

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:539.199

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В НЕНАПЛНЕННЫХ И НАПЛНЕННЫХ СПИЩХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАУЧУКАХ

Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л.,  
Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Голубков Г. Е.,  
Гриценко О. Т.

Диэлектрическим и динамическим механическим методами изучено влияние термической предыстории, наполнителя и сорбированной влаги на молекулярную подвижность в спищх кремнийорганических каучуках. Показано, что помимо релаксационных и фазовых переходов, отвечающих стеклованию, кристаллизации и плавлению, специфика которых зависит от термической предыстории и количества наполнителя, в наполненных кремнийорганических каучуках наблюдаются переходы, связанные с наличием в них сорбированной влаги. Обнаруженные переходы интерпретированы в терминах подвижности макромолекул каучука в переходной зоне полимер – наполнитель, размораживания подвижности молекул конденсированной воды и десорбции воды при повышенных температурах.

Изучение молекулярной подвижности в каучуках позволяет установить температурные области релаксационных фазовых переходов, играющих существенную роль в условиях эксплуатации. Несмотря на широкое применение кремнийорганических каучуков, ряд аспектов их поведения остается невыясненным. Цель данной работы – изучение молекулярной подвижности в различных спищих кремнийорганических каучуках и влияния на релаксационные и фазовые переходы термической предыстории, типа и количества наполнителя, а также сорбированной влаги.

В качестве объектов исследования использовали полидиметилсиликсановый каучук (СКТ), полидиметилсиликсановый каучук, содержащий 0,5 мол.% метилвинилсиликсановых звеньев (СКТВ-1), полидиметилсиликсановый каучук, содержащий 0,3 мол.% метилвинилсиликсановых и 8 мол.% метилфенилсиликсановых звеньев (СКТВФ), вулканизованные перекисью кумиля, а также наполненные системы на основе перечисленных выше спищих каучуков, содержащие от 10 до 35 вес. ч. аэrosila 175 и аэросила 300 (с удельной поверхностью 175 и 300 м<sup>2</sup>/г соответственно). Частоту спивок определяли по набуханию в бензоле и рассчитывали с использованием соотношения Флори – Ренера [1, 2].

Исследование проводили диэлектрическим и динамическим механическим методами. При диэлектрических измерениях применяли стандартную методику на основе автоматического цифрового моста переменного тока Р589 с частотой 1 кГц. Использовали образцы в виде пленок диаметром 20–40 и толщиной 0,2–0,7 мм. Динамические механические измерения выполняли методом свободнозатухающих колебаний на сконструированном нами обратном крутильном маятнике. Исходную сдвиговую деформацию образца задавали в приборе посредством электромагнитной системы возбуждения. Регистрацию колебаний осуществляли с помощью фотоэлектрической схемы. Варьирование жесткостью торсиона и величиной инерционных масс обеспечивало возможность измерений на частотах, отличающихся в ~3 раза. Испытания проводили на образцах прямоугольного сечения длиной 60, шириной 10 и толщиной 1 мм на частоте ~1 Гц при скорости нагревания 1 град/мин.

Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  каучуков СКТ, СКТВ-1 и СКТВФ в интервале температур от 100 до 270 К, полученные при нагревании со скоростью 2 град/мин образцов, предварительно охлажденных погружением в жидккий азот, характеризуются интенсивным пиком потерь с максимумом при 165 К, отвечающим развитию молекулярного движения при расстекловывании (рис. 1). В этой же области температур наблюдается возрастание  $\epsilon'$ . Для каучука СКТВФ непосредственно после максимума

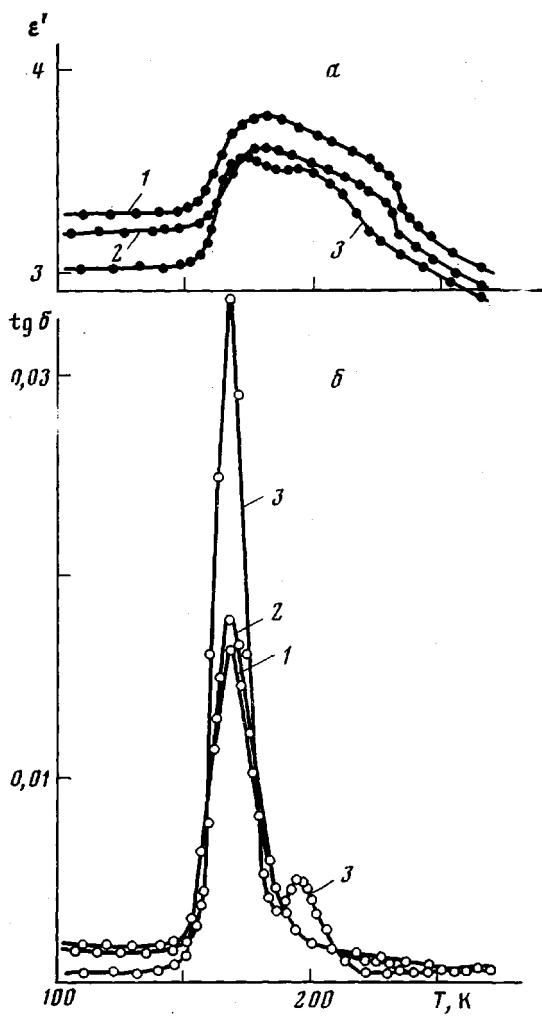


Рис. 1. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б), полученные после резкого охлаждения в жидком азоте образцов СКТ (1), СКТВ-1 (2) и СКТВФ (3)

$\operatorname{tg} \delta$ , обусловленного стеклованием, наблюдается второй пик с максимумом в области 195–197 К, связанный с кристаллизацией каучука. Отсутствие этого максимума у СКТ и СКТВ-1 объясняется их существенно большей скоростью кристаллизации по сравнению с СКТВФ [3], что обуславливает практически полную первичную кристаллизацию при охлаждении<sup>1</sup>.

Предварительный отжиг каучуков при 190 К в течение 1 ч с последующим охлаждением в жидком азоте и нагреванием не сопровождается существенным изменением характера температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  каучуков СКТ и СКТВ-1; в случае СКТВФ максимум пика, отвечающего стеклованию, смешается в область более высоких температур [4] и значительно уменьшается по интенсивности, а максимум, обусловленный кристаллизацией, после отжига исчезает.

В свете приведенных данных трактовка основного релаксационного максимума в терминах развития движения сегментов в чисто аморфной фазе и второго пика в терминах развития движений сегментов, чья подвижность ограничена кристаллическими областями [5], представляется нам

<sup>1</sup> Как известно, плавление полимеров очень часто не отражается на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$ , что мы и видим в случае исследуемых каучуков, однако в области плавления (210–235 К) наблюдается резкое уменьшение  $\epsilon'$ . При дальнейшем повышении температуры до 520 К  $\operatorname{tg} \delta$  практически не изменяется, а  $\epsilon'$  монотонно уменьшается.

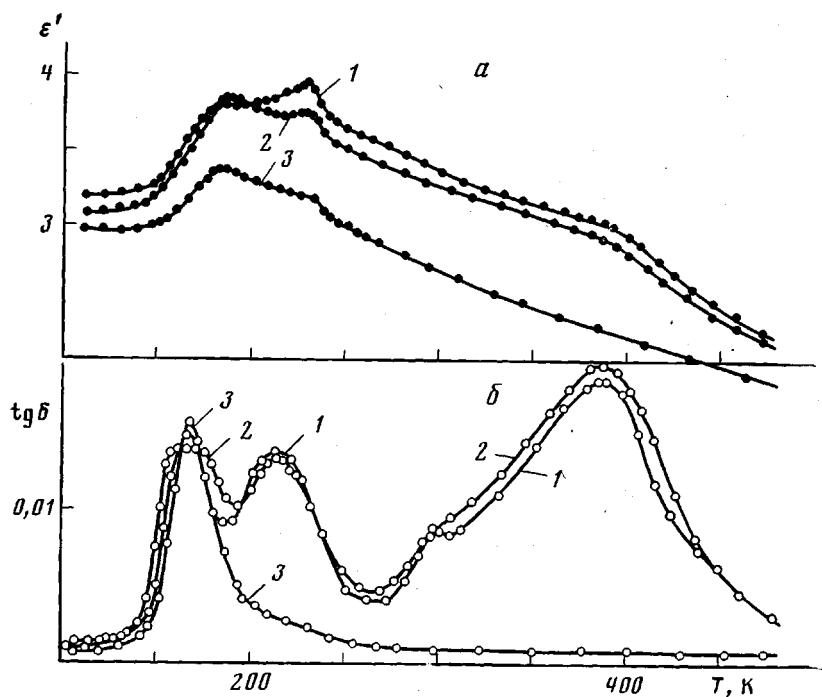


Рис. 2. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) образцов СКТ, наполненных 35 вес. ч. аэросила 300: 1 – резкое охлаждение после хранения в течение 1 года; 2 – после хранения в течение 1 года и выдержки при 190 К; 3 – резкое охлаждение после прогревания при 470 К

неверной: во-первых, при охлаждении образца до измерения происходит частичная кристаллизация, и, следовательно, первый пик отражает развитие подвижности в аморфной фазе частично-кристаллического полимера, а не в чисто аморфном полимере, во-вторых, аморфная фаза, развитие подвижности в которой обусловливает второй пик [5], остается после выдержки при 190 К (суммарная степень кристалличности не превышает 70% [6], но пик при этом исчезает). Рассмотренные соображения отвечают также экспериментальным данным, приведенным в работах [7, 8]. Характер температурных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  образцов спицтых каучуков, содержащих различное количество отличающегося по активности аэросиля, прогретых перед испытанием при 470 К в течение 4 ч или испытываемых непосредственно после изготовления, мало отличается от таковых для ненаполненных каучуков. Некоторая специфика влияния наполнителя и термической предыстории на основной релаксационный максимум подробно обсуждалась нами в работе [4].

В то же время образцы наполненных спицтых каучуков, находившихся длительное время (от 1 месяца до 1 года) в обычных условиях при комнатной температуре, характеризуются принципиально иными температурными зависимостями  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  (рис. 2). Новые максимумы  $\operatorname{tg} \delta$  не исчезающие после выдержки при 190 К, но исчезающие после прогревания при 470 К, естественно связать с наличием сорбированной воды. Поэтому трактовка обнаруженных максимумов требует изучения влияния сорбированной воды при различных ее концентрациях. С целью проведения такого исследования образцы различных ненаполненных и наполненных спицтых каучуков, предварительно прогретых при 470 К в течение 4 ч, выдерживали при комнатной температуре в насыщенных парах дистиллированной воды (в отдельных случаях в конденсированной воде). По истечении определенных промежутков времени образцы взвешивали и определяли таким образом количество сорбированной влаги. Десорбцию проводили прогреванием образцов при 470 К до постоянного веса. На рис. 3 в качестве примера приведены кривые кинетики сорбции влаги некоторыми наполненными спицтими каучуками.

Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  образцов каучука СКТ, содержащего 1,1; 1,5; 2,0% сорбированной воды, образца, выдержанного в комнатных условиях в течение 1 года, а также прогретого перед исследованием при 470 К, приведены на рис. 4. Видно, что увеличение количества сорбированной влаги сопровождается появлением новых максимумов  $\operatorname{tg} \delta$  в области температур 190–220, 255–260 и 370–390 К. Характер зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от количества сорбированной воды показан на рис. 5.

Максимуму, связанному со стеклованием, отвечает возрастание  $\epsilon'$ ; максимум  $\operatorname{tg} \delta$  в области 190–220 К также находит отражение в возрастании  $\epsilon'$ , величина которого резко уменьшается при 235 К (плавление) и вновь возрастает в области следующего максимума. При 370–390 К (высокотемпературный максимум) значение  $\epsilon'$  уменьшается.

При уменьшении количества наполнителя характер температурной зависимости исследуемых параметров изменяется, о чем можно судить по данным, приведенным на рис. 6. Основное отличие состоит в том, что для систем с меньшим количеством наполнителя (20 и 15 вес. ч. аэросила 300 и 20 вес. ч. аэросила 175) отсутствует пик  $\operatorname{tg} \delta$  в области 255–260 К при том количестве сорбированной влаги, при котором для каучука, содержащего 35 вес. ч. наполнителя, этот пик отчетливо проявляется. Положение остальных пиков также несколько изменяется, что свидетельствует о существенном влиянии на их интенсивность и положение не только абсолютного количества сорбированной воды, но и количества и типа наполнителя.

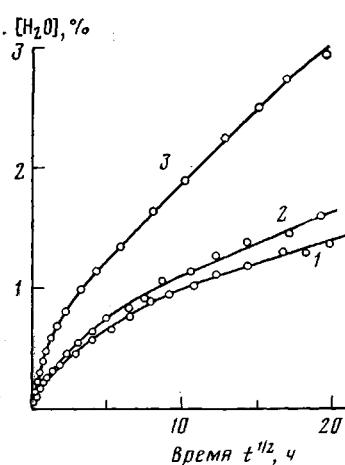
Рис. 3. Кривые кинетики сорбции влаги образцами СКТВ-1, наполненных 15 вес. ч. аэросила 300 (1); СКТ, наполненного 15 вес. ч. аэросила 300 (2); СКТ, наполненного 35 вес. ч. аэросила 300 (3)

Аналогичные экспериментальные зависимости наблюдаются при исследовании наполненных аэросилом каучуков СКТВ-1 и СКТВФ (рис. 7).

Суммируя приведенные экспериментальные результаты, можно заключить, что в ненаполненных и наполненных спицых кремнийорганических каучуках, выдержанных предварительно при 470 К или свежеприготовленных, наблюдаются области характерного изменения  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$ , отвечающие стеклованию, кристаллизации и плавлению. При наличии в наполненных спицых каучуках сорбированной влаги происходят характерные переходы в областях 190–220, 255–275 и 370–410 К.

Из анализа литературных данных следует, что поверхность частиц аэросила окружена слоем молекул воды, связанных с аэросилом либо водородными [9], либо координационными связями [10]. Молекулы воды, связанные непосредственно с частицами аэросила, могут связывать другие молекулы, что обусловливает возможность существования достаточно протяженных сорбированных слоев воды. Так как, согласно работе [11], расстояние между отдельными силанольными группами на поверхности аэросила составляет  $\sim 0,6\text{--}0,7$  нм, можно предположить, что этот слой достаточно плотный. Эти же частицы наполнителя связаны посредством тех или иных сил с макромолекулами каучука, следовательно, можно считать, что в наполненных спицых каучуках, содержащих сорбированную воду, каждая частица наполнителя окружена смешанным слоем связанных молекул каучука и связанных молекул воды.

Релаксационный максимум в области температур 190–220 К, по-видимому, обусловлен движением диполей воды в этом слое. Возникает вопрос, чем вызвано это движение: размораживанием подвижности собственно сорбированных молекул воды, находящихся в матрице расстеклованного каучука, или размораживанием подвижности макромолекул каучука в сорбированном слое? На выяснении этого мы остановимся ниже.



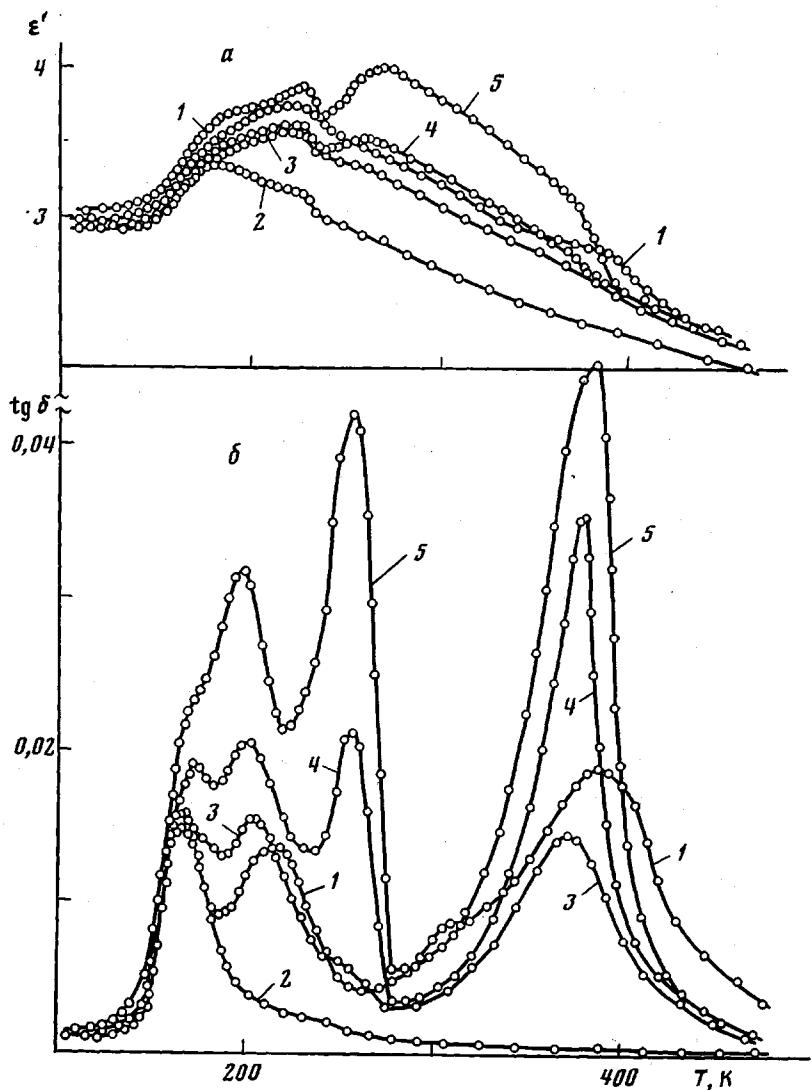


Рис. 4. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б), полученные после резкого охлаждения образцов СКТ, наполненных 35 вес. ч. аэросила 300: 1 – после хранения в течение 1 года; 2 – после прогревания при 470 К; 3 – концентрация влаги 1,1; 4 – 1,5 и 5 – 2,0%.

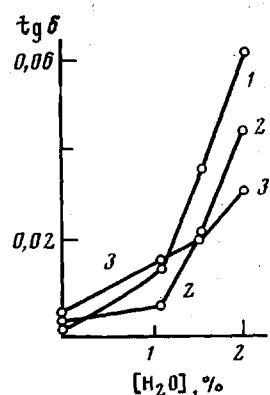


Рис. 5. Зависимости абсолютных значений  $\operatorname{tg} \delta$  от количества сорбированной влаги для образцов СКТ, наполненных 35 вес. ч. аэросила 300, в областях температур 370–390 (1), 255–260 (2) и 190–220 К (3)

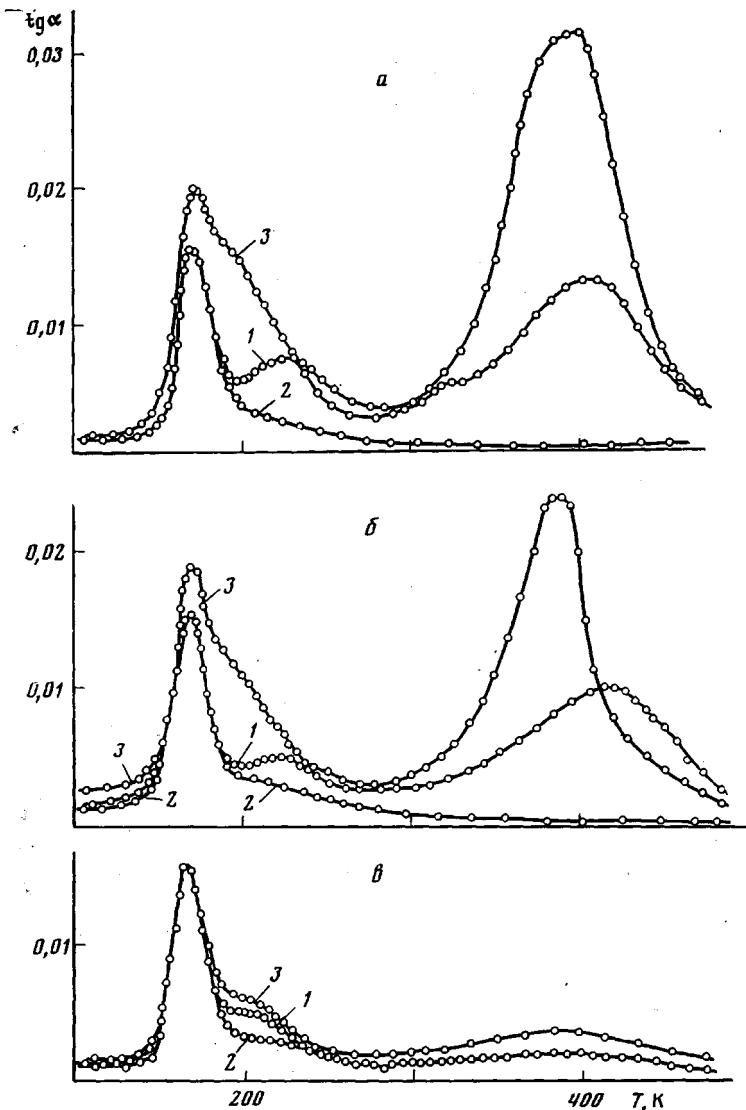


Рис. 6. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$ , полученные после резкого охлаждения образцов СКТ, наполненных 20 вес. ч. (а) и 15 вес. ч. аэросила 300 (б), а также 20 вес. ч. аэросила 175 (в) после хранения в течение 1 года (1) и после прогревания при 470 К (2). 3 – концентрация влаги 1,4 (а, б) и 0,8% (в)

По мнению некоторых авторов, в частности авторов [12], проводивших исследование методом водородно-дейтериевого обмена, аэросил не содержит внутриглобулярной воды, и вся адсорбированная вода находится на поверхности его глобул.

При большом содержании аэросила в каучуке частицы его не могут рассматриваться индивидуально, поскольку они образуют переходящие друг в друга агломераты, пронизывающие всю каучуковую матрицу. Очевидно, что такое рассмотрение подразумевает наличие микропор или макрополостей, которые также могут проходить по всей матрице. Если при малом содержании аэросила проникновение молекул воды к поверхности его частиц осуществляется по механизму активированной сорбции, то при большом количестве аэросила из-за мелких полостей вода может сорбироваться по механизму неактивированной сорбции. При этом она также сорбируется поверхностью частиц наполнителя, но может агрегироваться и в порах в конденсированном состоянии, разумеется, отличном от состояния обычной воды. Наличие такой воды может обусловливать появление

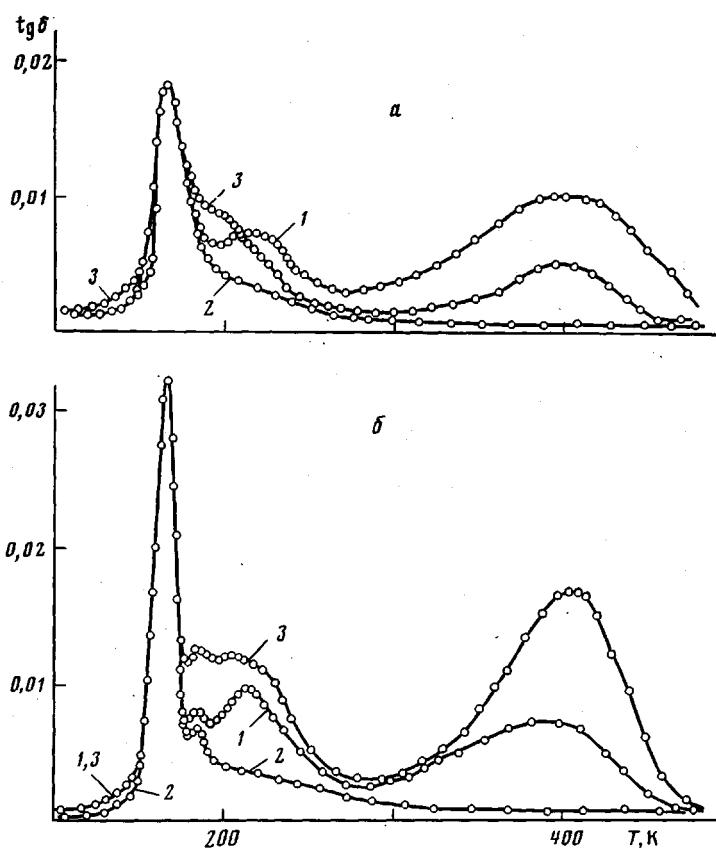


Рис. 7. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$ , полученные после резкого охлаждения образцов СКТВ-1, наполненных 15 вес. ч. аэросила 300 (а) и СКТВФ, наполненных 35 вес. ч. аэросила 300 (б) после хранения в течение 1 года (1) после прогревания при 470 К (2). 3 – концентрация влаги 1,0 (а) и 1,2% (б)

ние максимума тангенса угла диэлектрических потерь при 255–275 К, что и наблюдается на приведенных температурных зависимостях  $\operatorname{tg} \delta$  каучука СКТ, содержащего 35 вес. ч. аэросила 300.

Высокотемпературный максимум мы объясняем десорбицией воды, т. е. разрывом различных сорбционных связей, что сопровождается подвижностью диполей. Максимум высокотемпературного пика находится в области 370–410 К, несмотря на это он весьма широкий и лежит в интервале от 280 до 470 К. Это наводит на мысль о том, что этот максимум суммарно описывает мультиплетные максимумы, отражающие разрывы различных по прочности связей, соединяющих молекул воды как с наполнителем, так и друг с другом. Иногда мультиплетность наблюдается в виде отдельных максимумов.

Эксперименты, проведенные методом термогравиметрии, свидетельствуют о том, что десорбция влаги, определяемая по потерям в весе образца, выдержанного в парах воды, начинается от комнатной температуры<sup>2</sup>. Разумеется, следует иметь в виду, что в рассматриваемом интервале температур возможна десорбция наименее связанный воды, ибо все другие виды адсорбированной воды уходят при температурах, существенно превышающих 470 К [13]. Однако, как нами показано, эти виды воды не отражаются на характере температурных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$ .

С целью выяснения поставленного выше вопроса о природе максимума  $\operatorname{tg} \delta$  в области 190–220 К было проведено исследование динамических механических свойств. На рис. 8 в качестве примера приведены температурные зависимости логарифмического декремента затухания  $\Delta$  и лога-

<sup>2</sup> Авторы признательны М. Н. Ильиной за термогравиметрическое исследование.

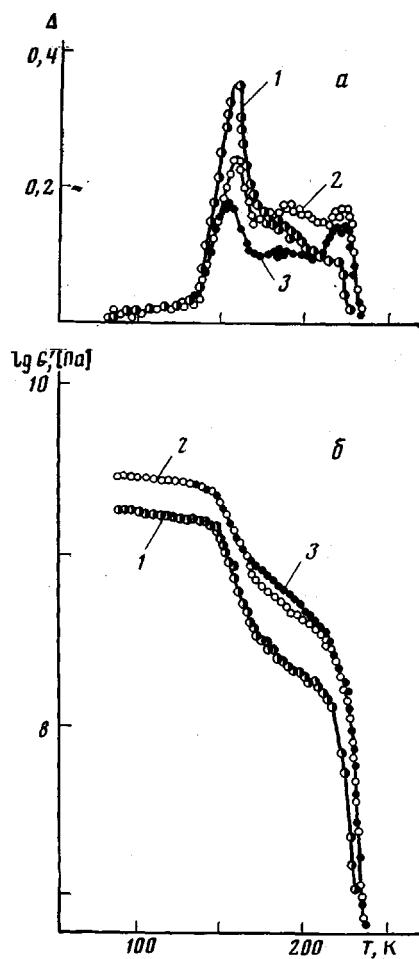


Рис. 8

Рис. 8. Температурные зависимости логарифмического декремента затухания  $\Delta$  (а) и логарифма действительной части комплексного модуля сдвига  $G'$  (б) образцов СКТВ-1 (резкое охлаждение) (1), СКТВ-1, наполненных 15 вес. ч. аэросила 300 (резкое охлаждение) (2) и СКТВ-1, наполненных 15 вес. ч. аэросила 300 и выдержанного при 190 К (3)

Рис. 9. Температурные зависимости  $\tan \delta$ , полученные после резкого охлаждения образцов СКТВФ, наполненных 35 вес. ч. аэросила 300 и адсорбировавших 6,0% воды (1), 3,3% этилового спирта (2) и 2,8% этиленгликоля (3)

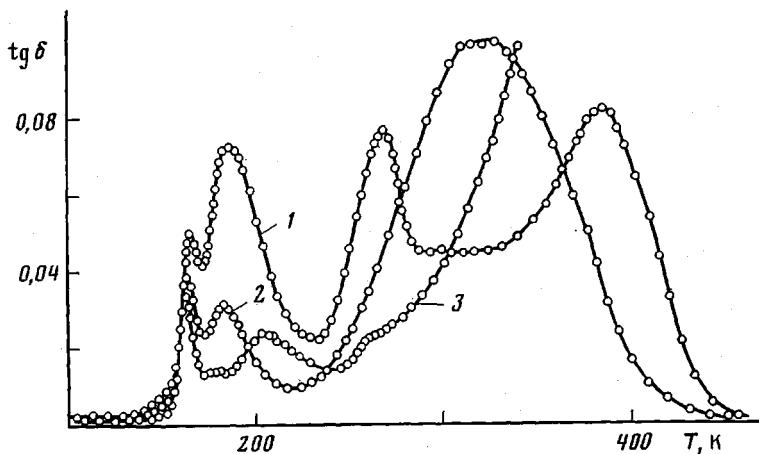


Рис. 9

рифма действительной части комплексного модуля сдвига  $G'$  ненаполненного и наполненного каучука СКТВ-1. Видно, что каучук, содержащий наполнитель, характеризуется дополнительным максимумом, лежащим в области между стеклованием и плавлением и соответствующим по своему положению наблюдаемому при исследовании диэлектрических свойств. Этот максимум не связан с кристаллизацией, поскольку положение и фор-

ма его не изменяются после предварительной выдержки образца при 190 К в течение 1 ч. Аналогичные переходы в области 170–200 К обнаружены нами и для других исследованных сшитых кремнийорганических каучуков, наполненных аэросилом. Следует отметить, что размытый переход в этой температурной области наблюдается в работе [14]. Из сопоставления данных, полученных при исследовании методами диэлектрических и механических потерь, можно заключить, что указанный переход определяется размораживанием подвижности макромолекул в каучуковой матрице. Можно предположить, что в рассматриваемой области температур размораживается подвижность макромолекул каучука, связанного с частицами аэросила. Поскольку доля таких молекул, образующих переходный слой и обладающих из-за связанности с частицами аэросила ограниченной подвижностью, невелика по сравнению со «свободными» макромолекулами, следует ожидать, что интенсивность максимума механических потерь, определяемая размораживанием подвижности этих макромолекул, должна быть существенно ниже по сравнению с максимумом потерь, определяемым стеклованием не связанной с наполнителем аморфной фазы. Когда в переходном слое присутствуют молекулы воды, они играют роль дипольной метки, что при измерении диэлектрических свойств выражается в появлении интенсивного максимума  $\text{tg } \delta$ , отражающего размораживание подвижности каучуковой матрицы.

Для окончательного подтверждения высказанного предложения мы ввели в качестве дипольной метки этиленгликоль и этиловый спирт. На рис. 9 приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для наполненного аэросилом (35 вес. ч. аэросила 300) каучука СКТВФ, сорбированного воду, этиловый спирт и этиленгликоль. В то время как максимумы, отвечающие размораживанию подвижности диполей собственно этилового спирта и этиленгликоля смешены относительно максимумов, обусловленных размораживанием подвижности молекул воды (на чем не будем останавливаться), температурная область релаксации, которую мы относим к размораживанию подвижности молекул каучука в переходных слоях, не зависит от типа дипольной метки, и во всех случаях в этой области наблюдается отчетливый максимум  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь.

Таким образом, можно считать, что релаксационный максимум в области 190–220 К определяется размораживанием подвижности или своего рода расстекловыванием переходного слоя.

Сопоставление экспериментальных данных по изучению диэлектрической и механической релаксации помимо установления температурных областей стеклования, кристаллизации и плавления ненаполненных и наполненных сшитых кремнийорганических каучуков позволило выявить область размораживания молекулярной подвижности в переходном слое наполненных каучуков. Предложенный способ введения дипольной метки для выявления этой области можно, по-видимому, использовать при исследовании любых наполненных систем, в которых наполнитель может играть роль сорбента. Интенсивность получаемого при этом пика  $\text{tg } \delta$  может рассматриваться как мера связывания каучука наполнителем и, следовательно, использоваться для изучения специфики взаимодействия наполнитель – каучук. Сорбированная влага резко изменяет диэлектрические характеристики наполненных кремнийорганических каучуков, что выражается в появлении существенных диэлектрических потерь и соответствующего изменения диэлектрической проницаемости.

#### Литература

1. Flory P. J., Rehner J., Jr. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, № 10, p. 521.
2. Левин В. Ю. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976, с. 87, 88.
3. Andrianov K. A., Slonimskii G. L., Zdanov A. A., Levin V. Yu., Godovskii Yu. K., Moskalenko V. A. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 1, p. 1.
4. Мартиросов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 896.
5. Hiroshi Adachi, Keiichiro Adachi, Yoichi Ishida, Tadao Kotaka. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 5, p. 851.

6. Москаленко В. А., Цванкин Д. Я., Галил-Оглы Ф. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 548.
7. Акдрианов К. А., Голубков Г. Е. Ж. техн. физ., 1956, т. 26, вып. 8, с. 1689.
8. Голубков Г. Е., Талыков В. А. Пласт. массы, 1969, № 5, с. 26.
9. Даэйдов В. Я., Киселев А. В. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 3, с. 353.
10. Киселев В. Ф. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1, с. 124.
11. Соболев В. А., Чуйко А. А., Тертых В. А., Машенко В. М. В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во МГУ, 1974, с. 64.
12. Агамходжаев А. А., Журавлев Л. Т., Киселев А. В., Шенгелия К. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, т. 10, с. 2111.
13. Krauss H. L., Naumann D. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1977, B. 430, № 4, S. 23.
14. Yim A., Chahal R. S., St. Pierre L. E. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 43, № 3, p. 583.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5.VI.1981

### STUDY OF MOLECULAR MOBILITY IN NON-FILLED AND FILLED CROSSLINKED ORGANOSILICON RUBBERS

*Levin V. Yu., Zhdanov A. A., Slonimskii G. L., Martirosov V. A.,  
Kvachev Yu. P., Golubkov G. Ye., Gritsenko O. T.*

#### Summary

The influence of thermal prehistory, filler and sorbed moisture on molecular mobility in crosslinked organosilicon rubbers has been studied by dielectric and dynamic mechanical methods. Besides relaxational and phase transitions corresponding to the glass transition, crystallization and melting with features dependent on thermal prehistory and amount of the filler in filled organosilicon rubbers the transitions related with the presence of sorbed moisture were shown to be observed. These transitions were interpreted in terms of mobility of rubber macromolecules in transitional polymer-filler zone, defrosting of mobility of molecules of condensed water and desorption of water at elevated temperatures.