

УДК 541(127+64):547.1'128

**МАКРОКИНЕТИКА СТРУКТУРИРОВАНИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
КАУЧУКОВ**

*Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Народицкая Е. Я.,
Поздняков В. Я., Юницкий И. Н., Киреев В. В.*

Реологическим методом изучена макрокинетика процесса структурирования низкомолекулярных кремнийорганических каучуков и их сополимеров со стиролом. Предложена реокинетическая модель процесса структурирования, позволяющая отнести его к реакциям с ускорением. Определены численные значения констант, входящих в реокинетические соотношения.

В различных отраслях техники широко применяют резины и гели на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков и их сополимеров со стиролом. Формирование конечных свойств таких материалов осуществляется на стадии их структурирования, когда происходит образование поперечно-сшитых структур. При этом основное значение имеет изменение комплекса реологических свойств композиций, поскольку в данном случае вязкоупругость материала как типичного эластомера непосредственно связана с параметрами образующейся сетки. Начальную стадию до точки гелеобразования процесса структурирования низкомолекулярных кремнийорганических каучуков изучали вискозиметрическим методом [1, 2], а реакции модельных соединений исследовали спектрометрическими методами [3, 4]. Более подробное исследование кинетики структурирования полимеров такого типа было выполнено при формировании гелей — сеток, образующихся в присутствии различных количеств растворителя [5, 6]. Между тем несмотря на общую теоретическую и практическую важность этой проблемы, в литературе отсутствуют сведения о кинетике процесса структурирования низкомолекулярных кремнийорганических каучуков на всем его протяжении; отсутствует также макрокинетическая модель процесса. Настоящая работа посвящена изучению макрокинетических закономерностей структурирования реокинетическим методом, который в последние годы был успешно применен для исследования процессов синтеза линейных полимеров [7] и для отверждения олигомеров [8, 9].

В работе изучали реокинетические закономерности структурирования α, ω -дигидроксиполидиметилсилоxана (промышленная марка СКTH-Г) с $M_n = 34 \cdot 10^3$, $M_w = 68 \cdot 10^3$ и сополимеров со стиролом α, ω -дигидроксиполидиметил(метилвинил)силоxанов (промышленная марка СКTB-с) [10], спиваемых тетраэтоxисилиланом (ТЭС) в присутствии катализатора — октоата олова (соли двухвалентного олова и 2-этилгексановой кислоты).

Для исследований использовали 2 композиции. Композиция I: 100 СКTH-Г, 4 ТЭС и 0,14 вес. ч. октоата олова; композиция II: 100 СКTB-с, 4 ТЭС и 0,5 вес. ч. октоата олова (соотношения компонентов для композиции II соответствовали применяемым в реальных технических системах).

Эксперименты проводили на эластовискозиметре «Вискоэл-2М» [11] в интервале температур 20–90°. Эксперимент состоял в регистрации в изотермических условиях изменений динамического модуля упругости G во времени t при фиксированной частоте прибора 50 Гц.

Основные экспериментальные данные в виде зависимостей модуля упругости отверждаемых композиций от времени приведены на рис. 1. Видно, что рост G носит асимптотический характер, т. е. при $t \rightarrow \infty$ G

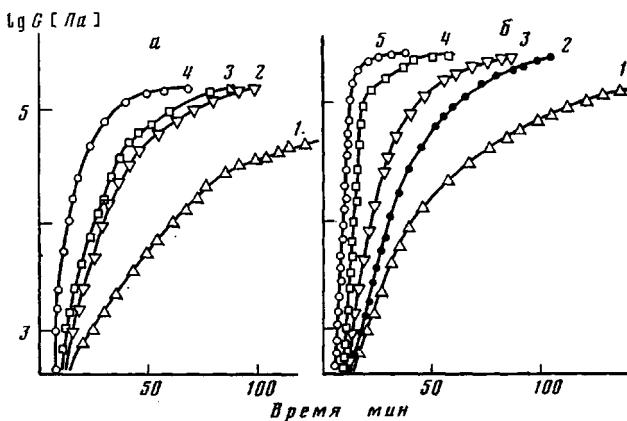


Рис. 1. Изменения модуля упругости G во времени при различных температурах для композиций I (а) и II (б). Здесь и на рис. 3, 4, 7: а: $T=20$ (1), 50 (2), 60 (3) и 80° (4); б: $T=20$ (1), 35 (2), 53 (3), 70 (4) и 90° (5)

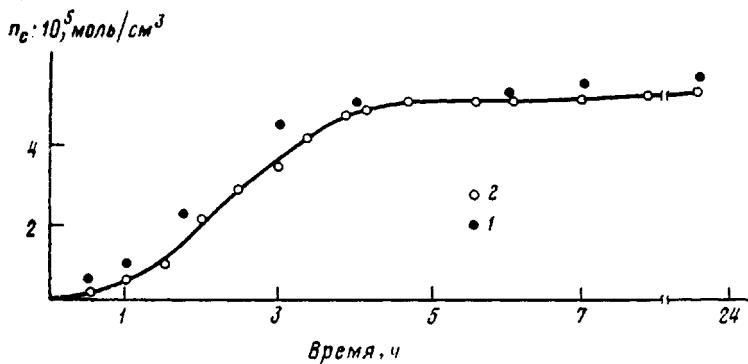


Рис. 2. Сопоставление результатов расчета изменений плотности сетки n_c (концентрации отрезков цепей между поперечными связями в единице объема) в процессе отверждения композиции I, выполненного по модулю упругости (1) и по равновесному набуханию (2) ПДМС в бензоле

стремится к постоянному предельному значению G_∞ , что отвечает завершению процесса структурирования.

В настоящей работе отверждение проводили при температурах, значительно превышающих температуру стеклования полимера, поэтому можно считать, что модуль упругости пропорционален плотности сетки n_c поперечных связей, т. е. $G=F n_c RT$ [12].

Для подтверждения этого положения для композиции I были выполнены прямые измерения плотности сетки химических связей в процессе отверждения по изменению равновесного набухания сетки ПДМС с бензolem — от момента потери текучести до выхода n_c на постоянное значение. n_c рассчитывали как величину, обратную ММ цепи между соседними поперечными связями M_c ($n_c=\rho/M_c$), согласно новой формуле Флори [13]

$$M_c = -F \cdot \rho V_1 \bar{v}_{2c} v_{2m}^{1/\chi_1} / [\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}],$$

где F — фронт-фактор (принимали равным 1); ρ — плотность каучука; V_1 — мольный объем растворителя; v_{2c} — объемная доля сшитого каучука без золь-фракции; v_{2m} — объемная доля каучука в набухшем до равновесия геле; χ_1 — параметр Хаггинса для ПДМС, набухшего в бензоле ($\chi_1=0,484+0,330 v_{2m}$ [14]).

Как видно из рис. 2, изменения n_c , рассчитанные по модулю упругости и по плотности сетки химических связей, носят однотипный характер, т. е. наблюданное изменение модуля упругости в процессе отверждения действительно отражает процесс нарастания поперечных связей. Но при этом следует иметь в виду, что не равный нулю динамический

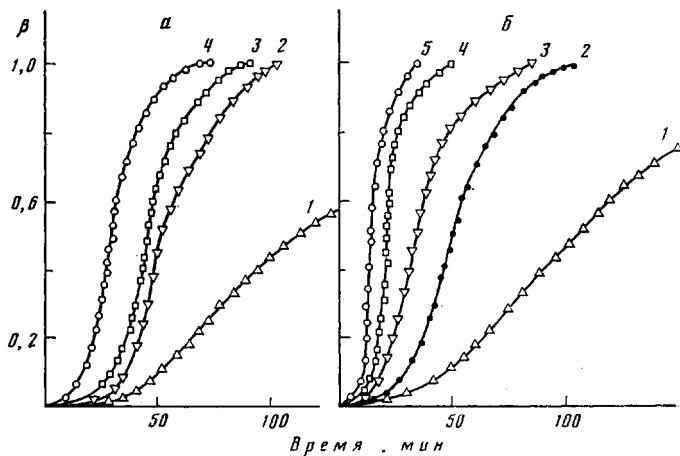


Рис. 3. Изменение степени превращения β в процессе отверждения композиций I (а) и II (б) при различных температурах

модуль существует и тогда, когда отсутствует сетка химических связей, и в этом случае — для линейных полимеров — он определяется существованием сетки физических (флуктуационных) связей [15]. Поэтому и в исследуемом материале $G \neq 0$ задолго до достижения гель-точки t^* . В то же время после t^* существует двойная сетка физических и химических связей, каждая из которых дает свой вклад в измеряемые значения модуля упругости [16]. Естественно, что относительный вклад каждой сетки в G зависит от частоты зацеплений (гибкости цепи) и плотности узлов химических связей. Поэтому n_c — это некоторая эффективная плотность двойной (суммарной) сетки. Таким образом, возрастание модуля упругости на начальных стадиях отверждения обусловлено двумя факторами: увеличением числа межмолекулярных контактов вследствие возрастания ММ и образованием редких поперечных химических связей, причем относительный вклад второго процесса возрастает по мере протекания структурирования.

Наибольшие достигнутые значения модуля G_∞ ($\sim 10^5$ Па) характерны для «мягких» сеток.

Согласно работе [9], за «реологическую» степень превращения β принимается величина $\beta = \frac{G - G_0}{G_\infty - G_0}$, где G_∞ и G — конечное (при $t \rightarrow \infty$) и

текущее (зависящее от t) значения модуля; G_0 — его начальное значение. Для определенности за G_0 принимали значение G , достигаемое после 2 мин термостатирования в рабочем узле эластовискозиметра. Рассчитанные таким образом зависимости степени превращения от времени $\beta(t)$ приведены на рис. 3.

Кривые, представленные на рис. 3, имеют явно выраженный S-образный характер. Следует заметить, что такой характер изменения не является универсальным применительно к любым реологическим параметрам. Действительно в области гелеобразования (при $\bar{M}_w \rightarrow \infty$) происходит резкий и ускоряющийся рост вязкости отверждаемого материала вплоть до потери текучести ($\eta \rightarrow \infty$). Но это необязательно сопровождается столь же резким ростом модуля, появление остаточного (равновесного) значения модуля начинается, по определению, с момента достижения гель-точки t^* . Заметные значения динамического (неравновесного) модуля появляются уже при $t < t^*$, и этот модуль может «проходить» гель-точку «не чувствуя» ее, т. е. в момент $t = t^*$ на зависимости $G(t)$ не наблюдается каких-либо особых точек [17]. Существуют характеристики вязкоупругих свойств отверждаемого материала, для которых гель-точка является особой; например, тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ при

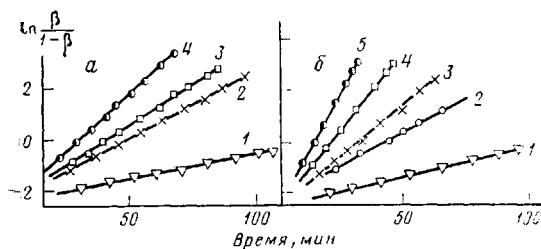


Рис. 4

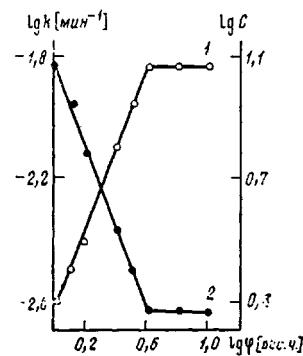


Рис. 5

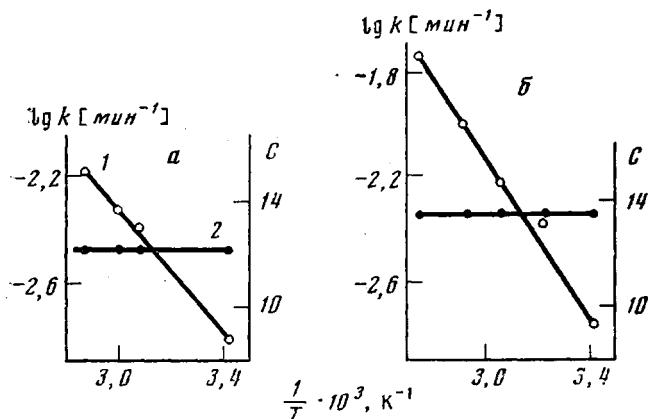


Рис. 6

Рис. 4. Зависимости $\ln [\beta/(1-\beta)]$ в процессе отверждения композиций I (а) и II (б) при различных температурах

Рис. 5. Зависимости констант скорости реакции k (1) и автокатализа C (2) от содержания φ отвердителя ТЭС для композиции I при 80°

Рис. 6. Температурная зависимость констант k (1) и C (2) для композиций I (а) II (б) при $\varphi=4$ вес. ч.

$t=t^*$ проходит через максимум или реализуется условие $\operatorname{tg} \delta=1$ [17], но модуль упругости изменяется при этом монотонно.

Форма кривых, представленных на рис. 3, дает основание предполагать, что процесс вулканизации низкомолекулярных силоксановых каучуков в изотермическом случае описывается уравнением вида

$$\dot{\beta}=k(1-\beta)(1+C\beta), \quad (1)$$

где k – константа начальной скорости реакции (при $\beta \rightarrow 0$); C – константа, характеризующая увеличение β с ростом глубины превращения.

Уравнение такого типа ранее предлагалось для описания процесса отверждения эпоксидных и полиэфирных смол [18, 19], причем величину степени превращения в этих исследованиях определяли калориметрическим методом.

В этой связи особое значение приобретает методология количественного определения констант k с C , входящих в уравнение (1). Метод определения этих констант в предположении достаточно большой величины константы C и способ графического определения k и C при $C\beta \gg 1$ подробно описаны в работе [9]. При $C\beta \gg 1$ экспериментально найденные

зависимости $\beta(t)$ должны спрямляться в координатах $\ln \frac{\beta}{1-\beta} - t$. Тогда

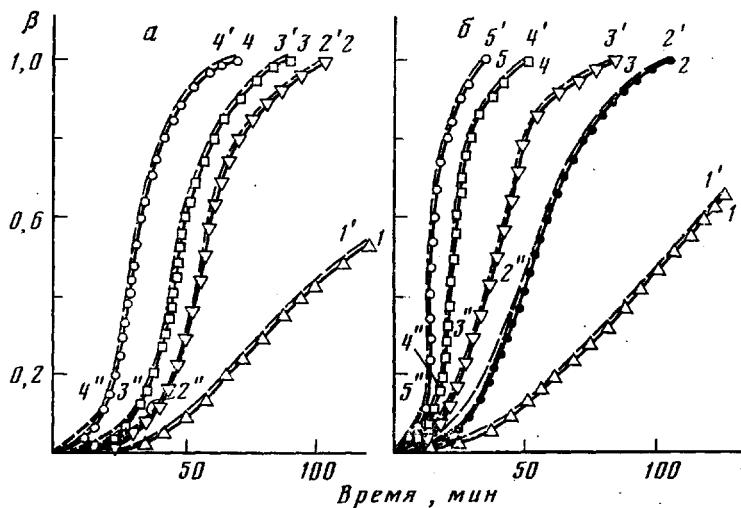


Рис. 7. Экспериментальные (1-5) и расчетные (1'-5' и 2''-5'') зависимости степени превращения в процессе отверждения композиций I (а) и II (б)

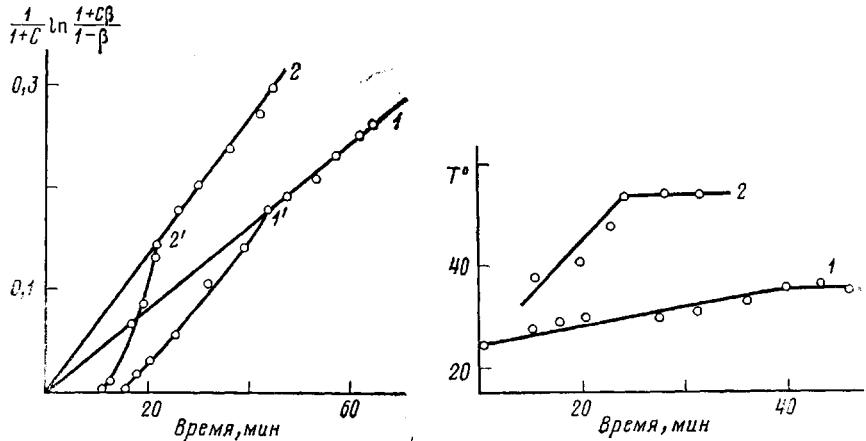


Рис. 8

Рис. 8. Зависимости функции $\frac{1}{1+C} \ln \frac{1+C\beta}{1-\beta}$ от времени при изотермическом (1 и 2) и неизотермическом (1' и 2') отверждении композиции II при 35 (1 и 1') и 53° (2 и 2')

Рис. 9

Рис. 9. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости $T(t)$ при 35 (1) и 53° (2)

по углу наклона зависимости $\ln \frac{\beta}{1-\beta}$ от t можно определить произведение $(1+C)k$, а экстраполируя эту зависимость к $t=0$, получают значение $\ln C$. Как видно из рис. 4, на зависимости $\beta(t)$, перестроенной в координатах $\ln \frac{\beta}{1-\beta} - t$, при достаточно больших степенях превращения, т. е.

при $C\beta \gg 1$ действительно наблюдается линейный участок. Отклонение от линейности при малых t , очевидно, связано с тем, что значения β здесь невелики, т. е. не выполняется исходное условие $C\beta \gg 1$.

Следуя изложенной выше схеме, определили константы k и C уравнения (1), характеризующие макрокинетику структурирования исследуемых композиций. Зависимости величины k и C от количества ϕ отвердителя при 80° приведены на рис. 5, а температурная зависимость

констант k и C при $\varphi=4$ вес.ч. показана на рис. 6. Температурная зависимость константы k носит обычный аррениусовский характер, и величина энергии активации соответственно равна 23,5 кДж/моль для композиции I и 30 кДж/моль для композиции II. Значительно более высокое значение энергии активации 71 кДж/моль, приводимое в работе [3], по-видимому, связано с тем, что в цитируемой работе эту величину определяли для модельной реакции и в очень узком температурном интервале при 20–29°. В настоящей работе величина энергии активации характеризует температурную зависимость макрокинетических констант, т. е. является характеристикой процесса отверждения в целом.

Величина константы C от температуры проведения, процесса структурирования не зависит.

Константы k и C противоположным образом зависят от содержания ТЭС в композиции. При увеличении содержания ТЭС величина k возрастает, а величина C уменьшается. Эти зависимости, кроме того, характеризуются наличием участка насыщения, т. е. повышение содержания ТЭС в композиции выше 4 вес.ч. не приводит к дальнейшему изменению констант. Можно предположить, что это количество отвердителя в композиции и отвечает условию эквимольности с реальной концентрацией гидроксильных групп каучука, способных взаимодействовать с ТЭС. Тогда макрокинетика процесса структурирования описывается уравнением вида

$$\frac{d\beta}{dt} = 0,015(1-\beta)(1+1,8\beta) \text{ при } \varphi=4-10 \text{ вес. ч.} \quad (2)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = 0,002\varphi^{1,4}(1-\beta)(1+13,2\varphi^{-1,4}\beta) \text{ при } \varphi < 4 \text{ вес. ч.} \quad (3)$$

Для проверки определенных значений констант k и C на рис. 7 приведено сопоставление экспериментальных и рассчитанных по формуле (1) значений степени превращения в процессе структурирования. Обращает на себя внимание некоторое расхождение между расчетными (кривые 2''–5'') и экспериментальными (кривые 2–5) зависимостями $\beta(t)$ на начальных этапах процесса отверждения. Поскольку такие различия наблюдаются только при повышенных температурах проведения реакции, а при комнатных (~20°) расчетные и экспериментальные зависимости степени превращения от времени практически совпадают на всем протяжении процесса, можно предположить, что явление связано с переходным процессом – разогревом реакционной системы при погружении ячейки прибора в терmostат. При таких условиях на начальных этапах процесса появляется заметная неизотермичность и формулу (1) следует записать в следующем виде:

$$\frac{1}{1+C} \ln \frac{1+C\beta}{1-\beta} = k_0 \int_0^t e^{-u/RT(t)} dt, \quad (4)$$

где $T(t)$ – закон повышения температуры реакционной массы в ячейке, k_0 – предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости константы скорости реакции.

Следовательно, зная функцию $T(t)$, можно рассчитать значение интеграла $\int_0^t e^{-u/RT(t)} dt$ и (поскольку величина k может быть определена из

анализа изотермической части реакции) ввести поправку на неизотермичность начальных стадий процесса. Однако в лабораторных и в промышленных условиях проведения процессов обычно чрезвычайно трудно задать определенный закон изменения температуры реакционной массы или надежно регистрировать его. В таких случаях необходимая информация может быть получена из соответствующей обработки экспериментальных данных по изменению модуля упругости или «ре-

ологической» степени превращения. Построение зависимости функции $\frac{1}{1+C} \ln \frac{1+C\beta}{1-\beta}$ от времени (рис. 8) показывает, что в изотермических

условиях проведения реакции эта зависимость линейна (прямые 1, 2), тогда как при отклонении от изотермичности появляется существенная нелинейность (кривые 1', 2'). Тогда, зная величины k_0 и U , можно рассчитать изменение температуры реакционной массы при ее разогреве. Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей $T(t)$ приведено на рис. 9. Как видно из этих данных, наблюдается удовлетворительная сходимость между ними. На основании этих результатов можно сделать вывод о том, что при использованных условиях проведения эксперимента на начальных участках имеет место разогрев реакционной массы, вследствие чего наблюдается изменение скорости реакции. При учете этого обстоятельства экспериментальные (кривые 2—5) и расчетные (кривые 2'—5') зависимости $\beta(t)$ на рис. 7 полностью совпадают, так что отклонения кривых 2'—5' от 2—5 и соответственно кривых 2—5 связаны с неизотермичностью начальной стадии отверждения по методическим причинам.

Наблюдаемый S-образный ход зависимости $G(t)$ или $\beta(t)$ может быть описан различными способами. В настоящей работе использовали уравнение (1) «автокатализитического» типа. Разумеется, это — формальное представление экспериментальных данных, оправдываемое удобством аналитического описания. Очевидно, что успешного описания зависимости $\beta(t)$ можно достичь, используя и иные формальные макрокинетические схемы, например схему последовательных реакций, которая также описывает эффект увеличения β по мере возрастания степени превращения, что связано с постепенным накоплением промежуточного продукта реакции [20]. Однако если заранее не известен механизм реакции или не ставится цель его выявить из анализа кинетических данных, на первый план выдвигаются соображения удобства математического описания, и в этом отношении уравнение (1) с учетом изложенного выше методического подхода к определению входящих в него констант обладает несомненными преимуществами по сравнению со схемой последовательных реакций, требующей более трудоемких вычислений.

Таким образом, проведенные в настоящей работе реокинетические исследования позволили предложить макрокинетическое описание изменения вязкоупругих свойств в процессе структурирования низкомолекулярных кремнийорганических каучуков и их сополимеров со стиролом и определить численные значения констант, входящих в реокинетические соотношения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков А. С., Нудельман З. Н. Каучук и резина, 1960, № 12, с. 3.
2. Северный В. В., Минасъян Р. М., Минасъян О. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1549.
3. Северный В. В., Минасъян Р. М., Соколов В. В., Кисин А. В. Каучук и резина, 1976, № 2, с. 14.
4. Молчанов Б. В., Жинкин Д. Я., Рыжова О. Г., Соловей Г. Г., Чупрова Е. А., Макаренко И. А., Сбродов А. И. Никотемпературное отверждение полиорганосилоксанов. Деп. в Отделении НИИТЭХИМ. Черкассы, 1981, Деп. № 481 ХП-Д-81.— Опубл. в РЖХим, 1981, № 17, реф. Т406.
5. Малкин А. Я., Сабсай О. О., Лукьянова Л. П., Чочуа К. А., Азовцев В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2031.
6. Сабсай О. О., Лукьянова Л. П., Малкин А. Я., Виноградов Г. В., Чочуа К. А., Азовцев В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 384.
7. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G. In: Rheology. N. Y.—L.: Plenum Press, 1980, v. 1, p. 407. (Proc. VIII Intern. Congr. Rheol., Napoli, Italy).
8. Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А., Малкин А. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 3, с. 700.
9. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Чернов Ю. П., Батизат В. П., Климова И. В., Москалева Т. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 815.
10. Севастьянова И. В., Давыдова В. П., Костякова Ж. Н., Карлик А. В. Каучук и резина, 1981, № 1, с. 24.

11. Карапеев Г. П., Рамш А. С., Богданов В. П., Королькова З. С. Каучук и резина, 1976, № 11, с. 54.
12. Трелоар Л. Физика упругости каучука/Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
13. Flory P. J. Macromolecules, 1979, v. 12, № 1, p. 119.
14. Flory P. J., Tatara Y. J. Polymer Sci., 1975, v. 13, № 5, p. 683.
15. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
16. Ferry J. D. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 1343.
17. Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И., Кожина В. А., Чубисова Е. И., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А., 1984, т. 26, № 10, с. 2149.
18. Kamal M. R. Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 2, p. 231.
19. Kamal M. R., Sauraus S. Polymer Engng Sci., 1973, v. 13, № 1, p. 59.
20. Куличихин С. Г., Корчагина М. А., Иванова С. А., Малкин А. Я. Пласт. массы, 1984, № 2, с. 5.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
19.II.1984

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
химической промышленности
Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

MACROKINETICS OF STRUCTURIZATION OF LOW-MOLECULAR ORGANOSILICON RUBBERS

*Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Naroditskaya Ye. Ya.,
Pozdnyakov V. Ya., Yunitskii I. N., Kireev V. V.*

Summary

Macrokinetics of structurization of low-molecular organosilicon rubbers and their copolymers with styrene has been studied by rheological method. The rheokinetic model of this process is proposed describing the structurization as the autoaccelerated reaction. The numerical values of the constants in rheokinetic expressions have been determined.