

УДК 541.64 : 547.1'128

О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ, ВУЛКАНИЗУЕМЫХ ВЛАГОЙ ВОЗДУХА

B. B. Северный, E. I. Минскер, N. A. Овечкина

Вулканизация «однокомпонентных» кремнийорганических композиций, протекающая под действием влаги воздуха, рассмотрена с позиций теории трехмерной поликонденсации. Экспериментально найденные интервалы гелеобразования сопоставлены с интервалами, рассчитанными в соответствии с представлениями Карозерса и Флори, развитыми для систем с неэквивалентным содержанием функциональных групп. Предложены химические модели соединений, образующихся в системе на стадии, предшествующей вулканизации, а также схема процесса вулканизации, объясняющая сформулированные в работе особенности поведения рассматриваемых композиций.

Кремнийорганические композиции, длительно хранящиеся в герметичных объемах и вулканизующиеся при комнатной температуре при контакте с влагой воздуха (так называемые «однокомпонентные композиции» (ОК)), получили широкое практическое применение.

Полимерную основу ОК составляют низкомолекулярные α,ω -дигидроксиполиорганосилоксановые каучуки $\text{HO}-\text{SiR}_2-(\text{OSiR}_2)_n-\text{OH}$ (К) и трехфункциональные спивающие агенты $\text{R}'\text{SiX}_3(\text{C})$, где R и R' — органические радикалы, X — функциональные группы.

Несмотря на наличие ряда обзоров [1–6] и большой объем публикаций, относящихся к ОК, однозначные представления о механизме процессов вулканизации в таких системах отсутствуют. Не находят объяснения также две специфические особенности, характерные для ОК: наличие интервала отношений $[\text{C}]/[\text{K}]$, ($[\text{C}]$ и $[\text{K}]$ — количество молей С и К в системе), в котором наблюдается гелеобразование смесей в блоке без участия влаги воздуха (табл. 1); за верхней границей этого интервала $И_r$ вулканизация (гелеобразование) композиций происходит только под воздействием влаги воздуха, причем время образования поверхностной пленки τ_n растет с увеличением количества спивающего агента (рис. 1).

В настоящей работе сделана попытка рассмотрения процесса вулканизации ОК на основе теории трехмерной поликонденсации [7]. Применению этой теории к исследованию вулканизации ОК способствуют следующие факторы: 1) формальное соответствие ОК конденсационным системам с двумя типами взаимодействующих функциональных групп (ОН и X) и двумя типами молекул; 2) относительно высокие скорости реакции поликонденсации и возможность достижения больших глубин превращения при комнатных температурах; 3) возможность фиксации гелеобразования по потере системой пластических свойств.

Относительно высокие скорости реакции поликонденсации в изученных нами системах иллюстрирует табл. 1. На основании того, что время гелеобразования τ_r , характеризующее скорость реакции для каждого вида вулканизующего агента, имеет один порядок как в точке, соответствующей эквивалентному содержанию функциональных групп OH и X, так и вблизи границ $И_r$, были определены значения $И_r$ для разных видов С (табл. 1).

При этом деление образцов на гелеобразующие и негелеобразующие в герметичном объеме проводили после выдержки в течение 48 час. для сшивящих агентов I–IV и 150 час. для V.

Для объяснения экспериментальных данных представлялось важным сопоставить найденные значения I_r с рассчитанными на основании представлений Карозерса [8] и Флори [9].

В соответствии с этим расчет отношений $[C]/[K]$, необходимых для гелеобразования, осуществлен двумя методами.

Метод 1. Поскольку рассматриваемые композиции при $[C]/[K] \neq 2/3$ представляют собой системы с неэквивалентным соотношением функцион-

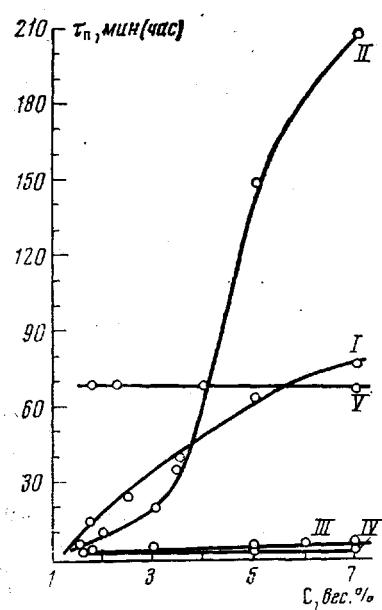


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени образования поверхностной пленки τ_p от концентрации сшивящих агентов I–V в однокомпонентных композициях (τ_p для кривых I и II дано в минутах, для кривых III–V – в часах)

Рис. 2. Зависимость средней функциональности композиций f_{cp} от мольного соотношения сшивющий агент:каучук

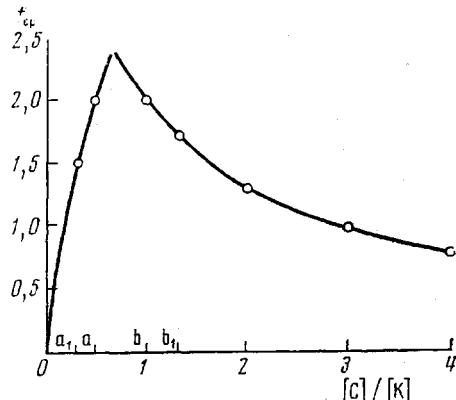


Рис. 2

нальных групп, средняя функциональность реагентов f_{cp} в таких системах определяется как отношение удвоенного количества функциональных групп вещества, находящегося в недостатке, к общему числу молей веществ в смеси [10]. Для систем, содержащих 1 моль K,

$$f_{cp} = \frac{2[Y]}{1+[C]} \quad (1)$$

где $[Y]$ – количество молей функциональных групп, находящихся в недостатке.

Так как $[C]/[K]=2/3$ соответствует системе с эквивалентным соотношением функциональных групп, при значениях $[C]/[K]<2/3$ в системе имеется недостаток групп X, а при $[C]/[K]>2/3$ – групп OH. Следовательно, при $[C]/[K]<2/3$ формула (1) примет вид

$$f_{cp} = \frac{2[X]}{1+[C]}, \quad (2)$$

а при

$$[C]/[K]>2/3, \quad f_{cp} = \frac{2[OH]}{1+[C]} \quad (3)$$

Так как

$$[X] = 3[C] \quad (4)$$

и

$$[OH] = 2[K] \quad (5)$$

формулы (2) и (3) могут быть представлены соответственно как

$$f_{cp} = \frac{2 \cdot 3[C]}{1 + [C]} \quad (6)$$

и

$$f_{cp} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 1}{1 + [C]} \quad (7)$$

На рис. 2 представлена зависимость $f_{cp} - [C]/[K]$, построенная в соответствии с формулами (6) и (7). Если принять, что необходимым условием спшивания является $f_{cp} = f_{kp} > 2$ (f_{kp} — критическая функциональность гелеобразования), то из рис. 2 следует, что интервал значений f_{cp} , удовлетворяющих этому условию, соответствует значениям $[C]/[K]$ от 0,5 до 1,0.

Метод 2. Статистическое уравнение Флори для изучаемых нами систем имеет вид

$$p_k = \frac{1}{[r + r(f-2)]^n}, \quad (8)$$

где p_k — критическая степень завершенности реакции в момент гелеобразования, r — стехиометрический разбаланс, выражаемый как мольное отношение функциональных групп, находящихся в недостатке, к функциональным группам, находящимся в избытке, f — функциональность разветвляющегося мономера (в нашем случае $f=3$). Поскольку уравнение (8) применимо только при $r < 1$, то для левой части кривой рис. 2 имеем

$$r = [X]/[OH], \quad (9)$$

а для правой

$$r_i = [OH]/[X] \quad (10)$$

Принимаем $p_k = 1$, так как на границах И, гелеобразование возможно только при $p_k \rightarrow 1$. Решая уравнение (8), находим $r = r_i = 0,5$. Выразив значения $[X]$ и $[OH]$ через $[C]$ и $[K]$ в соответствии с формулами (4) и

Таблица 1

Спивающие агенты и влияние их концентраций на характер вулканизации и время гелеобразования

| Обоз- наче- ние | Спивающий агент | Т. кип., °C, <i>temp</i> | d_4^{20} , g/cm ³ | n_D^{20} | Концентрация спива- ющих агентов в ОК, вес. % | | | Время ге- леобразо- вания в герметич- ном объе- ме, часы |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------|---|-----------|-------|---|
| | | | | | a * | b ** | c *** | |
| I | $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ | | | | | | | |
| II | $(C_2H_5)_2NCH_2Si(OC_2H_5)_3$ | 81/2 | 1,1750 | 1,4073 | 0,46 | 0,50—1,10 | 1,24 | 0,8—1,7 |
| III | $CH_2=CHSi[ONC(CH_3)_2]_2$ | 74/5 | 0,9100 | 1,4160 | 0,33 | 0,40—1,40 | 1,54 | 0,13—1,5 |
| IV | $CF_3(CH_2)_2Si[ONC(CH_3)_2]_2$ | 120/1 | 1,0360 | 1,4722 | 0,58 | 0,60—1,30 | 1,42 | 25—48 |
| | H | 101/1 | 1,1211 | 1,4290 | 0,70 | 0,80—1,60 | 1,70 | 20—40 |
| | $ CH_2$ | | | | | | | |
| V | $N-Si-[ONC(CH_3)_2]_2$ | 95/1 | 0,9584 | 1,4510 | 0,50 | 0,60—1,20 | 1,34 | 70—140 |
| | C_4H_3 | | | | | | | |

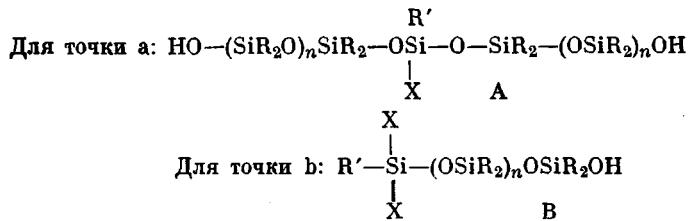
* Концентрации, до которых ОК не отверждается в герметичном объеме и на воздухе.

** Гелирует в герметичном объеме. *** Хранится в герметичном объеме, но отверждается при контакте с влагой воздуха.

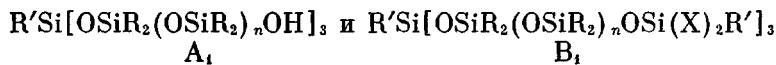
(5), уравнения (9) и (10) можно переписать следующим образом: $r=0,5=3[C]/2[K]$ и $r_1=0,5=2[K]/3[C]$, откуда получаем критические значения $[C]/[K]$, равные соответственно $1/3$ и $4/3$.

Обозначив границы интервала, рассчитанного по первому методу а и b, а по второму — a_1 и b_1 , можно видеть (рис. 2), что диапазон a_1-b_1 шире диапазона а—b. Это соответствует соотношению значений p_K , рассчитанному по уравнениям Карозерса и Флори. Значения $f_{cp}=f_{kp}$, найденные по формулам (6) и (7) для точек a_1 и b_1 , составляют соответственно 1,5 и 1,72 (рис. 2).

На основании рассчитанных значений отношений $[C]/[K]$ в точках а—b и a_1-b_1 можно представить химические модели систем, соответствующие этим значениям.



Особенностью соединений А и В является то, что после любого числа N последовательных взаимодействий их молекул образовавшаяся макромолекула будет содержать в своем составе $2N+1$ групп, находившихся первоначально в избытке (ОН для соединения А и Х — для В), и одну противоположную функциональную группу. Таким образом, теоретически макромолекулы этого типа могут неограниченно разветвляться, увеличивая свою молекулярную массу, не сшиваясь. Однако на практике малейшая неоднородность распределения С или К в системе может приводить к гелеобразованию столь разветвленных макромолекул, в результате чего трудно ожидать стабильности таких систем даже при хранении в герметичном объеме. Модельным системам в точках a_1 и b_1 соответствуют соединения



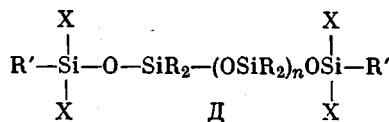
Соединения A_1 и B_1 имеют в отличие от соединений А и В только один вид функциональных групп и ограниченную разветвленность, достаточную для гелеобразования при добавлении к ним малых количеств вещества, находящегося в недостатке ($\text{R}'\text{SiX}_3$ в точке a_1 и $\text{HOSiR}_2(\text{OSiR}_2)_n\text{OH}$ в точке b_1).

С целью сопоставления развитых выше представлений с экспериментальными данными были рассчитаны теоретические количества С изученных видов (вес. %), соответствующие значениям $[C]/[K]$ в точках а, a_1 , b , b_1 . Рассчитанные таким образом значения существенно отличаются от экспериментальных. Указанные отклонения могли быть связаны с наличием в К следов влаги (по данным анализа содержание воды в К составило 0,06 вес. %). Так как при гидролизе С по схеме $\text{SiX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH} + \text{HX}$ расход каждого моля воды сопровождается расходом одного моля групп SiX и образованием одного моля групп SiOH, фактическое отношение $[X]/[\text{OH}]$ в системе, содержащей m молей воды, может быть выражено как

$$[X] - m/[\text{OH}] + m \quad (11)$$

Расчетные количества сшивящих агентов, полученные с использованием формулы (11), приведены в табл. 2. Там же приведено вычисление

ное количество С для точки $[C]/[K]=2$, соответствующей модельному соединению



Рассмотрение данных табл. 1 и 2 позволяет говорить об удовлетворительной сходимости расчетных и найденных значений. При этом следует отметить, что лучшая сходимость наблюдается для спивающих агентов I, III-V. Для наиболее активного II отклонения найденных значений от

Таблица 2

Расчетные интервалы гелеобразования для систем на основе различных спивающих агентов

| Спивающий агент | Расчетные количества спивающего агента в композициях, (вес. %), соответствующие точкам гелеобразования * | | | | |
|-----------------|--|-----------|-----------|--------------|---------|
| | $a_i = 0,33$ | $a = 0,5$ | $b = 1,0$ | $b_i = 1,33$ | $D = 2$ |
| I | 0,466 | 0,577 | 0,908 | 1,130 | 2,237 |
| II | 0,527 | 0,652 | 1,027 | 1,278 | 2,529 |
| III | 0,573 | 0,710 | 1,118 | 1,390 | 2,753 |
| IV | 0,721 | 0,893 | 1,407 | 1,751 | 3,464 |
| V | 0,548 | 0,678 | 1,089 | 1,329 | 2,631 |

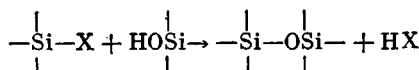
* С учетом содержания в каучуке 0,06 вес. % воды.

расчетных могут быть связаны как с гелеобразованием, возникающим до достижения равномерного распределения С в К, так и с частичным гидролизом С влагой воздуха даже в процессе кратковременного смешения С и К.

Ввиду того, что при получении ОК необходимо исключить гелеобразование в момент смешения С и К, должно соблюдаться неравенство $[C]/[K] > 4/3$, а не $[C]/[K] > 2$, как указано в работе [1], о чем свидетельствует сравнение с данными для точки Д. На практике с учетом влаги, содержащейся в технических каучуках и наполнителях, а также с целью замедления вулканизации ОК на воздухе отношение $[C]/[K]$ может достигать значений 5-8.

На основании полученных данных можно предположить, что вулканизация ОК протекает по следующей схеме.

Первый акт процесса начинается сразу после смешения компонентов



и завершается полным исчерпыванием SiOH-групп в исходной (первичной) системе. В зависимости от соотношения $[C]/[K]$ при этом могут образовываться продукты типа вышеуказанных модельных соединений. При отношении $[C]/[K]=2$ будет преимущественно образовываться соединение Д, при $C/K > 2$ система будет представлять собой смесь соединения Д и невступившего в реакцию С.

Для таких систем, которые могут быть названы вторичными, в соответствии с формулой (3) $f_{cp}=0$, и, следовательно, они могут длительное время храниться в герметичном объеме. После извлечения из него в результате диффузии в систему влаги воздуха начинается гидролиз связей SiX с образованием SiOH-групп. При этом в зависимости от количества

молей поглощенной влаги q , согласно формуле (1)

$$f_{cp} = \frac{2[q]}{1+[C]-2} = \frac{2[q]}{[C]-1} \quad (12)$$

Таким образом, в каждый момент времени f_{cp} вулканизующейся вторичной системы пропорциональна удвоенному количеству молей поглощенной влаги и обратно пропорциональна исходной концентрации С в первичной системе. По мере диффузии в систему влаги воздуха f_{cp} в поверхностном слое непрерывно растет и по достижении $f_{cp}=f_{kp}=1,72$ наступает гелеобразование, выражющееся в образовании поверхностной пленки. Далее гелеобразование распространяется на все толщину материала и заканчивается полной его вулканизацией ($[X] \rightarrow 0$).

Если обозначить количество влаги, диффундирующую в систему за единицу времени d , то $q=d\tau_n$. Подставив это выражение в формулу (12) и преобразуя ее, получаем

$$\tau_n = \frac{f_{kp}([C]-1)}{2d} \quad (13)$$

Так как f_{kp} и d для каждой конкретной системы и условий вулканизации постоянны, из уравнения (13) следует, что время образования поверхностной пленки должно быть пропорционально исходной концентрации сивающего агента в системе. Такой характер зависимости наблюдается для систем на основе активных видов С I и II (рис. 1), когда лимитирующей стадией процесса вулканизации является диффузия в материал влаги воздуха. Для малоактивных III и IV и особенно V лимитирующей стадией становится гидролиз групп Si-X и их конденсация с OH-группами, в результате чего зависимость времени образования поверхностной пленки от исходной [C] становится менее четкой, а для V совсем исчезает.

Таким образом, предложенные представления позволяют объяснить основные особенности поведения ОК, а выведенные количественные соотношения могут быть использованы при создании новых кремнийорганических клеев, герметиков и других материалов, вулканизующихся влагой воздуха.

В работе использовали полидиметилсиликсановый каучук ($R=CH_3$) с $\bar{M}_n=35\,000$ (определен жидкостной осмометрией в толуоле) и $\bar{M}_v=60\,000$, а также различные виды сивающих агентов, свойства которых представлены в табл. 1.

Приготовление ОК осуществляли прибавлением сивающего агента к навеске каучука (25,0 г). Перемешивание компонентов проводили в течение 30 сек., после чего композицию помещали в герметичные тонкостенные алюминиевые тубы.

При определении И. обследовали композиции, содержащие от 0,1 до 7,0 вес. % С с интервалами концентраций <0,1%.

Гелеобразование в системах фиксировали по потере пластичности систем при давлении 2,5 кГ/см². Давление в тубах создавали с помощью гидравлического лабораторного пресса. Потерю пластичности фиксировали, если при прокалывании туба, находящегося под давлением, иглой диаметром 2 мм не наблюдалось вытекания композиции через образовавшееся отверстие.

Министерство химической промышленности

Поступила в редакцию
9 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Jörg, W. Ernst, Z. Chem., 97, 176, 1973.
2. H. Lucke, Adhäsion, 1970, № 7, 258; № 8, 287; № 9, 324.
3. M. Шегу, Силиконовый каучук, «Химия», 1975, стр. 48.
4. Сибанто Томио, Adhäsion a. Adhäsives, 10, 161, 1966.
5. Adhäsion a. Adhäsives, 12, 159, 1968.
6. E. Oxata, Сэттяку, 14, 21, 1970.
7. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 93.
8. W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc., 32, 39, 1936.
9. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, New York, 1953.
10. S. H. Pinne. J. Polymer Sci., 21, 153, 1956.