, З. Я. Берестнева, Высокомолек. соед., А11, 1900, 1969.
9. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. «Мир», 1969.
10. R. Rekeli, R. Ullman, J. Polymer Sci., 54, 127, 1961.
11. G. Y. Young, J. Colloid Sci., 13, 67, 1958.
12. M. Kisega, J. Lanikova, J. Polymer Sci., 54, 375, 1961.
13. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Докл. АН СССР, 140, 1324, 1961; 149, 606, 1963.
14. С. М. Межиковский, Р. М. Асеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 1416, 1973.