

УДК 541.64:547.1'128

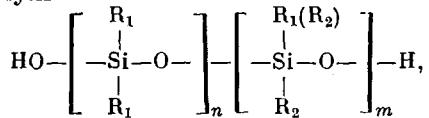
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ  
НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Старцев О. В., Абелиов Я. А., Кириллов В. Н.,  
Вапирос Ю. М., Донской А. А., Будакова Ф. Г.

Методами динамического механического анализа, линейной дилатометрии, калориметрии и УФ-спектроскопии в интервале температур 77–300 К исследованы свойства вулканизатов ПДМС и его сополимеров с дифенил- и метилфенилсилоксаном при различном соотношении компонентов. Обнаружены и проанализированы новые области низкотемпературной релаксации. Установлено, что влияние дифенилсилоксансовых групп на макроскопические свойства вулканизатов подобно влиянию удвоенного мольного содержания метилфенилсилоксана.

В последние годы усилился интерес исследователей к системам на основе ПДМС. Известно, что широко применяющийся в промышленности ПДМС обладает рядом ценных качеств: не вступает в реакции присоединения, стоек к окислению, имеет хорошие эластические свойства в широком интервале температур, высокую термостойкость и низкую температуру стеклования  $T_c$  [1]. Однако вследствие высокой подвижности полимерных цепей и регулярности строения ПДМС легко кристаллизуется, что существенно ухудшает работоспособность изделий из материалов на его основе при низких температурах [2]. Замена одного или нескольких метильных радикалов у атома кремния нарушает симметрию цепи и позволяет получить некристаллизующийся полимер.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей изменения физических свойств вулканизатов низкомолекулярных линейных полисилоксанов общей формулы



где  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$  при варьировании  $n$  и  $m$  в широких пределах. Представляло интерес также проанализировать характер молекулярной подвижности при изменении температуры от 77 до 300 К и установить корреляционные соотношения между различными физическими характеристиками.

Исследовали вулканизаты на основе ПДМС типа СКТН марки А с  $M=(3-4)\cdot 10^4$ , ранее изученные в работе [3], а также статистические сополимеры диметилсилоксана (ДМС) с метилфенилсилоксаном (МФС) и ДМС с дифенилсилоксаном (ДФС) при соотношении компонентов соответственно 92:8, 90:10, 75:25, 50:50, 0:100 и 93:7, 90:10, 87:13, 85:15, 81:19, 80:20, 75:25 и 69:31. Вулканизацию полимеров осуществляли при комнатной температуре с использованием в качестве вулканизующей системы смеси оловоорганического соединения и алкилсилана.

С помощью обратного крутильного маятника [4] на частоте  $\sim 1$  Гц измеряли динамический модуль сдвига  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и рассчитывали скорость звука при сдвиговых деформациях  $c_t = \sqrt{G'/\rho}$ , где  $\rho$  — плотность полимера, определяемая методом гидростатического взвешивания при 293 К с точностью  $2\cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Погрешности измерения  $G'$ ,  $\tan \delta$  и  $c_t$  в стеклообразном состоянии вулканизатов не превышали 3% и увеличивались до 5–8% при переходе в высокоэластическое состояние.

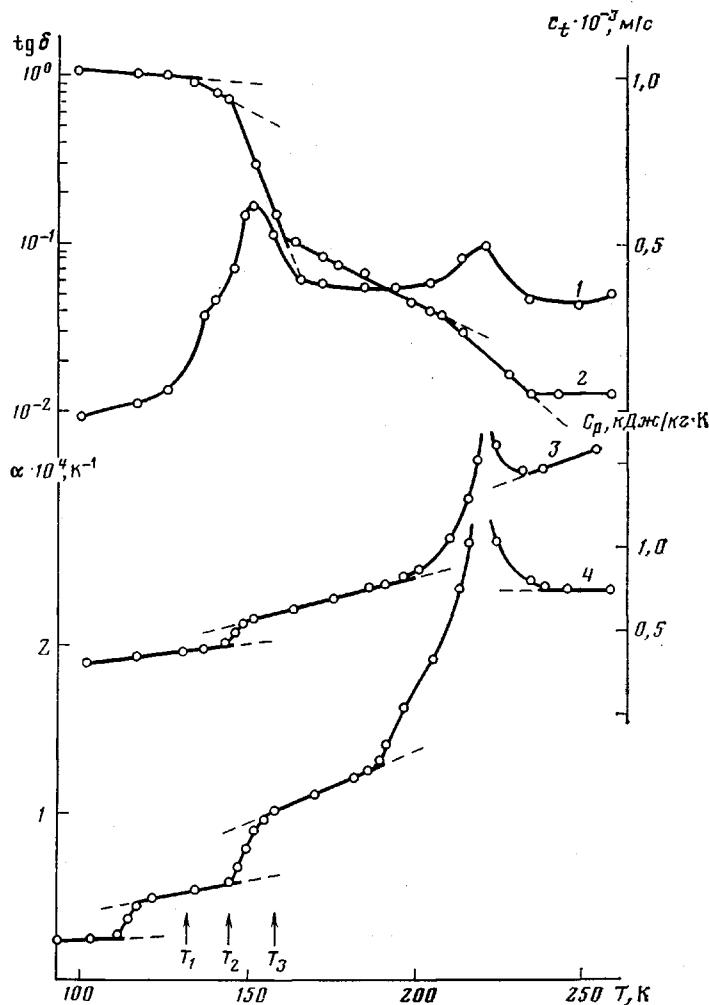


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (1),  $c_t$  (2),  $\alpha$  (3) и  $C_p$  ПДМС (4)

Термический коэффициент линейного расширения  $\alpha$  определяли двумя способами: на кварцевом индикаторном вертикальном дилатометре марки DL-1500L фирмы «Ulwac Rico» (Япония) и на горизонтальном линейном дилатометре [5], в основе которого заложен принцип бесконтактного определения изменения длины образца оптическим методом в проходящем пучке света. Необходимость использования двух различных методик заключалась в том, что автоматический индикаторный дилатометр, имеющий высокую разрешающую способность при измерении  $\alpha$  при  $T < T_c$ , оказывается неудовлетворительным для исследования данных систем в области высокоэластического состояния из-за невоспроизводимости, возникающей при действии на образец даже незначительных ( $\sim 200$  мг) механических нагрузок [6, 7]. Системы автоматического регулирования позволили проводить эксперименты на обеих установках по заданной программе при скорости охлаждения и нагревания 3 град/мин. Блок автоматического дифференцирования прибора DL-1500L обеспечивал запись на диаграммной ленте характеристики, пропорциональной величине  $\alpha$ , что позволило увеличить разрешающую способность методики до  $2 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>. Погрешность измерения термического коэффициента линейного расширения на оптическом дилатометре не превышала 5%.

Удельная теплоемкость  $C_p$  определяли на образцовой установке типа УНТО, представляющей собой автоматический высокоточный адиабатический калориметр, работающий в режиме ступенчатого изменения температуры и обеспечивающий погрешность измерения величины  $C_p$  не более 0,8%.

Изменение оптических свойств вулканизатов контролировали по УФ-спектрам, записанным на спектрофотометре «Specord UV-VIS», в диапазоне 220–780 нм при толщине образцов 1 мм.

Характеристические температуры релаксационных процессов, соответствующих различным типам молекулярного движения, определяли по изломам на температурных зависимостях  $c_t$  [4], по точкам пересечения касательных на температурных кривых изменения размеров образца в процессе нагревания (охлаждения) [5].

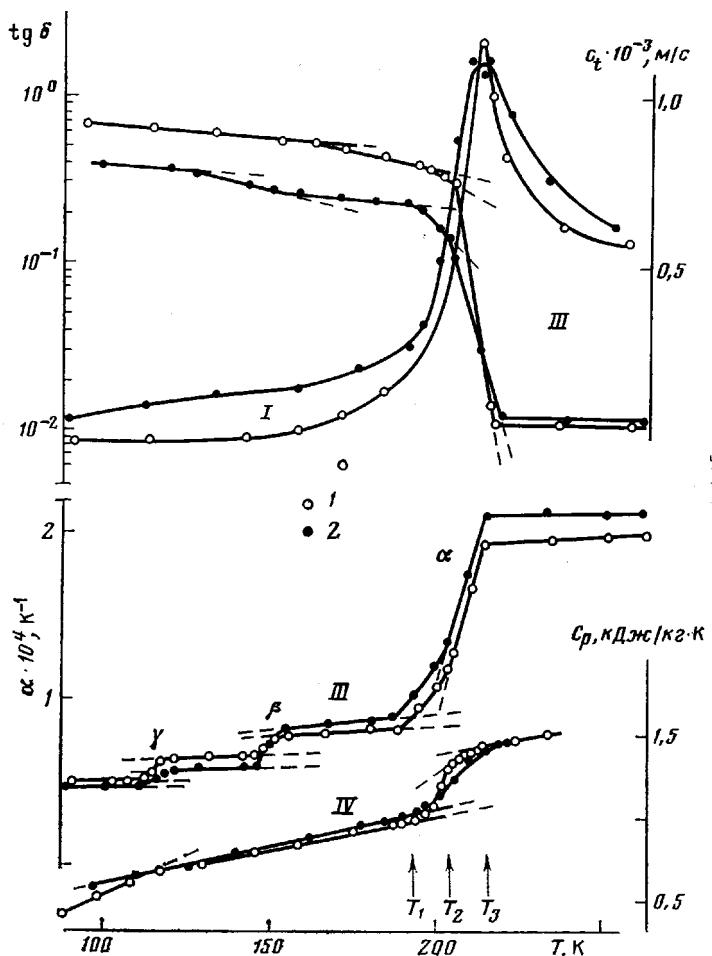


Рис. 2. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (I),  $C_t$  (II),  $\alpha$  (III) и  $C_p$  (IV) вулканизатов с содержанием 50 мол.% МФС (1) и 25 мол.% ДФС (2)

а также из зависимостей  $\alpha=f(T)$  и  $C_p=f(T)$ . Значения температур переходов для серии параллельных образцов при этом воспроизводились с точностью  $\pm 1$  К.

На рис. 1 представлены результаты измерений динамических механических и теплофизических характеристик ПДМС в широком интервале температур. Анализ полученных зависимостей позволил обнаружить ряд характерных областей, связанных с релаксационными процессами и фазовыми превращениями (плавлением). Основные закономерности совпадают с ранее проведенными исследованиями [1, 3, 8–12]. В то же время комплексные исследования, проведенные с привлечением различных физических методов, выявили некоторые ранее не обнаруженные особенности поведения ПДМС при низких температурах.

Поскольку ПДМС является хорошо кристаллизующимся полимером и кристаллизация вулканизата развивается настолько быстро, что уже при предварительном охлаждении образцов в термокриокамерах установок степень кристалличности достигает высоких значений (до 60%) [12], то наиболее ярко на полученных температурных зависимостях проявляется область плавления кристаллитов. Так как кристаллизация образцов ПДМС протекала в условиях, далеких от равновесных, то возникающая вследствие этого полидисперсность кристаллической фазы была причиной существования интервала плавления. Температура окончания плавления, определенная различными методами, постоянна и не зависит от условий кристаллизации (235 К). Практически неизменно и положение пика плавления на температурных зависимостях  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  (220 К). В то же время начало фазового перехода, по данным рис. 1, изменяется от 187 К по зави-

симости  $\alpha=f(T)$  до 207 К по графику  $c_t=f(T)$ , по-видимому, вследствие различной морфологии кристаллитов, зависящей от неодинаковых условий охлаждения образцов различной формы [1, 3, 12]. Плавление кристаллической фазы ПДМС на графике  $\alpha=f(T)$  проявляется в виде суперпозиции двух максимумов, один из которых (менее интенсивный) предшествует основному и, вероятно, отражает существование дефектных кристаллитов [13].

Релаксационный процесс, обусловленный «размораживанием» сегментальной подвижности макроцепей ПДМС в аморфной прослойке и характеризующий область расстекловывания, отчетливо фиксируется на всех полученных зависимостях (рис. 1). Основному переходу ( $T_2$ ), определяющему  $T_c$ , на графике  $c_t=f(T)$  предшествует дополнительный более низкотемпературный переход  $T_1$ , обычно проявляющийся в аморфных полимерах или аморфной прослойке частично кристаллических полимеров [4, 14, 15]. Температуры начала  $T_2$  и окончания  $T_3$  процесса расстекловывания, определенные разными методами, совпадают с точностью до  $\pm 1$  К и составляют соответственно 147 и 158 К, что согласуется с литературными данными [1, 3, 8–10].

Проведенные дилатометрические исследования позволили впервые обнаружить область низкотемпературной  $\gamma$ -релаксации в интервале 112–118 К, которая, как будет показано ниже, связана с «размораживанием» вращения боковых метильных радикалов.

Введение модифицирующих звеньев в состав ПДМС существенно меняет физические свойства и вид температурных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $c_t$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$ . Для всех исследованных сополимеров не обнаружено изменения изученных характеристик в области плавления кристаллитов, что подтверждает известный факт затормаживания кристаллизационных процессов при введении модифицирующих добавок в ПДМС [1–3, 12]. На рис. 2 представлены температурные зависимости характеристик вулканизатов с содержанием 25 мол. % ДФС и 50 мол. % МФС. Характер изменения  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $c_t$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  типичен для линейных аморфных полимеров. Анализ полученных закономерностей позволил установить наличие спектра релаксационных процессов, по-разному проявляющихся на кривых рис. 2. Кроме основного  $\alpha$ -релаксационного процесса (расстекловывание) и обнаруженной в ПДМС  $\gamma$ -релаксации впервые зафиксирована еще одна релаксационная область ( $\beta$ ) вблизи 150 К.

Наиболее отчетливо эффекты «размораживания» мелкомасштабных низкотемпературных типов молекулярного движения проявляются на зависимости  $\alpha=f(T)$  в виде скачкообразного возрастания коэффициента  $\alpha$  по мере увеличения температуры. Для отдельных сополимеров удается обнаружить проявление этих молекулярных движений и на зависимостях  $c_t=f(T)$  (в виде ступенчатого изменения температурного коэффициента скорости звука),  $\operatorname{tg} \delta=f(T)$  (в виде слабо выраженного размытого максимума) и  $C_p=f(T)$  (в виде скачкообразного изменения  $dC_p/dT$ ) (рис. 2). Ширина  $\beta$ - и  $\gamma$ -релаксационных областей изменяется от 6 до 12 К и зависит от состава сополимера.

В отличие от ПДМС для всех изученных сополимеров двустадийный характер  $\alpha$ -перехода надежно фиксируется не только динамическим механическим, но и дилатометрическим методом. Кроме того, для некоторых систем эта мультиплетность впервые зарегистрирована и калориметрическим методом (по резкому излому на графике  $C_p=f(T)$  в области расстекловывания). Характеристические температуры  $T_1$ – $T_3$ , определенные из температурных зависимостей  $c_t$ ,  $\alpha$  и  $C_p$ , совпадают с точностью до  $\pm 1$  К. Не вдаваясь в подробное обсуждение механизма мультиплетности  $\alpha$ -релаксации (что будет сделано в отдельной статье) и основываясь на данных предыдущих исследований [4, 14, 15], дублетность процесса расстекловывания можно объяснить двумя уровнями надмолекулярной организации аморфных полимеров [14, 15] (существование двух типов кинетических элементов, отличающихся энергиями активации движения).

В исследованных вулканизатах  $\gamma$ -релаксация обусловлена «размораживанием» подвижности метильных групп. Доказательством этому служит

снижение интенсивности перехода (например, скачка  $\Delta\alpha$ , на рис. 3) при увеличении содержания фенильных радикалов и его полное исчезновение при экстраполяции представленной на этом рисунке линейной зависимости  $\Delta\alpha_r=f(w)$  ( $w$  — содержание фенильных радикалов в сополимере) до  $w=100$  мол. %, что соответствует полному замещению групп  $\text{CH}_3$  на  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Дополнительным подтверждением является постоянство температуры начала  $\gamma$ -перехода при изменении  $w$ .

Не зависит от величины  $w$  и температура начала  $\beta$ -перехода. По нашему предположению,  $\beta$ -релаксация в исследованных эластомерах вызвана мелкомасштабной подвижностью фрагментов основной цепи по механизму, изложенному в работе [17]. Установленное снижение интенсивности  $\beta$ -перехода при увеличении содержания массивных фенильных заместителей (рис. 3) обусловлено увеличением эффективности межмолекулярного взаимодействия, затрудняющего эту подвижность. Однако окончательные выводы о природе  $\beta$ -релаксации можно сделать после дополнительных исследований, учитывая, что при малых  $w$  на достаточно слабый  $\beta$ -переход накладывается интенсивный  $\alpha$ -релаксационный процесс.

На рис. 4 представлены зависимости некоторых физических характеристик от содержания фенильных радикалов в сополимере. Установлено, что характер зависимостей определяется только содержанием  $\text{C}_6\text{H}_5$ -групп и не зависит от типа заместителей. Действительно, на рис. 3 и 4 экспериментальные точки укладываются на обобщенные кривые при содержании ДФС, равном удвоенному мольному содержанию МФС ( $[\text{ДФС}]=2[\text{МФС}]$ ).

Экспериментально полученные значения плотности с погрешностью не более 3% совпадают с рассчитанными по формуле

$$\rho = \frac{\mu_1 w_1 + \mu_2 (1-w_1)}{V_1 w_1 + V_2 (1-w_1)}, \quad (1)$$

в которой  $\mu_1=74$  г/моль и  $V_1=76$  см<sup>3</sup>/моль — ММ и мольный объем для ДМС;  $\mu_2=136$  г/моль и  $V_2=116$  см<sup>3</sup>/моль для МФС или  $\mu_2=198$  г/моль и  $V_2=154$  см<sup>3</sup>/моль для ДФС [2].

Для всех исследованных в работе сополимеров сопоставлены полученные экспериментальные значения  $\alpha$  и  $T_c$  с модифицированным соотношением Симхи — Бойера [18]

$$3\Delta\alpha_a T_c - 10^{-4} T_c \approx 0,07, \quad (2)$$

где  $\Delta\alpha_a$  — скачок термического коэффициента линейного расширения в области  $\alpha$ -релаксации (рис. 3, 4). При введении малых количеств фенильных групп соотношение (2) выполняется с точностью до 2%, однако по мере возрастания  $w$  до 31 мол. % ДФС или 100 мол. % МФС различие достигает 12–15%.

Попытки описания экспериментальной зависимости  $T_c$  от  $w$  (рис. 4) по известным соотношениям Фокса, Гордона-Тейлора и др. [19] показали, что наряду с сохранением общего характера зависимости  $T_c=f(w)$  наблюдается существенное отклонение измеренных значений  $T_c$  от рассчитанных теоретически. Этот вопрос нами будет проанализирован в отдельной работе.

Формулы (1), (2) и соотношения для расчета  $T_c$  [19] основаны на теориях свободного объема и не учитывают изменения эффективности межмолекулярного взаимодействия в сополимере. Отсюда следует, что в исследованных кремнийорганических системах заметный вклад в изменение физических свойств вносит межмолекулярное взаимодействие.

Как было указано выше, влияние ДФС-групп на макроскопические свойства эластомеров аналогично воздействию удвоенного количества МФС-групп. Однако в ряде случаев (рис. 2) наблюдаются различия в абсолютных значениях измеренных характеристик, лежащие за пределами погрешности их измерения. Для выяснения причин подобных отклонений были проанализированы УФ-спектры пропускания. На рис. 5 показаны результаты обработки спектров пропускания, подчиняющихся закону Ламберта — Бугера, для ПДМС и сополимеров с 25 мол. % ДФС и 50 мол. % МФС в образцах толщиной 1 мм. По мере увеличения содержания фениль-

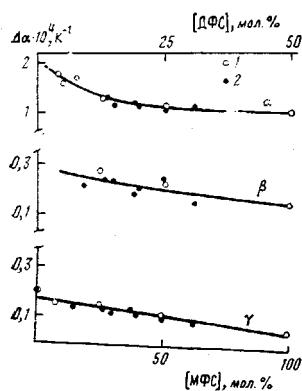


Рис. 3

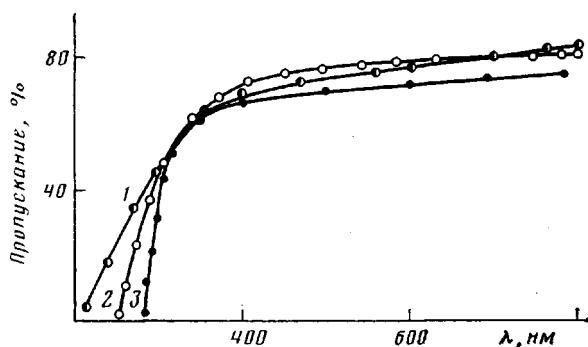


Рис. 5

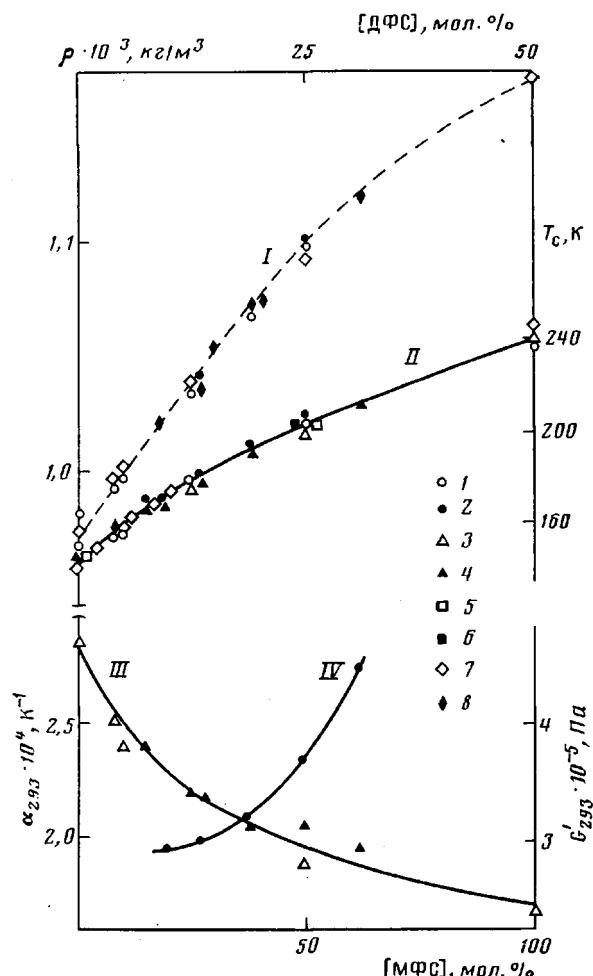


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости скачков  $\Delta\alpha$  в областях  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -релаксации от содержания МФС (1) и ДФС (2)

Рис. 4. Зависимости  $\rho$  (I),  $T_c$  (II),  $\alpha_{293}$  (III) и  $G'_{293}$  (IV) от содержания МФС (1, 3, 5, 7) и ДФС (2, 4, 6, 8): 1, 2 — динамический механический метод; 3, 4 — дилатометрия; 5, 6 — калориметрия; 7, 8 — данные работ [1, 2, 16]; штриховая линия — расчет по уравнению (1)

Рис. 5. Характер изменения пропускания образцов ПДМС (1) и вулканизатов с содержанием 50 мол.% МФС (2) и 25 мол.% ДФС (3) в зависимости от длины волны

ных групп граница светопропускания смещается в длинноволновую область, но это смещение не тождественно при  $[ДФС]=2[МФС]$ . Различие оптических свойств эластомеров при одинаковом содержании фенильных радикалов, но при симметричном в ДМС и асимметричном в МФС их расположении является доказательством неодинакового вклада групп  $[ДФС]$  и  $2[МФС]$  в молекулярное взаимодействие.

Проведенные исследования дают возможность получить ряд полезных для практики корреляционных соотношений между различными физическими характеристиками данных систем. Так, например, установлено, что  $\alpha_{293}G'_{293}=73\pm 5$  Па·К<sup>-1</sup> (рис. 4). Подобным образом нетрудно установить зависимости  $\alpha=f(\rho)$ ,  $T_c=f(\rho)$ ,  $G'=f(\rho)$  и др.

Обнаруженные в работе закономерности, по-видимому, общие для сополимеров подобного химического строения.

Авторы выражают благодарность В. Д. Лобкову и Т. В. Курловой за предоставление образцов для исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физические свойства эластомеров/Под ред. Марея А. М. Л., 1975. 136 с.
2. Лобков В. Д., Новикова Г. Е., Колокольцева И. Г., Новинская Л. А. // Каучук и резина. 1980. № 12. С. 5.
3. Абелиов Я. А., Никольский В. Г., Кириллов В. Н., Алексеев Б. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2304.
4. Старцев О. В. Дис.... канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ им. Н. К. Крупской, 1975, 25 с.
5. Кириллов В. Н., Аблекова З. П., Гудкова Г. К., Абелиов Я. А. // Завод. лаб. 1978. № 12. С. 1505.
6. Кан К. Н., Николаевич А. Ф., Мийлен Э. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 445.
7. Пономарева Т. И., Парамонов Ю. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 205.
8. Мартirosов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 896.
9. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Мартirosов В. А., Квачев Ю. П., Голубков Г. Е., Грищенко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2115.
10. Sengupta C. R. // Polymer. 1982. V. 23. № 9. P. 1394.
11. Воищев В. С., Валецкий П. М., Матвеев Н. Н., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 3. С. 647.
12. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М., 1973. 240 с.
13. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. 573.
14. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.
15. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Михайлов А. К. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1140.
16. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
17. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М., 1968. 384 с.
18. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. B. 1973. V. 7. № 2. P. 487.
19. Иллера К. Х. // Химия и технология полимеров. 1967. № 5. С. 98.

Поступила в редакцию  
10.XI.1985

#### EFFECT OF PHENYL-CONTAINING SUBSTITUENTS ON PHYSICAL PROPERTIES OF ORGANOSILICON ELASTOMERS AT LOW TEMPERATURES

Startsev O. V., Abeliov Ya. A., Kirillov V. N., Vapirov Yu. M., Donskoi A. A., Budakova F. G.

#### Summary

Properties of vulcanizates of PDMS and its copolymers with diphenyl- and methylphenylsiloxane having various components ratios have been studied by dynamic mechanical analysis, linear dilatometry, calorimetry and UV-spectroscopy methods in the 77-300 K range. The new regions of low-temperature relaxation were discovered and analysed. The equivalence of diphenylsiloxane groups effect on macroscopic properties of vulcanizates to the effect of double molar content of methylphenylsiloxane was shown.