

УДК 541.64:539.199:547.1'128

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНАХ

Литвинов В. М., Жданов А. А.

Изучены молекулярные движения в наполненных ПДМС. Частоты самых низкотемпературных движений (вращения групп  $\text{CH}_3$  вокруг связи  $\text{Si}-\text{C}$ ) практически не зависят от содержания наполнителя. Движения звеньев цепи в адсорбционном слое толщиной  $\sim 8 \text{ \AA}$  сильно затруднены. До некоторой степени ограничены движения участков цепи, непосредственно примыкающих к адсорбционному слою. В высоконаполненных ПДМС часть неадсорбированных звеньев цепи обладает необычно высокой подвижностью ниже  $T_c$ , что, по-видимому, связано с дефектами в упаковке отдельных участков цепи. Частоты быстрых реориентационных движений неадсорбированных звеньев цепи, находящихся на некотором удалении от частиц наполнителя, близки к частотам движений в ненаполненном ПДМС. В то же время их медленные трансляционные движения затруднены.

Данные о влиянии наполнителя на молекулярные движения в полимерных композициях представляют интерес по двум причинам. С одной стороны, на основании этих данных можно судить о молекулярной природе взаимодействия полимер — наполнитель — одного из важных вопросов физики наполненных полимеров; ведь именно с образованием адсорбционных связей полимерных звеньев с поверхностью наполнителя связывают значительное улучшение физико-механических свойств резин [1, 2]. С другой стороны, сведения о молекулярных движениях имеют определенное практическое значение, так как многие важные свойства полимеров тесно связаны с молекулярной динамикой.

Среди полимеров ПДМС занимает особое место из-за уникальных низкотемпературных свойств. Однако сведения о влиянии наполнителя на параметры, связанные с молекулярными движениями в этом полимере, противоречивы. Из результатов одних работ следует, что температура стеклования ПДМС [3] и подвижность звеньев цепи выше  $T_c$  (при частотах порядка  $\sim 10^8 \text{ Гц}$ ) [4] не изменяется при введении наполнителя до объемных долей  $U_{ob}$ , равных 0,31 [3] и 0,84 [4]. Другими авторами обнаружено повышение  $T_c$  на  $2-8^\circ$  уже при сравнительно низких  $U_{ob}=0,08-0,18$  [5-8]. Также крайне противоречивы сведения о толщине малоподвижного слоя, примыкающего к поверхности наполнителя. По одним данным, он  $<20 \text{ \AA}$  [3] или близок к монослою  $\sim 8 \text{ \AA}$  [4]. Авторы работы [9] определили, что толщина граничного уплотненного слоя составляет  $(2-3) \cdot 10^4 \text{ \AA}$ . В связи с этим представляется актуальным детальное исследование молекулярных движений в композициях ПДМС — аэросил. Для этих целей удобно применять релаксационные методики ЯМР, очень информативные при исследовании неоднородных с точки зрения молекулярной подвижности полимеров [10].

Изученные композиции ПДМС с аэросилом  $A=300$  ( $S_{ud}=286 \text{ м}^2/\text{г}$ ) получены следующим образом.

ПДМС-1: аэросил вводили в раствор ПДМС ( $M=2,5 \cdot 10^4$ ) в пентане, затем при перемешивании растворитель удаляли и образец сушили до постоянного веса; ПДМС-2: ПДМС ( $M=4 \cdot 10^5$ ) смешивали с аэросилом на вальцах; ПДМС-3: из ПДМС-2 экстракцией удаляли растворимый полимер, выделяя таким образом связанный каучук. Детально методика приготовления образцов описана в работе [4].

Измерения времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  выполнены на ЯМР-спектрометре «SXP Bruker» при резонансной частоте протонов 88 МГц. Методика измерения  $T_1$  описана

в работе [4]. Для измерения времени поперечной релаксации  $T_2$  при значениях  $T_2 > 0,5 - 1$  мс применяли последовательность импульсов  $90^\circ - \tau - 180^\circ$ . Для измерения  $T_2 < 0,5$  мс — последовательность импульсов  $(2\tau - 90^\circ) - \tau - 90^\circ$ . За время  $T_2$  принимали время, за которое амплитуда каждой из компонент спада поперечной намагниченности уменьшалась в  $e$  раз от ее начального значения. Быстро спадающая компонента (время релаксации  $T_2^s$ ) имела форму, близкую к гауссовой. Медленно спадающей компоненте (время релаксации  $T_2^l$ ) отвечал в зависимости от метода введения наполнителя набор экспонент с сильно или слабо различающимися характеризующими их временами  $T_2$ . Из результатов измерений устраивали вклад в релаксацию от протонов наполнителя [4]. Релаксацией на парамагнитных примесях аэросила можно пренебречь [11].

Измерения продольной релаксации показали [4], что в наполненных ПДМС можно выделить два основных вида движений цепи, сильно различающихся по частоте, — это движения звеньев цепи в адсорбционном слое и вне этого слоя. На основании вкладов в продольную релаксацию от каждого из этих движений при разном содержании наполнителя была оценена на толщина адсорбционного слоя ( $\sim 8$  Å) и доля ПДМС в адсорбционном слое [4]. Она практически линейно растет с увеличением в композиции объемной доли наполнителя.

Следует отметить, что в области температур выше 150 К продольная релаксация определяется главным образом быстрыми реориентациями звеньев цепи с частотами  $\sim 10^8$  Гц, тогда как в поперечную релаксацию вносят вклад также и медленные трансляционные движения [12]. Последние, однако, реализуются посредством целой серии быстрых проворотов отдельных звеньев цепи. Поэтому должно наблюдаться близкое соответствие между результатами измерений  $T_1$  и  $T_2$  и проявлением в них релаксации адсорбционного слоя. Это предположение было положено нами в основу анализа спадов поперечной намагниченности. Их аппроксимировали двумя компонентами с учетом оценочных значений доли адсорбированных звеньев, полученных при измерениях  $T_1$  [4].

Для всех изученных полимеров можно выделить две компоненты с сильно различающимися значениями  $T_2$ , причем доля быстроспадающей компоненты близка к содержанию адсорбированных звеньев, по данным  $T_1$  [4]. Компонента с временем релаксации  $T_2^s \approx 0,2 - 0,5$  мс отнесена к релаксации адсорбционного слоя; другая компонента с  $T_2^l \geq 2,5$  мс — к релаксации вне этого слоя. Измерения температурных зависимостей  $T_2^s$  и  $T_2^l$  позволяют исследовать молекулярные движения в указанных областях.

Наиболее наглядно влияние наполнителя на молекулярные движения можно проследить на примере композиций с высоким содержанием наполнителя (ПДМС-1). Поэтому сначала рассмотрим результаты измерений  $T_2^s$  для ПДМС-1 с  $U_{ob} \geq 0,53$ .

Температурные зависимости скорости поперечной релаксации  $1/T_2^s$ , характеризующей адсорбционный слой, приведены для нескольких из изученных ПДМС-1 на рис. 1, а. При понижении температуры происходит увеличение  $1/T_2^s$ . Оно связано с вымораживанием движений адсорбированных звеньев, а также части прымывающих к ним участков цепи. Температура половинного уменьшения  $1/T_2^s$ , т. е. температура перехода  $T_n$ ,

при которой  $(T_2^s)^{-1} = [(T_{2li}^s)^{-1} + (T_{2hi}^s)^{-1}] / 2$ , находится для  $U_{ob} = 0,84$  при  $\sim 255$  К, а для  $U_{ob} \leq 0,64$  около 200 К ( $T_{2li}^s$  и  $T_{2hi}^s$  — значения  $T_2^s$  на низко- и высокотемпературном плато зависимости). Таким образом, подвижность адсорбированных звеньев практически не зависит от содержания наполнителя при  $U_{ob} \leq 0,64$  и уменьшается с ростом  $U_{ob}$  при  $U_{ob} > 0,64$ . При  $T_n$  наиболее вероятная частота корреляции движений  $v_c$  определяется по приведенному ниже уравнению и составляет  $\sim 7 \cdot 10^3$  Гц при  $U_{ob} = 0,84$  и  $\sim 8 \cdot 10^3$  Гц при  $U_{ob} \leq 0,64$ .

$$v_c = 1/2\pi T_{2LT},$$

где  $(T_{2LT})^{-2} = (T_{2li})^{-2} - (T_{2hi})^{-2}$ .

Изменение  $T_2^s$  от  $T_{2li}^s$  до  $T_{2hi}^s$  происходит в широком интервале температур — от 280 до 140 К. Принимая во внимание достаточно высокую

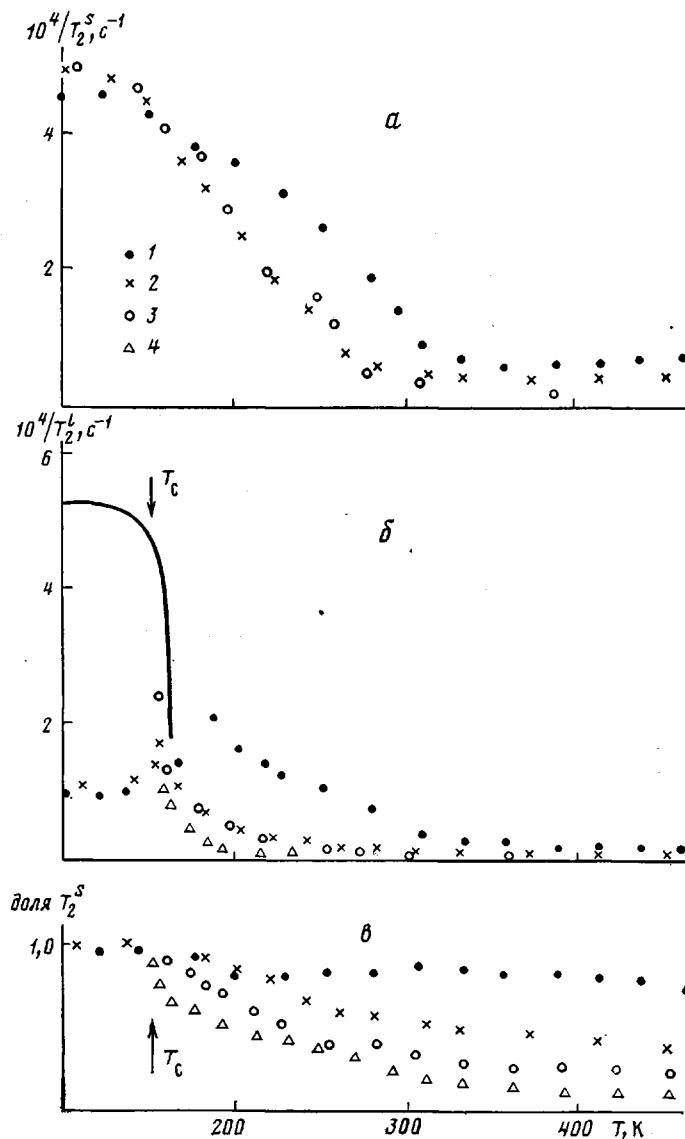


Рис. 1. Температурные зависимости скорости поперечной релаксации, характеризующей адсорбированные (α) и неадсорбированные звенья цепи (β), а также доли малоподвижных звеньев цепи (γ) для ПДМС-1.  $V_{об} = 0.84$  (1); 0.64 (2); 0.51 (3) и 0.40 (4), что составляет 1200, 404, 250, 150 вес. ч. А-300 на 100 вес. ч. ПДМС соответственно

среднюю в диапазоне частот ЯМР энергию активации движений цепи в адсорбционном слое 60–80 кДж/моль (см. ниже), можно предположить, что звенья цепи в адсорбционном слое характеризуются широким набором состояний с разной подвижностью. Это, по-видимому, связано с различной плотностью их упаковки. При  $U_{об}=0.84$   $T_2^s$  изменяется в зависимости от температуры более плавно, чем при  $U_{об}\leq 0.64$ . Следовательно, при объемном содержании наполнителя  $>0.64$  наблюдается уширение спектра частот движений адсорбированных звеньев цепи.

Анализ значений  $T_{2u}^s$  и  $T_{2h}^s$  позволяет высказать предположение о возможном характере движений звеньев цепи в адсорбционном слое при разных температурах. Для спада поперечной намагниченности гауссовой формы  $T_2$  связано со вторым моментом  $M_2$  следующим образом:  $M_2 = 2 \ln 2 T_2^{-2}$ . По значениям  $T_{2u}^s$  были оценены  $M_2$ . Они равны 5,9 и 6,9 Гс<sup>2</sup>

при  $U_{\text{об}}=0,84$  и  $0,64$  соответственно. Теоретический второй момент для изолированного диметилсилоxанового звена при отсутствии его движений вокруг оси полимерной цепи равен  $5,75 \text{ Гс}^2$ , а с учетом окружающих его ближайших групп  $\text{CH}_3$ ,  $6,76 \text{ Гс}^2$  [13]. На основании сопоставления теоретических и экспериментальных значений  $M_2$  можно заключить, что ниже  $140 \text{ К}$  движения адсорбированных звеньев практически отсутствуют, а с увеличением содержания наполнителя плотность упаковки полимерных цепей в адсорбционном слое падает.

Значения  $T_{2\text{ht}}^l$  равны  $\sim 160 \text{ мкс}$  при  $U_{\text{об}}=0,84$  и  $\sim 250-450 \text{ мкс}$  при  $U_{\text{об}} \leq 0,64$ , что на порядок больше, чем для ПДМС в стеклообразном состоянии, но на  $1-2$  порядка меньше, чем у полимера вне адсорбционного слоя. Это дает основание предполагать, что адсорбированные звенья цепи совершают преимущественно торсионные осцилляции вокруг оси полимерной цепи. Молекулярная подвижность полимера адсорбционного слоя зависит от доли неадсорбированных звеньев цепи. При  $U_{\text{об}}=0,84$  величина  $T_{2\text{ht}}^l$  меньше, чем при  $U_{\text{об}} \leq 0,64$ , а  $T_{\text{n}}$  выше. Следовательно, при  $U_{\text{об}} \geq 0,64$  частота и амплитуда движений цепи в адсорбционном слое начинает уменьшаться с увеличением количества наполнителя в композиции.

Перейдем к рассмотрению особенностей движений полимерной цепи вне адсорбционного слоя. Значения  $1/T_2^l$  для нескольких изученных ПДМС-1 приведены на рис. 1, б. Для сопоставления на этом рисунке линией показана температурная зависимость  $1/T_2$  линейного ПДМС. Обращает на себя внимание следующее. При объемном содержании наполнителя  $U_{\text{об}} \leq 0,64$  зависимость  $1/T_2^l$  близка к данным для линейного ПДМС, т. е. для основной части неадсорбированных звеньев цепи частоты быстрых реориентационных движений цепи, которые определяют  $T_{\text{n}}$ , мало отличаются от аналогичных движений в линейном полимере. Однако медленные трансляционные движения цепи, которыми главным образом определяется величина  $T_{2\text{ht}}^l$ , для ПДМС-1 ограничены тем в большей степени, чем выше  $U_{\text{об}}$ . Для ПДМС-1  $T_{2\text{ht}}^l$  постепенно уменьшается с ростом  $U_{\text{об}}$ .

Иной характер носят движения неадсорбированных звеньев цепи в высоконаполненных ПДМС, где их доля невелика. Движения адсорбированных участков цепи и ближайших к ним неадсорбированных звеньев тесно связаны друг с другом. Постепенное вымораживание движений цепи в адсорбционном слое начиная с  $250-300 \text{ К}$  сопровождается ограничением подвижности примыкающих к ним неадсорбированных звеньев. В результате этого доля малоподвижных участков цепи увеличивается (рис. 1, в), а время  $T_2^l$  постепенно уменьшается. Такое плавное изменение  $T_2^l$  свидетельствует о том, что ближайшие к адсорбционному слою звенья цепи, так же, как и звенья цепи в адсорбционном слое, характеризуются широким набором состояний с разной подвижностью. При достижении температуры стеклования ПДМС ( $150 \text{ К}$ ) значительная часть полимерных звеньев теряет свою подвижность. Однако некоторое их количество, тем больше, чем выше содержание наполнителя, сохраняет достаточно высокую подвижность до  $97 \text{ К}$  — самой низкой температуры, при которой проводились измерения. Для композиции с  $U_{\text{об}}=0,84$  это примерно  $1/4$  неадсорбированных звеньев или  $\sim 5\%$  от их общего числа, а при  $U_{\text{об}}=0,64 \sim 1-2\%$ .

Причина такой необычной подвижности части полимерных звеньев, на наш взгляд, связана с дефектами в упаковке полимерных цепей, обусловленными методом получения композиции — введением наполнителя в раствор полимера с последующим удалением растворителя. Следует учесть, что размеры частиц использованного наполнителя ( $50-200 \text{ \AA}$  [14]) существенно больше размеров элементарного звена. После удаления растворителя, по-видимому, возникают микропустоты, в которых находятся небольшие участки полимерной цепи, примыкающие к соседним частицам наполнителя. Если ближайшее окружение отсутствует, то устраняются межцепные ван-дер-ваальсовы и стерические ограничения на подвижность полимерной цепи, которые вносят значительный вклад. Как следствие этого, реориентационные движения отдельных звеньев цепи вокруг ее оси

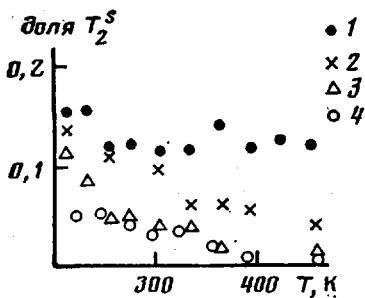


Рис. 2

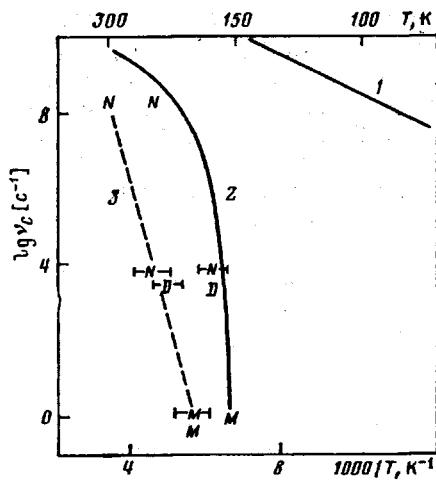


Рис. 4

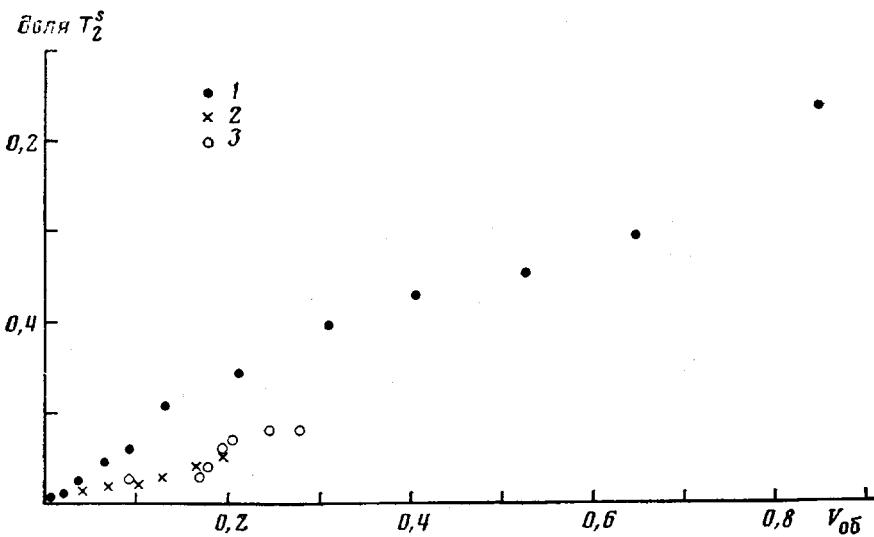


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость доли малоподвижных звеньев цепи от температуры для ПДМС-3 с  $V_{\text{об}}=0,28$  (1); 0,2 (2); 0,09 (3) и ПДМС-2 с  $V_{\text{об}}=0,07$  (4). Содержание А-300 86 (1), 57 (2), 23 (3) и 17 (4) вес. ч. на 100 вес. ч. ПДМС

Рис. 3. Доля малоподвижных звеньев цепи при 283 К при разном объемном содержании наполнителя для ПДМС-1 (1), ПДМС-2 (2) и ПДМС-3 (3)

Рис. 4. Температурные зависимости частот вращения групп  $\text{CH}_3$  вокруг связи  $\text{Si}-\text{C}$  (1), движений звеньев цепи в адсорбционном слое (2) и вне его (3). N – результаты, полученные в настоящей работе методом ЯМР, D – результаты диэлектрических [16] и M – механических [3, 16] релаксационных измерений. Сплошные линии – данные для ненаполненного ПДМС [17]

сохраняются при температурах существенно ниже  $T_c$ . Частоты этих движений превышают  $10^4$  Гц даже при 97 К.

Рассмотрим влияние содержания наполнителя и метода приготовления композиции на долю ПДМС в адсорбционном слое. Для этого были определены температурные зависимости доли компоненты с временем релаксации  $T_2^*$  (рис. 1, в и рис. 2). Постепенное увеличение доли  $T_2^*$ , которое наблюдается ниже 250–300 К, связано с частичным ограничением реориентационных движений наименее подвижных участков цепи, прилегающих непосредственно к адсорбционному слою. Выше указанной температуры доля короткой компоненты почти не зависит от температуры и соответствует доле диметилсилоксановых звеньев в адсорбционном слое.

На рис. 3 показаны зависимости доли полимера в адсорбционном слое для ПДМС-1, ПДМС-2, ПДМС-3 от  $U_{\text{об}}$ . Указанная величина почти линейно увеличивается с ростом  $U_{\text{об}}$ , причем при более равномерном распределении наполнителя (ПДМС-1) она всего в 2–2,5 раза выше, чем для ПДМС-2 и ПДМС-3, в которые наполнитель вводили на вальцах. В последнем случае наблюдается сильная агрегация и агломерация частиц наполнителя [15]. Этот результат позволяет предположить, что практически каждая частица наполнителя вне зависимости от метода введения его в композицию имеет контакт со звеньями полимерной цепи и размеры адсорбционного слоя постоянны. Полученные значения доли адсорбированных звеньев в пределах погрешности определения согласуются с проведенными ранее их оценками [4], а следовательно, и толщина адсорбционного слоя, как было показано ранее [4], близка к 8 Å.

На основании проведенного анализа поперечной релаксации и измерений  $T_1$  [4] можно определить температурные зависимости наиболее вероятных частот молекулярных движений в наполненных ПДМС. Для этого воспользуемся также литературными данными [3, 16]. Совокупность полученных результатов приведена на рис. 4. Здесь же для сравнения сплошными линиями показаны температурные зависимости частот вращения групп  $\text{CH}_3$  вокруг связи Si–C и движений полимерной цепи в ненаполненном ПДМС [17]. Частоты самых низкотемпературных движений — вращения групп  $\text{CH}_3$  — практически не зависят от содержания наполнителя [4]. Обращает на себя внимание то, что наиболее вероятные частоты быстрых реориентационных движений неадсорбированных участков цепи, находящихся на некотором удалении от частиц наполнителя (по-видимому,  $>15$ – $20$  Å), близки к частотам движений цепи в ненаполненном ПДМС. В то же время их медленные трансляционные движения, как было отмечено выше, затруднены.

Движения участков цепи, непосредственно примыкающих к адсорбционному слою (на удалении от него  $<5$ – $10$  Å), тесно связаны с движениями адсорбированных звеньев. При вымораживании движений цепи в адсорбционном слое (ниже 250–300 К) частично ограничивается подвижность некоторых примыкающих к ним звеньев, причем спектр частот и тех и других движений существенно шире, чем для движений участков цепи, находящихся на некотором удалении от частиц наполнителя. Это, скорей всего, связано с различной плотностью упаковки полимерных звеньев в адсорбционном слое и в непосредственной близости от него. Переориентация звеньев цепи в адсорбционном слое сильно затруднена, так что их подвижность сопоставима с подвижностью в сетчатых ПДМС, содержащих между узлами сетки  $\sim 3$  диметилсиликсановых звеньев [18].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. 439 с.
2. Warrick E. L., Pierre O. R., Polmanteer K. E. // Rubber Chem. and Technol. 1979. V. 52. № 3. P. 437.
3. Yim A., Chahal R. S., Pierre L. E. St. // J. Colloid and Interface Sci. 1973. V. 43. № 3. P. 583.
4. Литвинов В. М., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1233.
5. Yim A., Pierre L. E. St. // J. Polymer Sci. B. 1969. V. 7. № 3. P. 237.
6. Язтаров М. Ш., Ионкин В. С., Гизатуллина З. Г. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2306.
7. Липатов Ю. С., Привалко В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 749.
8. Сазыкина О. Н., Закордонец С. М. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 5. С. 1016.
9. Липатов Ю. С., Мойся Е. Г., Семенович Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 125.
10. McBrierty V. I., Douglass D. C. // Macromolec. Revs. 1981. V. 16. P. 295.
11. Еникеева Г. Р., Братунец А. Г., Андреев Н. К., Овчаренко Ф. Д., Зарипов М. Р. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 1. С. 120.
12. Cohen-Addad J. P., Domard M., Boileau S. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4107.
13. Powles J. P., Hartland A., Kail J. A. E. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 161. P. 361.
14. Краус Дж. Усиление эластомеров. М., 1968. С. 344.
15. Galanti A. V., Sperling L. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 14. № 11. P. 2785.

16. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Мартиросов В. А., Квачев Ю. П.,  
Голубков Г. Е., Гриценко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2115.  
17. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985.  
Т. 27. № 12. С. 2482.  
18. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977.  
Т. 19. № 9. С. 2031.

Институт синтетических  
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
20.XI.1985

## MOLECULAR MOTIONS IN FILLED POLYDIMETHYLSILOXANES

Litvinov V. M., Zhdanov A. A.

### Summary

Molecular motions in filled PDMS have been studied. The frequencies of the most low-temperature motions (rotation of CH<sub>3</sub> groups around the Si-C bond) practically do not depend on the filler content. The motions of chain units in the adsorptioinal layer of the 8 Å thickness are strongly hindered. The motions of chain fragments close to the adsorptioinal layer are also slightly limited. In high-filled PDMS some part of nonadsorbed units has very high mobility below  $T_g$  related evidently with defects in packing of some chain fragments. The frequencies of fast reorientation motions of nonadsorbed units apart from the filler particles are close to motion frequencies in unfilled PDMS, but their slow translational motions are hindered.